

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»**

Поп М.М., Біланич В.С.

Фізика та технології наноструктур

Навчальний посібник

для студентів вищих навчальних закладів
III - IV рівнів акредитації
Спеціальність: 105-прикладна фізика і наноматеріали

Ужгород
2024

Поп М.М., Біланич В.С. Фізика та технології наноструктур: навчальний посібник. Ужгород: ДВНЗ «УжНУ», 2024. 104 с.

У навчальному посібнику приведені матеріали присвячені нанотехнологіям та наноструктурам. Розглянуто історію відкриття та розвитку у сфері наноматеріалів, особливості їх отримання та дослідження, властивості та галузі застосування.

Навчальний посібник призначені для студентів фізичного факультету ДВНЗ «УжНУ», які проходять навчання зі спеціальності 105-прикладна фізика і наноматеріали, та мають сприяти покращенню організації навчального процесу, забезпеченню умов оптимального оволодіння навчальною дисципліною, фаховій підготовці студентів, організації самостійної роботи та якісному засвоєнню матеріалу.

Рецензенти:

Гуранич П. П. – зав.кафедри, кандидат фіз.-мат наук, доцент, ДВНЗ "УжНУ".
Грабар О. О. – доктор фіз.-мат. наук, професор, ДВНЗ "УжНУ".

Рекомендовано до друку на засіданні кафедри прикладної фізики
Ужгородського національного університету
Протокол № 8 від 16.01.2024 р

Рекомендовано до друку методичною радою фізичного факультету
Ужгородського національного університету
Протокол № __ від __ _____ 2024 р

© Поп М.М., Біланич В.С. 2024 р.

© ДВНЗ "Ужгородський національний університет", 2024 р.

ЗМІСТ

ВСТУП	4
1. ІСТОРІЯ РОЗВИТКУ	5
2. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОТЕХНОЛОГІЙ ТА НАНОМАТЕРІАЛІВ	9
3. НАНОМАТЕРІАЛИ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ	13
4. РОЗМІРНІСТЬ У ФІЗИЦІ НАНОСТРУКТУР	16
4.1. 1D, 2D, 0D наноматеріали	16
4.2. Одномірні наноматеріали	17
4.3. Нульмірні наноматеріали	18
5. НАНОКЛАСТЕР	21
6. ФУЛЕРЕНИ, ВЛАСТИВОСТІ ФУЛЕРЕНІВ, ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ ТА МЕТОДИ ОТРИМАННЯ	30
6.1. Фулерени	30
6.2. Методи отримання фулеренів	33
6.3. Застосування фулеренів	33
7. НАНОТРУБКИ, ВЛАСТИВОСТІ, ЗАСТОСУВАННЯ ТА МЕТОДИ ОТРИМАННЯ	36
7.1. Нанотрубки	36
7.2. Методи одержання і модифікації вуглецевих нанотрубок	39
7.3. Очищення та розділення нанотрубок	44
7.4. Методи виробництва наноструктур	48
7.5. Нанолітографія	53
8. ОГЛЯД МЕТОДІВ АНАЛІЗУ НАНОСТРУКТУР ТА НАНОМАТЕРІАЛІВ	68
8.1. Класифікація електронних та іонних методів аналізу	69
8.2. Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія	71
8.3. Електронна Оже-спектроскопія	72
8.4. Вторинна іонна мас-спектроскопія	75
8.5. Дифракція низькоенергетичних електронів	78
9. ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ	80
9.1. Електронний мікроскоп, що просвічує	80
9.2. Растровий електронний мікроскоп	82
10. СКАНУЮЧА ЗОНДОВА МІКРОСКОПІЯ	84
10.1. Скануючий тунельний мікроскоп	84
10.2. Атомно-силовий мікроскоп	86
10.3. Магніто-силовий мікроскоп	89
10.4. Електросиловий мікроскоп	90
10.5. Скануюча оптична мікроскопія ближнього поля	90
11. НАНОЛІТОГРАФІЯ	93
11.1. Історія та поняття літографії	93
11.2. Оптична нанолітографія (фотолітографія)	97
11.3. Стадії процесу фотолітографії	99
ЛІТЕРАТУРА	102

Вступ

З часів Демокрита людство при осмисленні природи використовує різні просторові масштаби. Найвживаними є макро- мікромасштабі. За часів Стародавньої Греції цією парою були «Всесвіт – людина», Демокрит, власне, і ввів другу пару «людина – атом».

Подальший прогрес науки ввів в обіг проміжні масштаби: в Середні віки зрозуміли, що людина (і інші живі об'єкти) складається з органів, далі стало відомо, що органи складаються з тканин, тканини - з клітин, і т.д.

Молекулярний масштаб виявився порівняний за розмірами з атомарним: атоми зі слабо зв'язаним зовнішнім електроном (лужних металів: натрію, калію) мають той же характерний розмір, що і найпростіші молекули, наприклад, водню.

Довгий час процес природнього осмислення неживої природи (це, в першу чергу, предмет фізики як науки) тривав в рамках цих двох масштабів: у мікромасштабі вивчалися атоми і молекули, в макромасштабі – тіла.

Оскільки характерний розмір атомів і молекул становить 1 А (Ангстрем) = 10^{-8} см = 10^{-10} м, то ніякої «нанофізики», тобто фізики, коли тіла, які беруть участь в фізичних процесах, мають розмір 1 нм (нанометр, 1 нм = 10 А = 10^{-7} см = 10^{-9} м) і більше, і не було потрібно.

Тільки в другій половині 20-го століття стало ясно, що, наприклад, у фізиці цими двома масштабами не обійтися. У тій же аеродинаміці виявилось, що газ може складатися (хоча б певний час за певних умов) не тільки з окремих молекул, але в ньому можуть також знаходитися групи «злипаних» молекул, які називають молекулярними кластерами, і в які може входити до 15% усієї маси речовини газу. Число молекул в одному кластері може сильно варіюватися від одиниць до мільйона, але більшість кластерів мають розмір 1 – 10 нм. Наявність кластерів сильно змінює такі характеристики газу як в'язкість, теплопровідність, і т.д. при вищевказаних умовах.

Таким чином, сучасна фізика вимагає розвитку не тільки мікро- і макромасштабних, але і мезомасштабних уявлень. Ця мезомасштабна фізика і може бути названа нанофізикою - в основному через розміри досліджуваних нею взаємодіючих об'єктів. Власне, приклади такої нанофізики відомі вже досить давно: це і фізика ферромагнетиків, і вищезгадана кластерна газодинаміка, і інші. До кінця 20-го століття кількість подібних об'єктів для фізичного аналізу різко збільшилася.

Дещо в стороні стоять живі наноструктури, в першу чергу, великі молекули, такі, як молекула хлорофілу. Такі живі об'єкти за своєю структурою є природними наномашинами, тобто машинами, що мають розміри порядку декількох (або декількох десятків) нм. Деякі найбільш характерні з них будуть проаналізовані в цьому курсі.

1. ІСТОРІЯ РОЗВИТКУ

Розвиток нанотехнологій починається із 1931 року, коли німецькі фізики Макс Кнолл і Ернст Руска створили електронний мікроскоп, який уперше дозволив досліджувати нанооб'єкти (рис.1.1).

Пізніше в 1959 році американський фізик Річард Фейнман (рис.1.2) (нобелівський лауреат із фізики, 1965 р.) уперше опублікував працю, в якій оцінювалися перспективи мініатюризації під назвою «Там внизу - море місця».



Рис. 1.1. Макс Кнолл і Ернст Руска

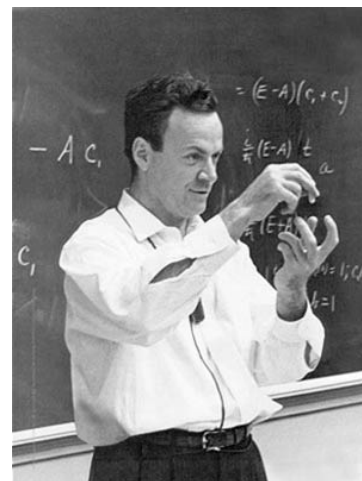


Рис.1.2. Річард Фейнман

Він заявив: *«Поки ми вимушені користуватися атомарними структурами, які пропонує нам природа... Але в принципі фізик міг би синтезувати будь-яку речовину за заданою хімічною формулою»*. Тоді його слова здавалися фантастикою, оскільки не існувало технологій, що дозволили б оперувати окремими атомами на атомарному ж рівні (мається на увазі можливість пізнати окремий атом, узяти його і поставити на інше місце). Фейнман призначив нагороду \$1000 тому, хто вперше зможе помістити текст сторінки з книги на шпильковій голівці, з метою стимулювання інтересу до цієї сфери (ця подія сталася в 1964 р.).

У 1974 році японський фізик Норіо Танігучі (рис.1.3) ввів термін «нанотехнологія», запропонувавши описувати механізми розміром, меншим одного мікрона.

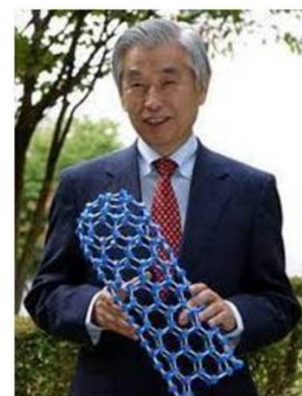


Рис. 1.3. Норіо Танігучі

Німецькими фізиками Гердом Біннігом і Генріхом Рорером (рис.1.4) був створений сканувальний тунельний мікроскоп (СТМ), що дозволив маніпулювати речовиною на атомарному рівні (1981 р.), пізніше вони отримали Нобелівську премію. Сканувальний атомно-силовий (АСМ) мікроскоп розширив типи досліджуваних матеріалів (1986 р.).



Рис. 1.4. Герд Бінніг і Генріх Рорер розробники СТМ

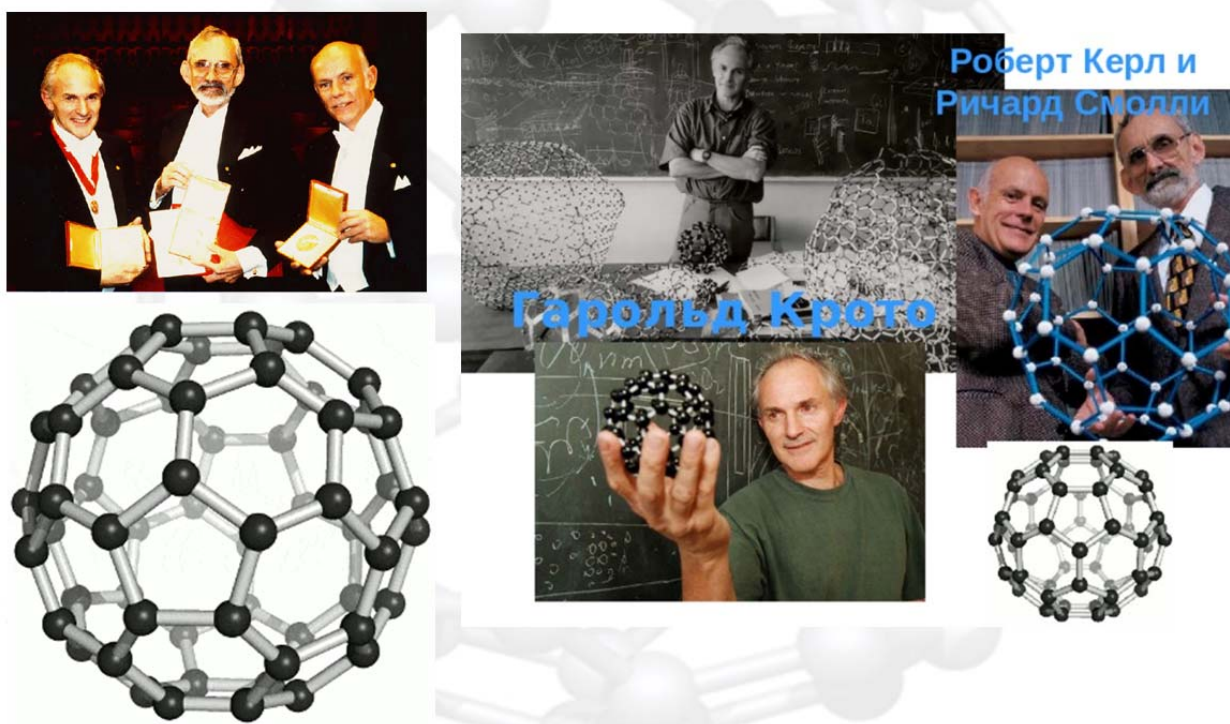


Рис. 1.5. Роберт Керл, Харольд Крото, Річард Смоллі

У 1985 році Роберт Керл, Харольд Крото, Річард Смоллі відкрили новий клас сполук – фулерени (Нобелівська премія, 1996 рік).

У 1988 році незалежно один від одного французький та німецький вчені Альбер Ферт і Петер Грюнберг відкрили ефект гігантського магнітоопору (ГМО) (у 2007 р. присуджено Нобелівську премію з фізики) (рис. 1.6), після чого магнітні наноплівки і нанодроти почали використовуватися для створення пристроїв магнітного запису. Відкриття ГМО стало основою для розвитку спінтроники. З 1997 року компанія ІВМ у промислових масштабах почала виготовляти спінтронні прилади - голівки для зчитування магнітної інформації на основі ГМО розмірами 10-100 нм.



Рис. 1.6. Альбер Ферт і Петер Грюнбер

1991 рік ознаменувався відкриттям вуглецевих нанотрубок японським дослідником Суміо Іїджімою.

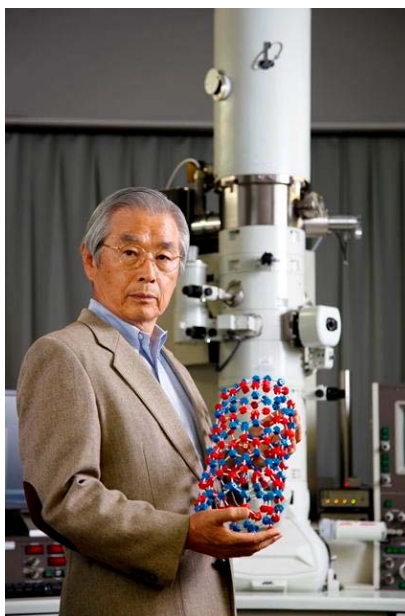


Рис. 1.7. Суміо Іїджіма

У 1998 році було вперше створено транзистор на основі нанотрубок Сізом Деккером (голландський фізик) (рис. 1.8). А у 2004 році він з'єднав вуглецеву нанотрубку із ДНК, уперше отримавши єдиний наномеханізм, відкривши дорогу розвитку біонанотехнологіям.



Рис. 1.8. Сіз Деккер

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

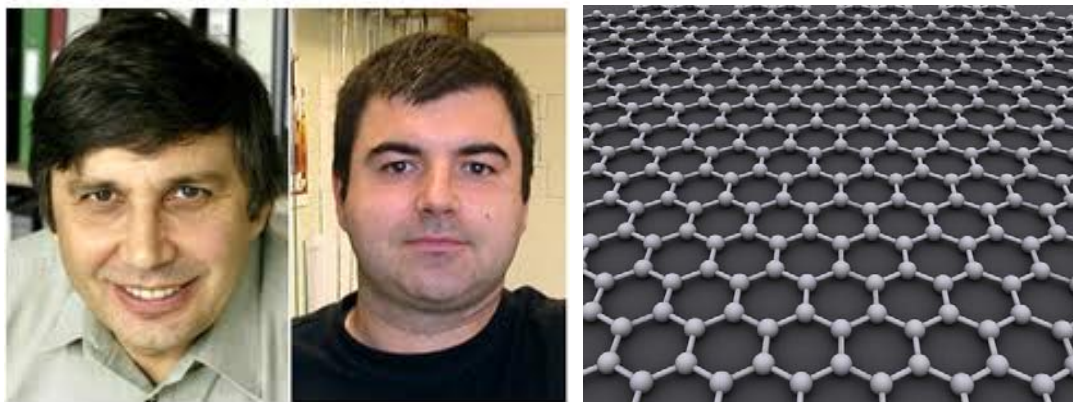


Рис. 1.9. А. К. Гейм та К. С. Новосьолов

2. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОТЕХНОЛОГІЙ ТА НАНОМАТЕРІАЛІВ

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

1 нанометр (нм) – 10^{-9} метра.

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

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

Завдання НТ:

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

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

Наноматеріали (НМ) – це дисперсні або масивні матеріали (структурні елементи – зерна, кристаліти, блоки, кластери), геометричні розміри яких хоча б в одному вимірі не перевищують 100 нм і такі, що мають якісно нові властивості, функціональні й експлуатаційні характеристики, які проявляються внаслідок наномасштабних розмірів.

Об'єкти із розмірами в межах 1 – 100 нм прийнято вважати нанооб'єктами, але такі обмеження є досить умовними. При цьому дані розміри можуть стосуватися як усього зразка (нанооб'єктом є весь зразок), так і його структурних елементів (нанооб'єктом є його структура). Геометричні розміри деяких речовин наведені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1. Характерні масштаби різних об'єктів.

товщина людської волосини	80'000 нм
червоні тільця в крові	7'000 нм
довжина хвилі зеленого кольору	550 нм
вірус	150 нм
товщина молекули ДНК	2 нм
атом водню	0.1 нм

Просторова шкала, якою цікавиться нанофізика і нанотехнологія, і об'єкти в якій називаються наноструктурами, простягається від приблизно 500 нм до розмірів великих молекул (типу ДНК, приблизно від 2 нм). Ця шкала є виділеною, оскільки на цих довжинах речовини зазвичай мають властивості, які сильно відрізняються від властивостей цих же речовин при великих розмірах. За ці зміни властивостей відповідальні в основному два фактора:

- *Велике відношення площі до об'єму*

Наприклад: для частки розміру 30 нм на поверхні знаходяться 5% атомів, для частки 10 нм – 20%, для частки 3 нм – 30% атомів. Збільшення площі поверхні (на одиницю маси) призводить, наприклад, до збільшення хімічної активності речовини, що може привести до створення недефективних каталізаторів для паливних осередків і батарей, екологічних каталізаторів.

- *Домінування квантових ефектів*

При розмірах об'єкта в десятки нанометрів і менше, починають відігравати особливу роль квантові ефекти, що може значно змінити оптичні, магнітні і електричні властивості речовини. Наприклад, наночастинки срібла і золота з розмірами менше 100 нм, використовувалися як пігменти для фарб в стеклах і кераміках принаймні з X-го століття. Залежно від розміру, частки золота мають червоний, синій або зелений колір; основною проблемою (ал) хіміків того часу було зробити частинки однакового розміру (що залишається непростим завданням до цього дня).

Розглянемо деякі наноструктури, які є класичними. Першою з них є **фулерен**: молекула C_{60} (рис. 2.1). Видно, що фулерен є опуклим багатогранником (з майже однаковою довжини ребрами), поверхня якого складається з 12 правильних п'ятикутників і 20 правильних шестикутників, тобто з 32 граней. У 1985 році, колективу вчених: Г.Крото (Англія, Сассекському університет), Хіт, О'Брайен, Р.Ф.Керл і Р. Смоллі (США, Університет Раїса) вдалося виявити молекулу фулерену при дослідженні мас-спектрів парів графіту після лазерного опромінення твердого зразка.

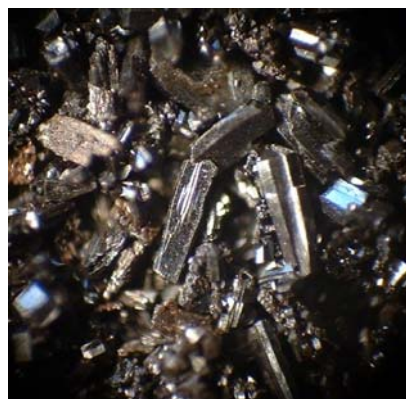
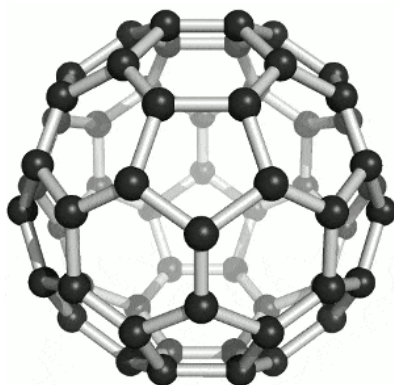


Рис. 2.1. Молекула фулерену C_{60} . У вершинах багатогранника знаходяться атоми вуглецю, їх з'єднують хімічні зв'язки

В «до-фуллеренову» епоху було відомо, що вуглець утворює три аллотропні форми: – алмаз, графіт і карбін. Фуллерен виявився четвертою аллотропною формою вуглецю, що утворює багатоатомні молекули C_n . Походження терміна «фуллерен» пов'язано з ім'ям американського архітектора Річарда Букмінстера Фуллера, який конструював напівсферичні архітектурні конструкції, що складаються з шестикутників і п'ятикутників.

Якщо подумки «розпороти» кілька молекул фуллерена на двох кінцях його діаметра, а потім зшити їх, то вийде наноструктура, що називають нанотрубками (рис. 2.2).

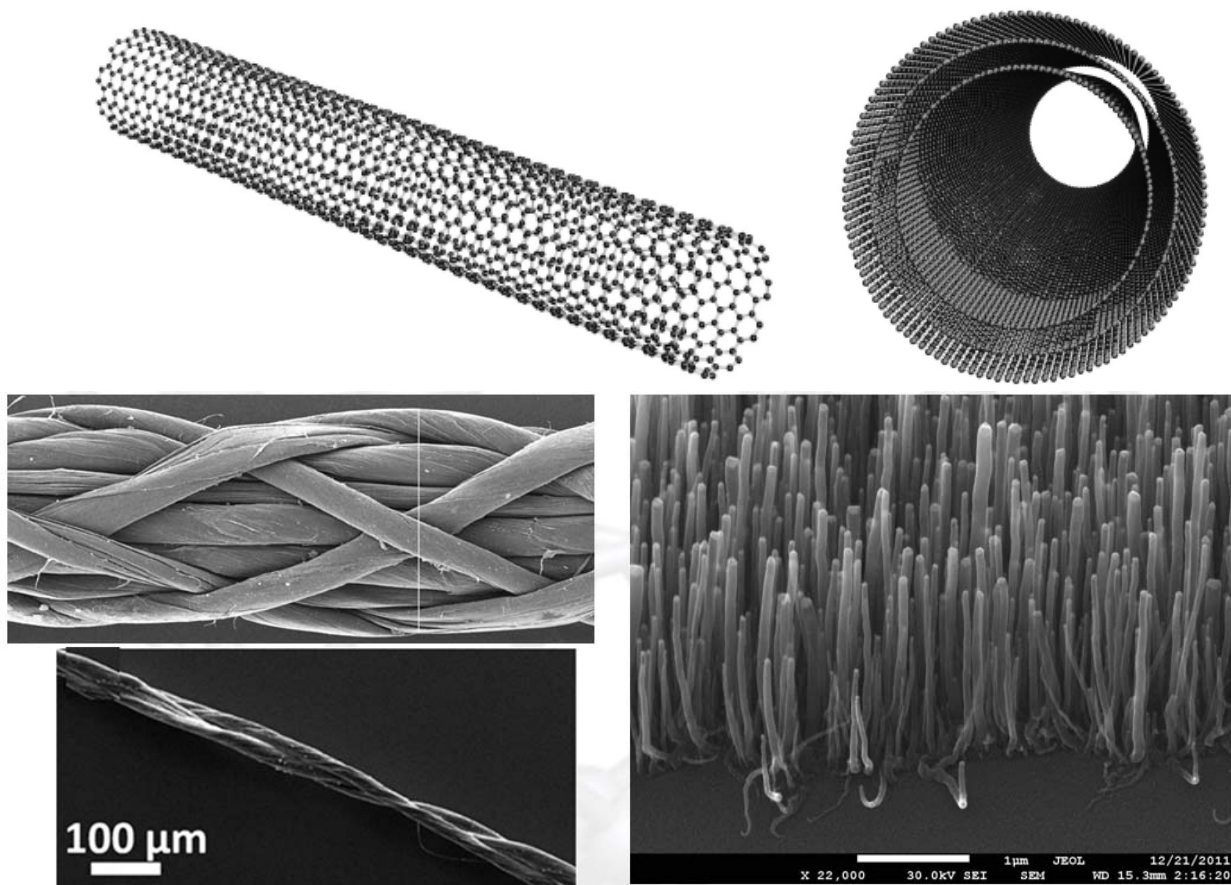


Рис. 2.2. Вуглецеві одностінні (зліва) і багатостінні (праворуч) нанотрубки.

Вуглецеві нанотрубки були вперше виявлені в 1991 році (Sumio Iijima, 1991); вони представляють собою лист (або листи) графіту, згорнуті в трубку. Нанотрубки можуть бути одностінними або багатостінними. Діаметр їх зазвичай становить кілька нанометрів, а довжина - до ста мікрон; діаметр залишається постійним по всій довжині нанотрубки, що є досить незвичайною властивістю для макроскопічних об'єктів.

Однак особливу увагу привернули фізико-хімічні властивості нанотрубок:

- велика жорсткість у напрямку вздовж осі (жорсткість, як у алмазу);
- велика гнучкість у напрямку, перпендикулярному осі;
- нанотрубки є надзвичайно інертними, тобто стійкими до фізико-хімічних впливів;

- у них є порожнина, яка може включати в себе необхідні компоненти;
- нанотрубки можуть бути провідниками або напівпровідниками залежно від ступеня закрученості.

Класичними наноструктурами є всі сучасні процесори комп'ютерів і пристрої оперативної пам'яті. З точки зору фізики, тут самі одержувані (нано) структури менш цікаві, ніж технології, використовувані для їх отримання, так звані нанотехнології.

Крім згаданих класичних наноструктур, існує ще ряд об'єктів, характерні розміри яких лежать в області нанометрів. Ми надалі розглянемо декілька з них.

Ще однією цікавою структурою є гетероперехід в напівпровідниках (рис. 2.3). Такий перехід виникає на межі напівпровідникового діркового і електронного типу.

Термін вживається на протипагу *p-n* переходу, в якому існує контакт між двома областями одного матеріалу, але з різними домішками, частка яких дуже маленька, тож вони не змінюють зонної структури матеріалу.

Гетеропереходи характеризуються зміною положення й ширини забороненої зони при переході від одного напівпровідника до іншого.

Гетеропереходи виникають при виготовленні надграток, квантових ям, квантових дрітків, квантових точок. Введення гетеропереходу між емітером і базою в біполярних транзисторах значно покращує їхні характеристики.

Для виготовлення гетеропереходів використовується метод молекулярної променевої епітаксії. Важливим параметром якості гетеропереходу є відсутність дислокацій на границі. Для цього використовуються речовини із малою різницею в періодах кристалічної ґратки.

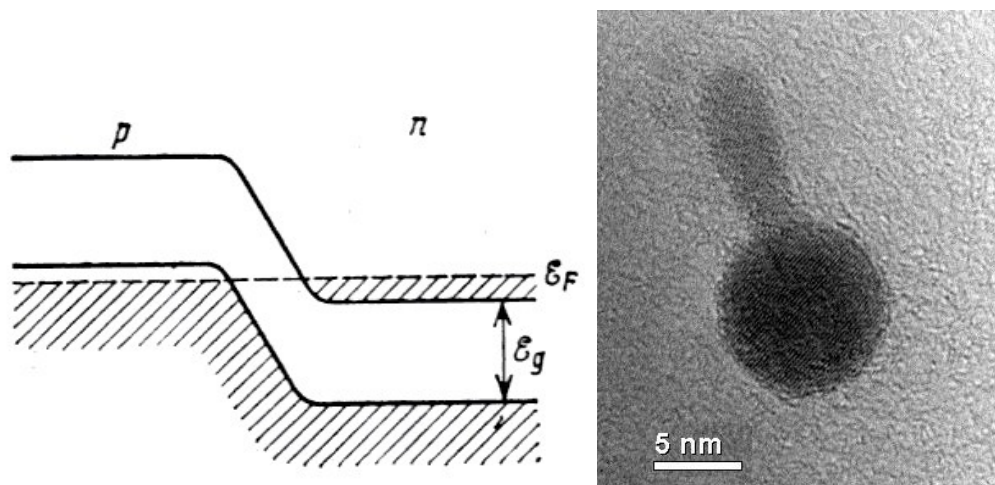


Рис. 2.3. Контакт двох напівпровідників різного типу провідності. E_g – ширина забороненої зони, E_F – рівень енергії Фермі. Зайняті електронами стану заштриховані.

3. НАНОМАТЕРІАЛИ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ

Наноматеріали – це, власне, середовища, що складаються з наноструктур або містять хімічні речовини. Цікаві застосування наноматеріалів. Застосування найбільш перспективних наноматеріалів, що містять нанотрубки, ми розглянемо окремо. Взагалі ж в найближчій перспективі наноматеріали можуть бути використані для:

Косметика і покриття для вікон. Наночастки діоксиду титану та оксиду цинку знайшли широке застосування завдяки своїм оптичним властивостям. Зокрема, як уже було сказано, вони не пропускають ультрафіолет і, в той же час, прозорі у видимій області. Завдяки цьому, вони використовуються, наприклад, в покриттях для вікон.

Наночастки заліза володіють яскравим кольором, тому вони використовуються в якості пігменту в губній помаді деяких виробників; однак через невизначеність впливу наночастинок на здоров'я, така косметика не допускається, наприклад, на європейський ринок.

Композити з вуглецевих наноструктур.

Вуглецеві наноструктури (такі як вуглецеві нанотрубки або фулерени) в даний час використовуються в композитних матеріалах – речовини, що складаються з декількох компонентів, зроблених таким чином, щоб кожен компонент виконував властиву йому функцію.

Так, завдяки високій електропровідності деяких вуглецевих наноструктур, їх використовують як добавку до полімерів, що підвищує їх провідність (наприклад, для зменшення впливу статичної електрики). Міцність нанотрубок використовується для того, щоб створювати шини з «нестаріючим» покриттям (вуглецеві наноструктури додавалися в невеликих кількостях в матрицю полімеру, з якого робилися шини).

Однак поки такі зразки випускаються одиничними або обмеженими партіями, тому що вартість вуглецевих наноструктур ще дуже висока.

Активовані покриття.

Нещодавно почали використовувати підвищену активність наноструктур для створення поверхонь із спеціальними властивостями. Так, було продемонстровано «самоочищує вікно», на поверхні якого були частинки діоксиду титану, яким були надані сильні гідрофобні властивості; таке скло відштовхувало воду і не залишало на собі розводів і плям. Подібним же способом створюються поверхні з підвищеними антибактеріальними і каталітичними властивостями.

Жорсткі і більш міцні матеріали.

Нанокристалічні матеріали, наприклад, з карбідів танталу або титану, мають колосальну міцністю в порівнянні з такими ж матеріалами з великим розміром зерна. Їх міцність обумовлена тим, що всілякі збурення, які визначають відгук речовини на зовнішнє механічне взаємодія, затримуються дефектами наноструктури. Такі матеріали використовуються в якості створення надміцних ріжучих інструментів, наприклад, для створення свердел для буріння отворів в друкованих платах.

Серед застосувань середньої перспективи можна виділити:

Фарби.

Застосування наночастинок у фарбах може привести до поліпшення їх властивостей. Завдяки більш яскравого і стійкого кольору таких фарб покриття будуть більш тонкими, і, отже, більш легкими (що є важливим, наприклад, в літакобудуванні і автомобілебудуванні).

Крім того, застосування наночастинок може привести до створення фарб з новими властивостями, наприклад, змінюють свій колір при зміні температури або хімічного оточення.

Каталізатори.

Очікується масова поява продуктів, що використовують високу хімічну активність наночастинок, наприклад, нових каталізаторів. В даний час багато сил докладено до створення високоефективних і мініатюрних паливних комірок на основі таких каталізаторів на наночастицях; також досліджується можливість створення нових паливних добавок, що підвищують якість і ефективність палива.

Наночастки можуть використовуватися для утилізації шкідливих речовин (ртуть, кадмій), переводячи останні за допомогою реакції з ними з біологічно активної форми в біологічно неактивну.

Нарешті, серед застосувань далекої перспективи можна відзначити:

Нанокераміка. Кераміка дуже складно обробляти, оскільки вони є міцними і в той же час крихкими. Однак, при зменшенні розмірів зерен до нанометрів, їх пластичність може бути значно збільшена. Так, оксид цирконію, зазвичай досить крихкий, стає у вигляді нанокераміки навіть надпластичні, здатним витримати деформацію до 300% від початкової довжини. Крім того, нанокристалічні кераміки можуть бути зроблені при температурах значно нижчих, ніж звичайні.

Деякі застосування з нанокераміка вже з'явилися на ринку. Так, нанокристалічні кераміки на основі нітриду і карбїду кремнію стали використовуватися для виробництва високосильних пружин і підшипників в автомобільній промисловості; особливо привертають такі їх властивості як легкість виготовлення деталей, зносостійкість і інертність при температурних і хімічних навантаженнях.

Мастила. Круглі наночастинок контрольованих розмірів, можливо неорганічні, можуть використовуватися в якості нанорозмірних підшипників для створення нових мастил. Проводяться в даний час дослідження показують, що такі наночастинок можуть значно зменшити тертя між поверхнями, як виявляється, при цьому поверхні, що труться навіть не обов'язково повинні бути гладкими. Передбачається, що висока ціна подібних мастил буде скомпенсована довгим часом їх роботи та збільшенням економічності і терміну життя деталей.

Медичні імплантати. Медичні імплантати (такі як ортопедичні імплантати і штучні серцеві клапани), які існують в даний час, в основному робляться з сплавів титану і сталей, завдяки біосумісності цих матеріалів. Однак трапляється, що у цих речовин термін служби менше, ніж час життя пацієнта, тому йде пошук нових матеріалів для медичних імплантатів. Серед таких останнім часом часто вказуються нанокераміка на основі, наприклад,

оксиду цирконію або карбиду кремнію. Останній є легким і стійким матеріалом і може використовуватися для створення штучних серцевих клапанів.

4. РОЗМІРНІСТЬ У ФІЗИЦІ НАНОСТРУКТУР

Як відомо, нові властивості, якими володіють наноматеріали, виникають завдяки двом причинам: збільшення поверхні матеріалу на одиницю маси і збільшення ролі квантових ефектів. Мова фактично йде про розмірності досліджуваних об'єктів.

4.1. 1D, 2D, 0D наноматеріали

Двовірні наноматеріали

Двовірні матеріали – це такі матеріали, наномасштабування яких відбувається тільки в одному вимірі. Як приклад двовірних матеріалів можна привести ультратонкі плівки, виробництво і використання яких почалося в ще 70 - 80 роках в електронній промисловості, а також у хімічній промисловості та машинобудуванні.

У напівпровідниковій індустрії принципи функціонування багатьох пристроїв засновані на властивостях тонких плівок; товщина останніх в промислових умовах контролюється в даний час на атомному рівні. Виробництво моношарів (шарів в одну молекулу товщиною) також досить добре розвинене в хімічній промисловості. В даний час основний розвиток відбувається в області контролю росту плівок складних з'єднань і плівок з достатньою гладкістю поверхні.

Найцікавіші тут двовірні багатошарові структури з плівок нанометрової товщини. В даному випадку розглядаються такі комбінації матеріалів, які забезпечують найбільш сильне відбивання електромагнітних хвиль.

Ці структури є плівками із штучними одномірними кристалами нанометрової товщини, і крім можливості їх використання для керування випромінюванням в залежності від матеріалу шарів (діелектрик, напівпровідник, метал, надпровідник), вони можуть бути цікаві і для інших досліджень. Так, якщо одним з матеріалів багатошарових наноструктур служить надпровідник, то це система множинних послідовно включених абсолютно ідентичних джозефсонівських переходів. Якщо метал чергується з напівпровідником – це система послідовно включених діодів Шотткі.

У найбільш короткохвильової частини діапазону 0,01 – 0,02 нм рентгенівські дзеркала дозволяють фокусувати випромінювання синхротронів або рентгенівських трубок на досліджувані об'єкти або формувати паралельні пучки. Зокрема, їх застосування збільшує ефективність рентгенівських трубок в 30 – 100 разів, що робить можливим замінити синхротронне випромінювання в ряді біологічних, структурних і матеріалознавчих дослідженнях. Приблизно в цьому ж діапазоні лежить випромінювання високотемпературної плазми. Тут дзеркала застосовуються як дисперсійні елементи для спектральних досліджень.

В діапазоні 0,6 – 6 нм лежить характеристичне випромінювання легких елементів від бору до фосфору. Тут рентгенівські дзеркала також

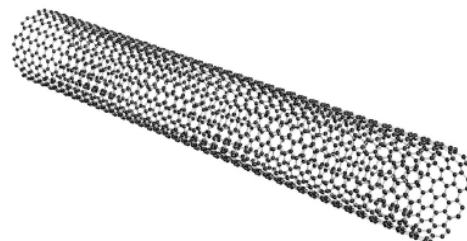
використовуються для дослідження спектрів в приладах елементного аналізу матеріалів.

4.2. Одномірні наноматеріали

Одномірні наноматеріали – це такі матеріали, наномасштабування яких може відбуватися в двох вимірах. Одномірні наноматеріали представлені всілякими нанотрубками, нанодротами, діаметр яких становить десятки-одиноці нанометрів.

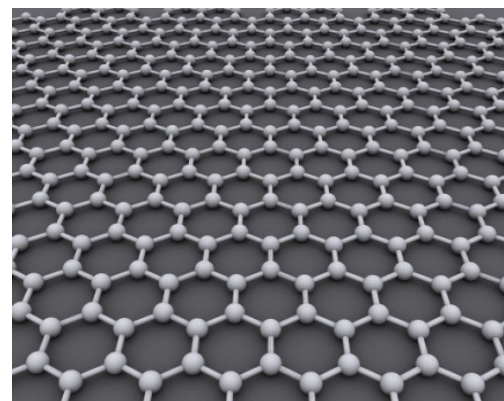
Вуглецеві нанотрубки

При всіх розглянутих позитивних властивостях, у нанотрубок є поки серйозні недоліки: а) їх виробництво досить дороге і б) сьогодні відсутня технологія, що дозволяє робити нанотрубки фіксованого діаметру. Але і в цих питаннях існує поступове просування.



Є ще одна унікальна система, що складається з одних тільки атомів вуглецю, що привертає до себе підвищений інтерес – двовимірна аллотропна модифікація вуглецю товщиною в один атом – *графен*. Незважаючи на те, що він служить основою для всіх інших аллотропних модифікацій і виробляється, мабуть, кожен раз, коли хтось пише олівцем, в ізольованому вигляді він був отриманий лише в 2004 році.

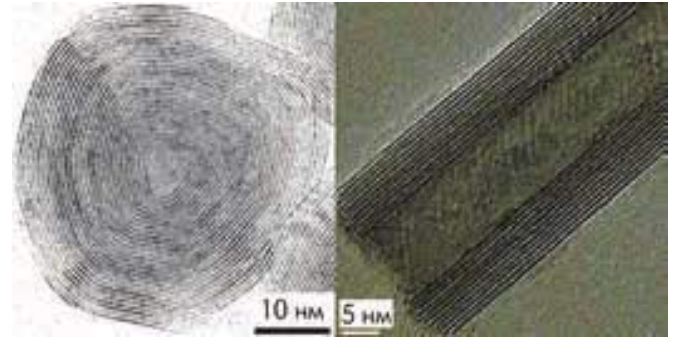
Ця система може служити основою для розуміння властивостей інших модифікацій вуглецю. Графен являє собою моношар атомів вуглецю, збудованих в стільникову структуру. Найбільш звична форма вуглецю – графіт – може розглядатися як купа листів графена, слабо пов'язаних один з одним силами Ван-дер-Ваальса. Різні типи вуглецевих нанотрубок з структурної точки зору можна розглядати як згорнуті різними способами лист графену.



Інтерес до вивчення графена значно посилюється, коли він був отриманий Новоселовим К.С., Геймом А.К., Морозовим С.В. за допомогою мікромеханічного методу розщеплення графіту. Цими ж авторами були отримані одно-, дво- і багат шарові зразки графена і досліджені їх транспортні властивості. Підвищений інтерес до вивчення графена викликаний двома обставинами. По-перше, унікальні властивості графена роблять його перспективним матеріалом для наноелектроніки. З іншого боку, графен являє собою ідеальну систему для розвитку і перевірки теоретичних моделей. Це, перш за все, пов'язано з тим, що цей матеріал дає можливість працювати з безмасовими ферміонами, що не мають аналогів серед елементарних частинок. Остання обставина дозволяє спостерігати в графені квантово-електродинамічні ефекти, зокрема, клейнівське тунелювання, що зазвичай було пов'язане зі створенням великих полів.

Неорганічні нанотрубки

Неорганічні нанотрубки, наприклад, нанотрубки, засновані на дисульфіді молібдену, також можуть знайти широке застосування. Вони можуть використовуватися в твердих мастилах, так як мають гарну стійкість, ще вони є активними в хімічних сполуках і можуть використовуватися як каталізатори.



Квантові дроти – квазіодномірні об'єкти з поперечним перерізом приблизно в десятку (десятки) нанометрів – один з найпопулярніших об'єктів у світі «нано». Існують дроти різних видів: суцільні і порожнисті, металеві, напівпровідникові і оксидні, не кажучи вже про екстремально популярні вуглецеві нанотрубки, які виділилися із загальної маси і в «дротах» не значаться, хоча залишаються їхніми найближчими родичами. Як і в переважній більшості інших випадків успіху нанотехнології, дроти не створюються безпосередньо людиною, але самоформіруються природою при певних, вгаданих людиною умовах, які відтворюються в технологічних установках.

Полімери

Полімери, біополімери – структури які легко формуються, що складаються з довгих органічних сполук. Вони мають властивості, які виділені за однією з осей, і представляють особливий інтерес для засобів відображення інформації (на їх основі виробляються рідкі кристали, органічні світлодіоди OLED) і так звана пластикова електроніка.

4.3. Нульмірні наноматеріали

Наночастинки

Наночастинки в порівнянні з об'ємними матеріалами відрізняються підвищеною хімічною активністю і відрізняються оптичними властивостями. Наприклад, частинки TiO_2 і ZnO_2 є прозорими у видимій області і поглинають ультрафіолет. Тому з них роблять покриття для органічних стекол (останні, як відомо, пропускають ультрафіолет), що вже давно використовується для виробництва віконного скла.

Наночастинки використовуються для виробництва фарб з підвищеною передачею кольору, для виготовлення хімічно активних поверхонь для каталізаторів, хімічних елементів, для виготовлення дезінфікуючих (антибактеріологіческімі) поверхонь.

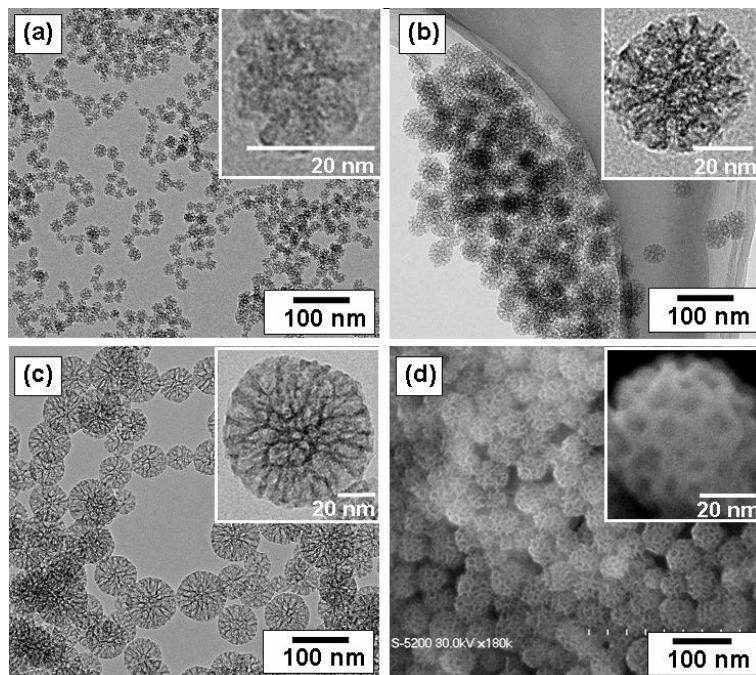


Рис. 4.1. Зображення (а, б та с) мезопористих наночастинок силіки (діоксиду силіцію) з середнім зовнішнім діаметром: (а) 20 нм, (б) 45 нм, and (с) 80 нм, отримані методом електронної мікроскопії на просвічення. (d) – зображення, аналогічне (b), отримане скануючим тунельним мікроскопом. Вставки - мезопористі частинки при великому збільшенні.

Квантова точка – фрагмент провідника або напівпровідника, обмежений по всіх трьох просторових вимірів і містить електрони провідності. Точка повинна бути настільки малою, щоб були істотні квантові ефекти. Це досягається, якщо кінетична енергія електрона $\nabla^2/2md^2$ (d – характерний розмір точки, m – ефективна маса електрона на точці), обумовлена невизначеністю його імпульсу, буде помітно більше всіх інших енергетичних масштабів: у першу чергу більше температури, вираженої в енергетичних одиницях.

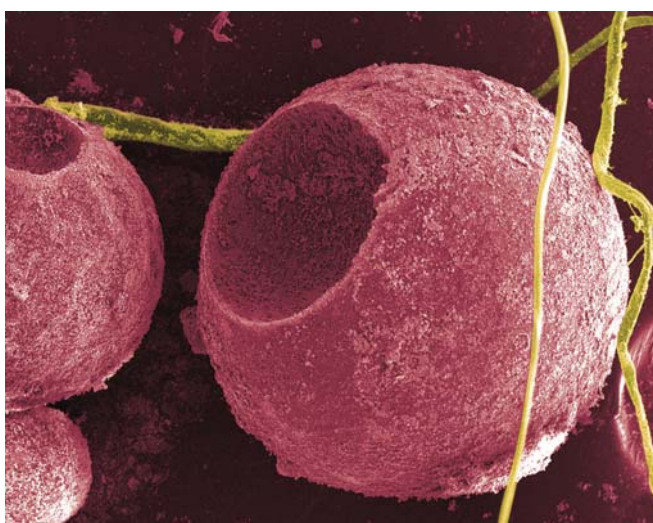


Рис. 4.2. Квантові точки сульфід кадмія

Квантової точкою може служити будь-який досить маленький шматочок металу або напівпровідника. Історично першими квантовими точками, ймовірно, були мікрочастинки селеніду кадмію CdSe (Рис. 4.2).

Напівпровідникові наноточки представляють собою маленькі острівці (50 - 100 атомів) одного напівпровідника на підкладці з іншого (наприклад, германієві острівці на кремнієвій підкладці). Вони являють собою аналог атома в тому, що у них енергетичні рівні є дискретними і не зливаються в зону; структурою цих рівнів можна управляти, змінюючи параметри острівця.

5. НАНОКЛАСТЕР

Нанокластери – великі компактні молекули з атомним вагою зазвичай понад 1000 а.о. (рис. 5.1). Такі молекули цікаві тим, що вони всі мають однакові розміри і форми, на відміну від наночастинок, у яких розміри відрізняються один від одного. Наприклад, на магнітних нанокластерів – молекулах з великих однаковим спіновим моментом (див. Приклад на малюнку) можна робити постійну пам'ять для ЕОМ, так що застосування ці структури знаходять найширше. Найцікавіші вуглецеві (нано) кластери. Класичним об'єктом фізики наноструктур є фулерен – молекула C_{60} (рис. 5.1). Розглянемо сполуки вуглецю.

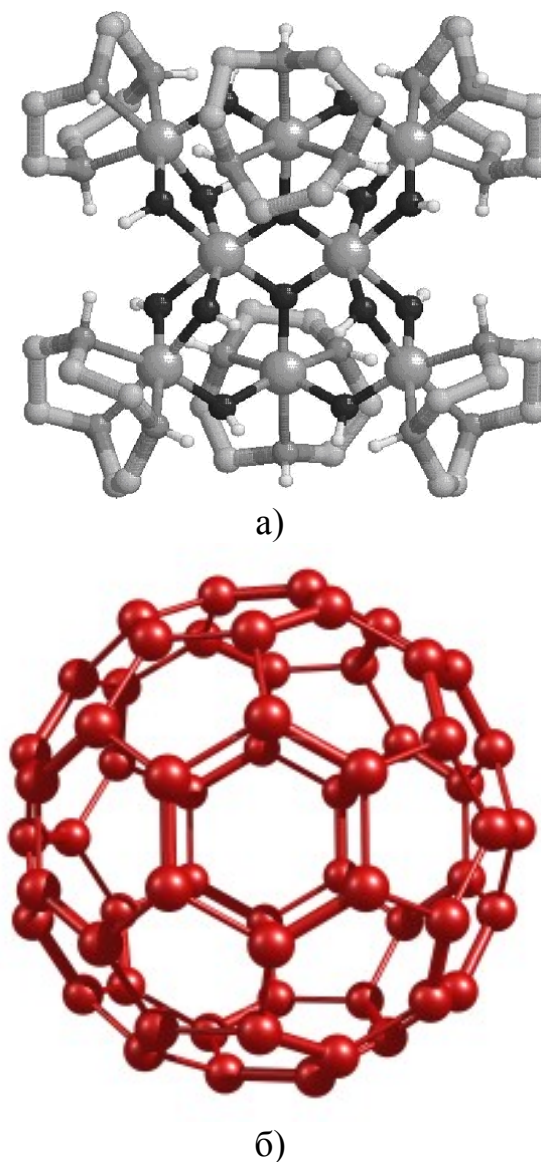
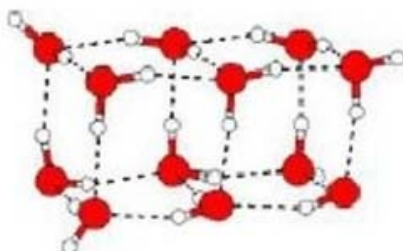


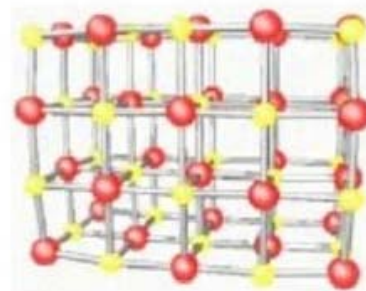
Рис. 5.1. а) високоспіновий молекулярний нанокластер Fe_8 (молекула з формулою $[tacn_6Fe_8(\mu_3-O)_2(\mu_2-OH)_{12}Br_7H_2O]$)
б) фулерен C_{60}



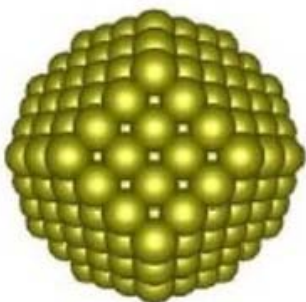
Фулерени



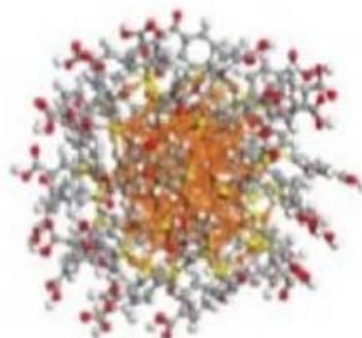
Молекулярні НЧ



Іонні НЧ



Металеві НЧ



Пасивовані магнітні НЧ



Наносплави

Рис. 5.2. Різновиди нанокластерів

Алотропні модифікації карбону

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

Простої речовини під назвою вуглець не існує, але він має декілька алотропних модифікацій у залежності від типу гібридизації (sp^3 , sp^2 , sp), які у свою чергу, мають свої власні назви (табл.5.1).

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

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

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

Таблиця 5.1. Алотропні модифікації карбону залежно від типу гібридизації

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

Алмаз

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

Атоми вуглецю в структурі алмазу утворюють міцні ковалентні зв'язки з чотирма сусідніми атомами, спрямованими під кутом $109^\circ28'$ один відносно одного.

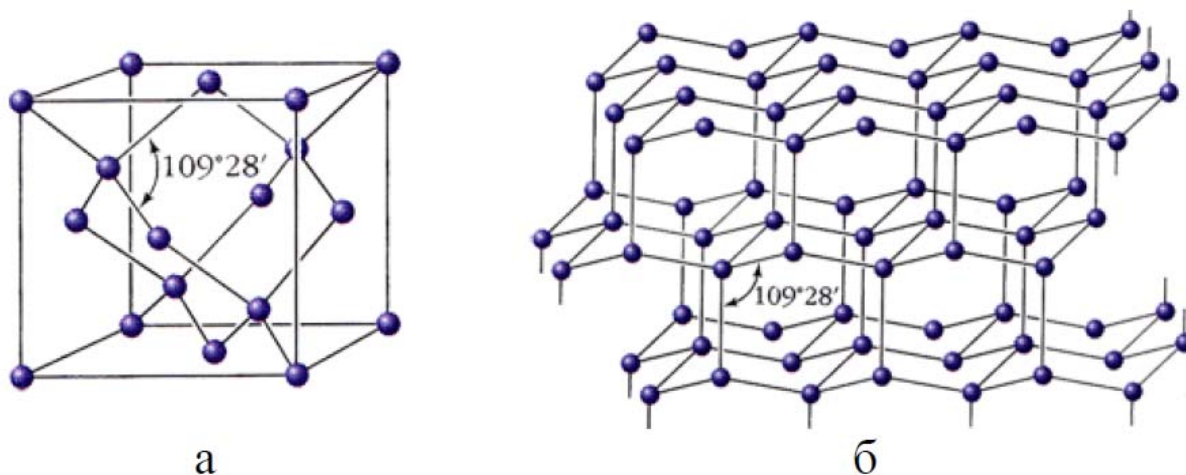


Рис. 5.3. Кристалічна гратка кубічного (а) та гексагонального алмазу (б)

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

Алмази використовують для створення покриттів, застосовуваних у реактивних літаках і космічних кораблях.

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

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

Карбін

Про карбін та його властивості відомо небагато, в природі його сліди були зафіксовані в деяких метеоритах та хмарах міжзоряного пилу, а в лабораторних умовах вдалося синтезувати ланцюги карбіну з максимальною довжиною 44 атоми. Карбін представляє собою порошок, що складається з ланцюгів з'єднаних атомів вуглецю подвійним або чергуванням потрійного та одинарного зв'язків. Група вчених на чолі з Мінгджі Луї встановила, що молекули карбіну майже не розтягуються, є гнучкими, міцними $6,0-7,5 \cdot 10^7$ Н·м/кг, що майже вдвічі більше за графен ($4,7-5,5 \cdot 10^7$ Н·м/кг), та хімічно стійкими. Установлено, що при вигинанні ланцюга карбіну, внаслідок появи додаткових напружень між атомами вуглецю, змінюється ширина забороненої зони, і в ньому проявляються напівпровідникові властивості.



Рис. 5.4. Карбін

Використовуючи таку особливість даний матеріал може застосовуватися при виготовленні різних мікроелектромеханічних систем, наприклад датчика положення. Можна створити ефективні сховища для водню, синтезуючи атоми кальцію з карбіном. Подібно до графену карбін має велику питому поверхню, оскільки його товщина становить один атом вуглецю, внаслідок цього він може використовуватися в пристроях збереження електричної енергії – акумуляторних батареях, суперконденсаторах тощо.

Графіт

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

Як і в алмазі, у графіті кожен атом вуглецю утворює один з одним чотири зв'язки. Однак ці зв'язки не однакові (рис. 5.5).

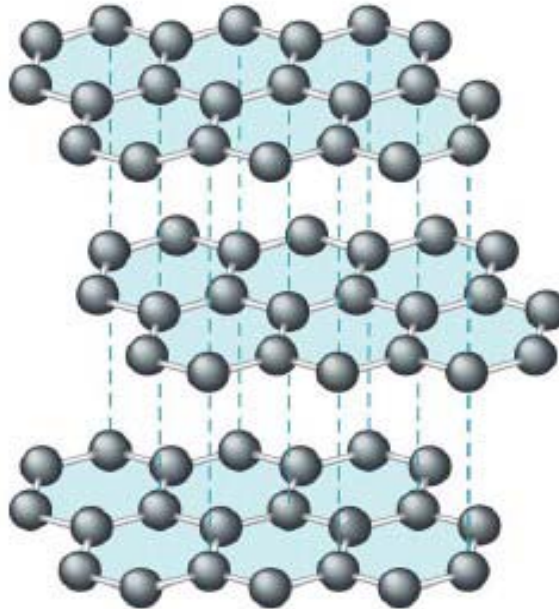


Рис.5.5. Кристалічна ґратка графіту

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

У перпендикулярному напрямку до моношарів вуглецю графіт має напівпровідникові властивості, провідність якого визначається позитивно зарядженими дірками. У зв'язку з цим електропровідність графіту в паралельному напрямку відносно шарів приблизно на два-три порядки перевищує провідність, ніж у перпендикулярному. У монокристалі графіту тепло переноситься, головним чином, уздовж шарів атомів вуглецю, що приводить до анізотропії теплопровідності. Електропровідність і теплопровідність графіту мають різну природу. Остання визначається тепловими коливаннями ґраток монокристала.

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

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

Графен

Графен – представляє собою двовимірну гексагональну кристалічну решітку товщиною в 1 атом, тобто це шар атомів вуглецю у структурі графіту (рис. 5.6). Без опори графен має тенденцію згортатися, але може бути стійким на підкладці. А. К. Гейму і К. С. Новосьолову у 2010 році була присуджена Нобелівська премія з фізики за «передові дослідження з двовимірним матеріалом – графеном», який був відкритий у 2004 році.

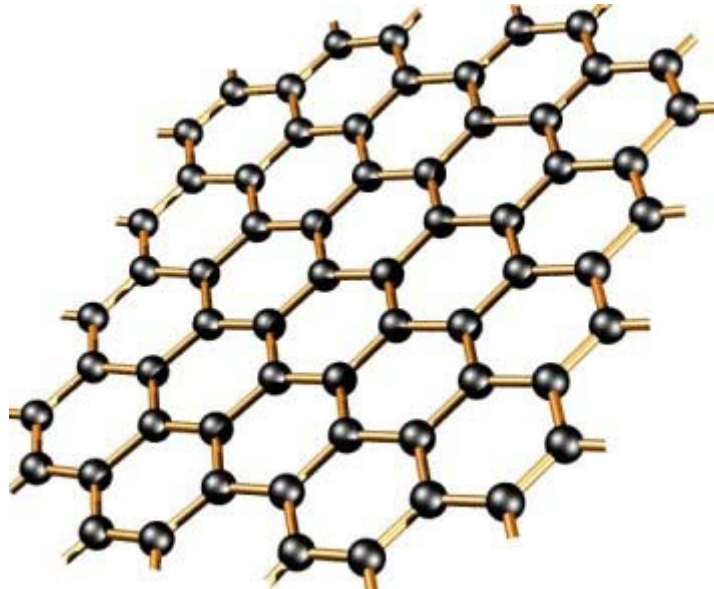


Рис. 5.6. Схематичне зображення графену

При отриманні графену виникають труднощі у тому, щоб отримати саме один шар атомів вуглецю. Цей метод отримання графену називається методом липкої стрічки або мікромеханічного розшарування, але для промислового виробництва такий спосіб не підходить. Один із методів отримання – термічне розкладання карбіду кремнію (SiC) при температурах близько 3070 К, що робить сам процес енергозатратним і вимагає особливих термостійких матеріалів. Також можна використовувати метод радіочастотного плазмохімічного осадження з газової фази або осадження при високому тиску й температурі (для отримання плівок великої площі).

Найбільш відомою природного вуглецевої структурою є **сажа** (рис. 5.7). Дослідження структури сажі навело перших дослідників на думку про нанотрубки.

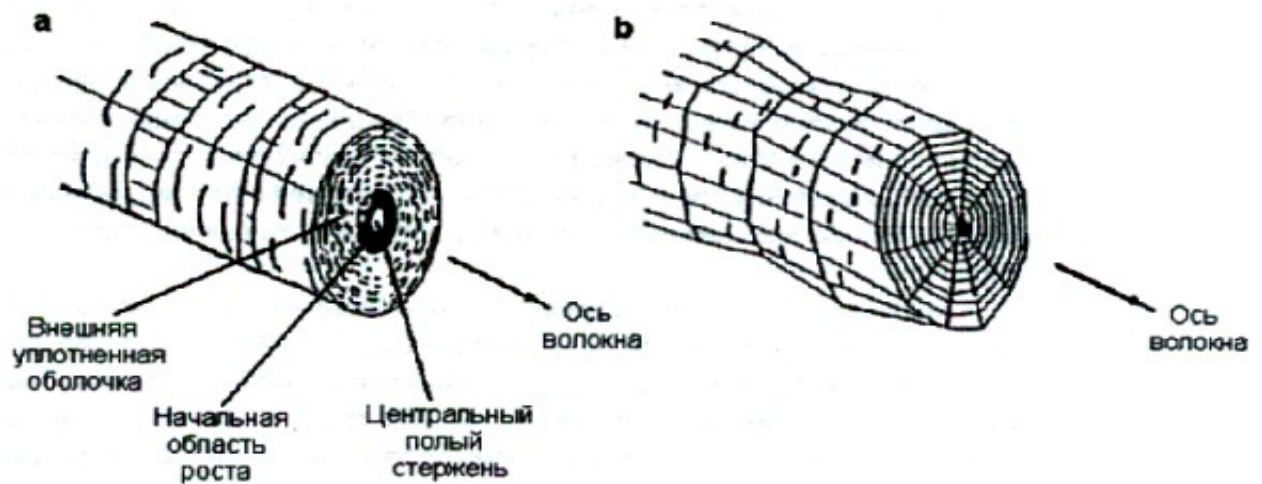


Рис. 5.7. різновиди сажі: *a* - концентрична структура, *б* -радіальна структура.

Штучним же чином високомолекулярні кластери вуглецю отримують зазвичай, продуваючи газ вуглецю крізь буферний (зазвичай інертний) газ (рис. 5.8).

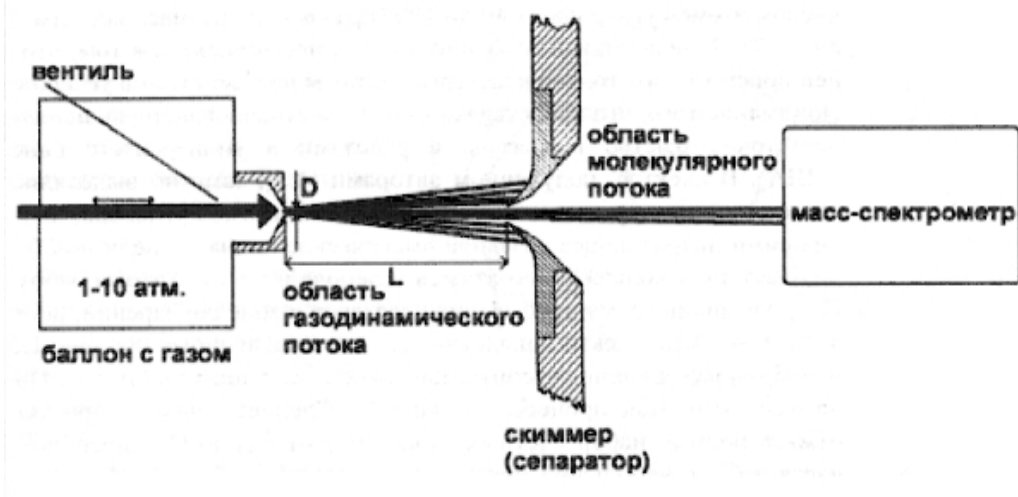


Рис. 5.8. Схема установки для отримання високомолекулярних кластерів

Вийшовши з балона, газ вуглецю в області газодинамічного потоку проходить через буферний газ. При цьому виходять («заморожуються») різні молекулярні сполуки вуглецю, представлені на рис.

Видно, що при продуванні через хімічно агресивний хлор його атоми приєднуються до вуглецевих структур (структури 1 - 3 на рис. 5.9). Цього не відбувається при продуванні крізь інертні гази (структури 4 - 5, рис. 5.9).

Мас-спектрометр вимірює маси одержуваних молекул. Типовий спектр мас вуглецевих структур, одержуваний вищеписаним способом, наведено нижче. Цікаві 2 різких максимуму – з'єднання C_{11} – плоский вуглецевий цикл, з'єднання C_{60} – фулерен (5.10).

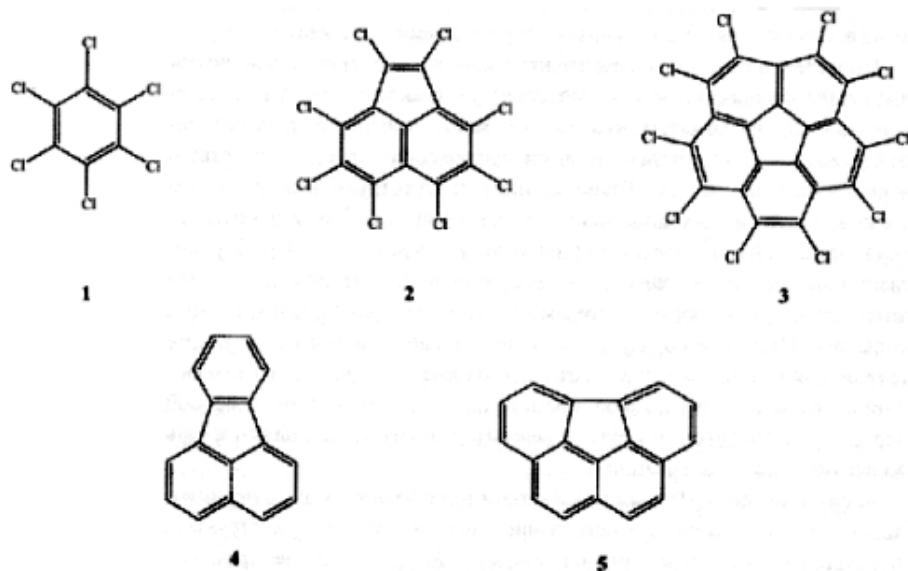


Рис. 5.9. «Заморожені» високомолекулярні структури вуглецю, одержувані при продуванні через буферний газ: 1-3 – через хлор, 4-5 – через аргон.

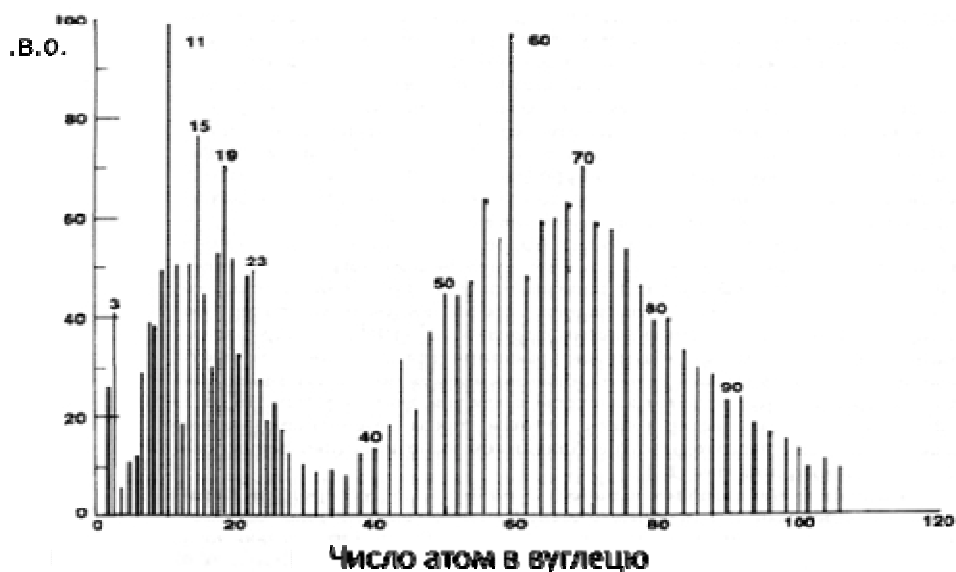


Рис. 5.10. Мас-спектр кластерів вуглецю

Унікальна система, що складається з одних тільки атомів вуглецю, що привертає до себе підвищений інтерес – двовимірна алотропна модифікація вуглецю товщиною в один атом – **графен**.

Незважаючи на те, що він служить основою для всіх інших алотропних модифікацій і проводиться, мабуть, кожен раз, коли хтось пише олівцем, в ізольованому вигляді він був отриманий лише в 2004 році.

Ця система може служити основою для розуміння властивостей інших модифікацій вуглецю. Графен являє собою моношар атомів вуглецю, збудованих в стільникову структуру (рис. 5.11). Найбільш звична форма вуглецю – графіт – може розглядатися як стопка аркушів графена, слабо

пов'язаних один з одним силами Ван-дер-Ваальса. Різні типи вуглецевих нанотрубок з структурної точки зору можна розглядати як згорнуті різними способами лист графену. Фулерени можна розглядати як сфери з графенових листів. Хоча графен є найбільш теоретично вивченою аллотропною модифікацією вуглецю, існували певні сумніви в стабільності графена як двовимірної структури.

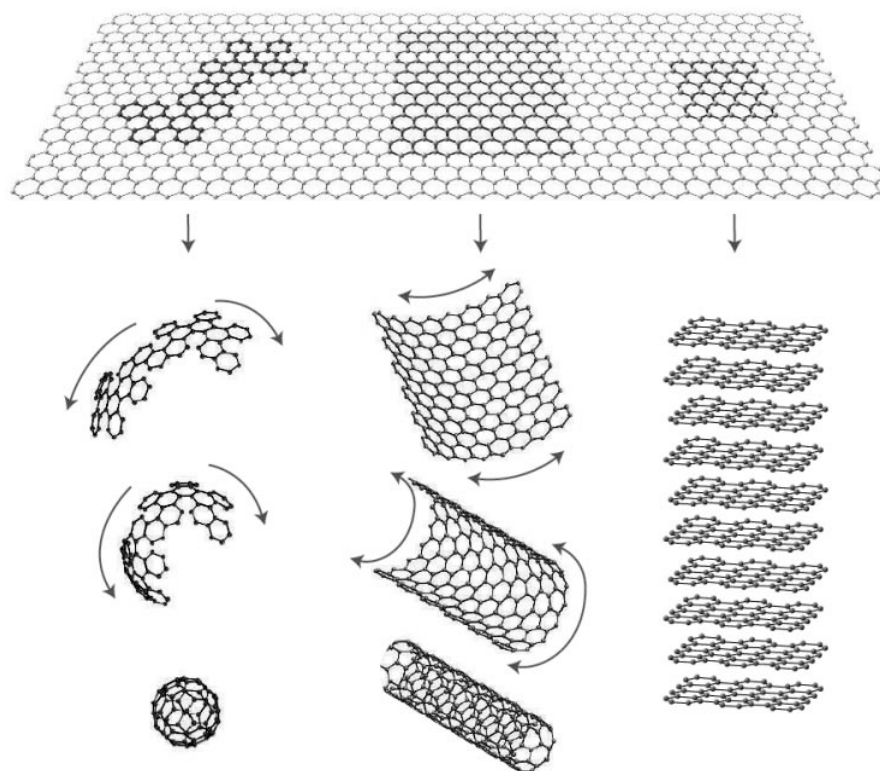


Рис. 5.11. Схема отримання різних алотропних форм карбону

6. ФУЛЕРЕНИ, ВЛАСТИВОСТІ ФУЛЕРЕНІВ, ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ ТА МЕТОДИ ОТРИМАННЯ

6.1. Фулерени

У 1985 році група дослідників Р. Керл, Х. Крото, Р. Смоллі, Х. О'Брайєн досліджували мас-спектри парів графіту, отриманих при лазерному опроміненні (абляції) твердого зразка, і виявили піки з максимальною амплітудою, що відповідали кластерам з 60 і 70 атомів вуглецю. Вони припустили, що ці піки відповідають молекулам C_{60} і C_{70} і висунули гіпотезу, що молекула C_{60} має форму зрізаного ікосаедра симетрії I_h (рис. 6.1). Для молекули C_{70} була запропонована структура з більш витягнутою еліпсоїдальною формою симетрії D_{5h} . Такі з'єднання отримали назву фулеренів, а найбільш поширена молекула C_{60} – бакмінстерфулерену, на ім'я американського архітектора Річарда Бакмінстера Фулера, який застосовував для спорудження куполів своїх будівель п'яти- і шестикутники, які є основними структурними елементами молекулярних каркасів усіх фулеренів.

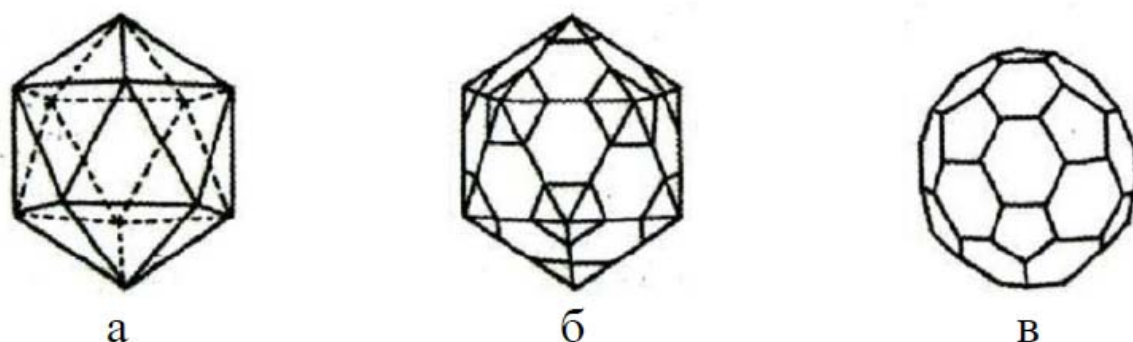


Рис. 6.1. Прозорий ікосаедр (а), ікосаедр із лініями відсікання вершин (б) та фулерен (в)

Фулерени (бакмінстерфулерени, бакіболи, футболени) – це молекулярні сполуки, які належать до класу алотропних форм вуглецю і представляють собою опуклі замкнуті багатокутники, що складаються з парного числа трьохкоординованих атомів вуглецю (рис. 6.2).

Самий симетричний і найбільш повно вивчений представник сімейства фулеренів – фулерен C_{60} , в якому вуглецеві атоми утворюють зрізаний ікосаедр, що складається із 20 шестикутників і 12 п'ятикутників (тобто кожен атом вуглецю фулерену C_{60} належить одночасно двом шести- і одному п'ятикутнику) і нагадує футбольний м'яч. Сполуки, що складаються із менше ніж 60 атомів вуглецю є нестійкими.

Радіус молекули C_{60} = 0,3512 нм. У молекулі C_{60} атоми вуглецю зв'язані між собою ковалентним зв'язком, і мають два типи: подвійний (C=C) – сторона між двома шестикутниками (0,144 ± 0,001 нм) та одинарний (C–C) – сторона між п'ятикутником і шестикутником (0,139 ± 0,001 нм).

П'ятикутники між собою не з'єднуються, а шестикутники дещо відрізняються від правильних.

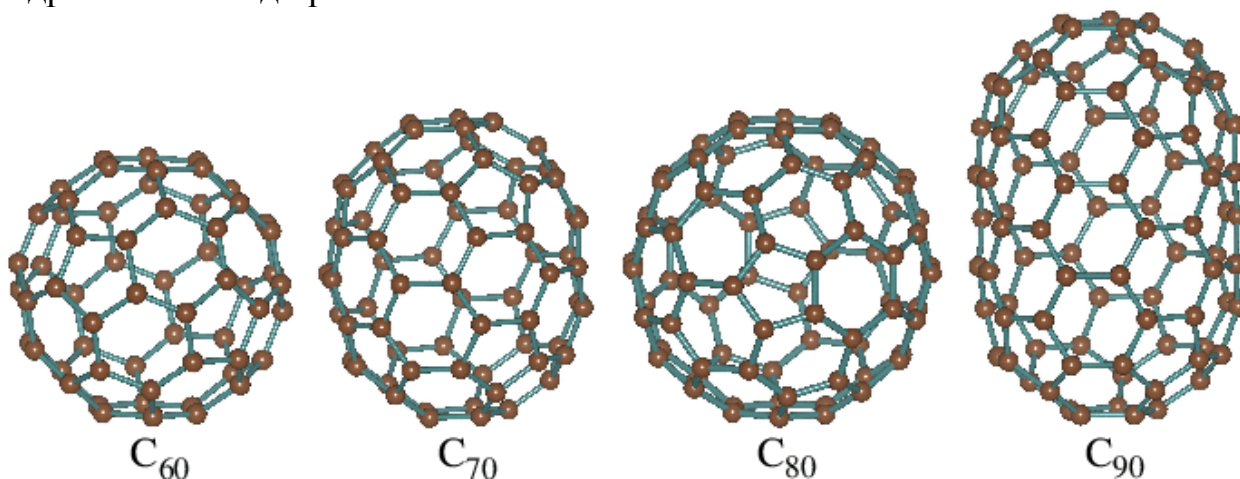


Рис. 6.2. Зовнішній вигляд фулеренів: C_{60} , C_{70} , C_{80} , C_{90}

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

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

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

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

C_{60} при кристалізації із розчину або газової фази утворюють молекулярний кристал під назвою **фулерит** (має модифікації – Гранецентровану кубічну ґратку з $a = 1,417 \text{ нм}$, гексагональну, об'ємноцентровану кубічну ґратку (рис. 6.3)).

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

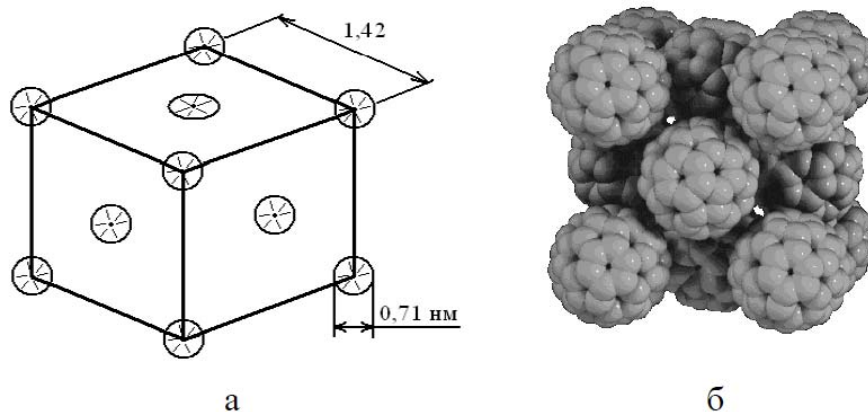


Рис. 6.3. Кристалічна ґратка фулериту: а – схематичне зображення; б – об’ємний вигляд

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

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

Фулерени хімічно-нейтральні, і можуть лише вступати в реакції приєднання. В середину молекули C_{60} можуть поміститися деякі атоми металів (La, Gd (гадоліній), Be, Ca) та інертних газів (He, Ne, Ar, Kr, Xe), такі молекули називаються **ендофулеренами**. Синтезовані ендофулерени мають сегнетоелектричні, парамагнітні, і діамагнітні властивості, завдяки чому вони застосовуються в електроніці.

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

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

Теоретично фулерен можна нагідризувати до 7,7 мас.% H_2 . На практиці отримують з’єднання $C_{60}H_{2-48}$, що містять 0,28-6,25 мас.% H_2 . Гідрофулерени $C_{60}H_{10-26}$ – це коричневий порошок з ГЦК-ґраткою, збільшення кількості

водню приводить до формування ОЦК-гратки, що являє собою білий порошок.

6.2. Методи отримання фулеренів

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

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

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

Найбільш ефективний спосіб отримання фулеренів ґрунтується на термічному розкладанні графіту. За оптимальних умов генерації молекул фулеренів нагрівання графіту повинне бути помірним, у результаті чого продукти його розпаду будуть складатися з фрагментів, що є елементами структури молекул фулерену. При цьому руйнуються зв'язки між окремими шарами графіту, але не відбувається розкладання вуглецю, що випаровується, на окремі атоми. За цих умов отримані фрагменти включають в себе шестикутні конфігурації атомів вуглецю, з яких і відбувається складання молекули C₆₀ та інших фулеренів.

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

Випарювання отриманого таким чином розчину фулеренів приводить до утворення чорного полікристалічного порошку, що являє собою суміш фулеренів різного га-тунку (80-90 % C₆₀ і на 10-15 % - C₇₀).

6.3. Застосування фулеренів

В даний час в науковій літературі обговорюються питання використання фулеренів для створення фотоприймачів і оптоелектронних пристроїв, каталізаторів росту, алмазних і алмазоподібних плівок, надпровідних матеріалів, а також в якості барвників для копіювальних

машин. Фулерени застосовуються для синтезу металів і сплавів з новими властивостями.

Фулерени планують використовувати в якості основи для виробництва акумуляторних батарей. Ці батареї, принцип дії яких заснований на реакції приєднання водню, у багатьох відношеннях аналогічні широко поширеним нікелевим акумуляторам, однак, мають, на відміну від останніх, здатність запасати приблизно в п'ять разів більше питомої кількості водню. Крім того, такі батареї характеризуються більш високою ефективністю, малою вагою, а також екологічною та санітарною безпекою в порівнянні з найбільш розвиненими щодо цих якостей акумуляторами на основі літію. Такі акумулятори можуть знайти широке застосування для живлення персональних комп'ютерів і слухових апаратів.

Фулерени також цікаві просто як акумулятори водню і інших молекул. Справа в тому, що в природі – в північних морях – існують сполуки води, звані клатратами, які представляють собою багатогранники з молекул води, що існують завдяки низьким температурам і високим тисків (рис. 6.4).

Клатрати «захоплюють» інші молекули (на рис.6.5. Показані захоплені молекули метану). За оцінками, загальна кількість метану в північних морях, що знаходяться в клатратах, перевищує всі розвідані на суші планети запаси природного газу.

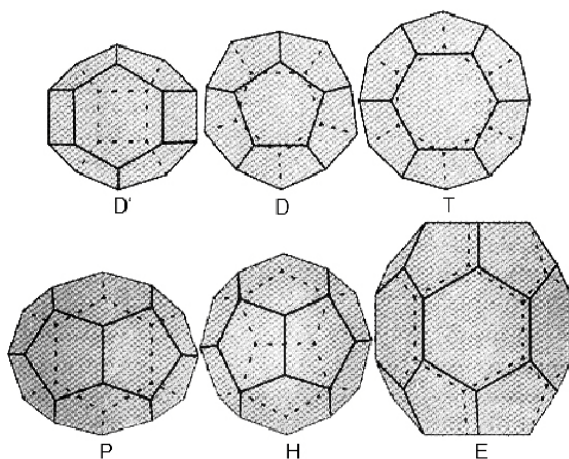


Рис.6.4. Типи багатогранників, що утворюються з молекул води в клатратах

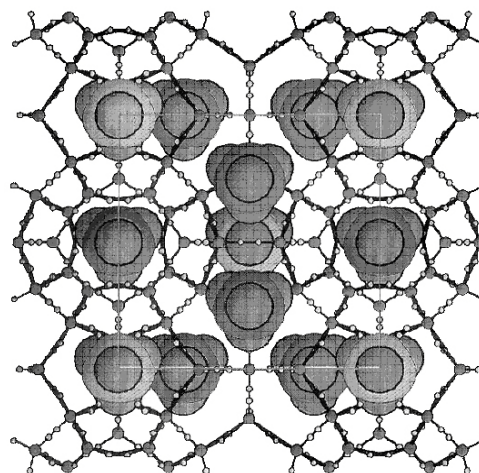


Рис.6.5. «Захоплення» клатратами (тип Т рис.6.4) молекул метану

Розчини фулеренів в неполярних розчинниках (сірковуглець, толуол, бензол, тетрахлорметан, декан, гексан, пентан) характеризуються нелінійними оптичними властивостями, що проявляється, зокрема, в різкому зниженні прозорості розчину при певних умовах. Це відкриває можливість використання фулеренів в якості основи оптичних затворів – обмежувачів інтенсивності лазерного випромінювання.

Виникає перспектива використання фулеренів в якості основи для створення запам'ятовувального середовища з надвисокою щільністю інформації. Фулерени можуть знайти застосування в якості присадок для ракетного палива, мастильного матеріалу.

Велика увага приділяється проблемі використання фулеренів в медицині і фармакології. Обговорюється ідея створення протиракових медичних препаратів на основі водорозчинних ендоедральних з'єднань фулеренів з радіоактивними ізотопами. (*ендоедральні з'єднання – це молекули фулеренів, всередині яких поміщений один або більше атомів будь-якого елемента*). Знайдено умови синтезу противірусних і протиракових препаратів на основі фулеренів. Одна з труднощів при вирішенні цих проблем – створення водорозчинних нетоксичних сполук фулеренів, які могли б вводитися в організм людини і доставлятися кров'ю в орган, який підлягає терапевтичному впливу.

7. НАНОТРУБКИ, ВЛАСТИВОСТІ, ЗАСТОСУВАННЯ ТА МЕТОДИ ОТРИМАННЯ

7.1. Нанотрубки

Технологія отримання вуглецевих волокон діаметром до 10 нм була розроблена в 70-х роках минулого століття, але систематизація методів отримання відбулася пізніше.

До відкриття нанотрубок, були відкриті фулерени в 1985 р. Г. Крото, Р. Смоллі, а в 1991 р. С. Іджима використовуючи електронний просвічуючий мікроскоп із високою роздільною здатністю відкрив нові вуглецеві наноструктури, які були порожні в середині, такі утворення отримали назву багатошарові вуглецеві трубок (БВНТ). У 1993 р. дві наукові групи на чолі із С. Іджимою і Д. Бетюном паралельно отримали одношарові (одностінні) вуглецеві нанотрубки (ОВНТ).

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

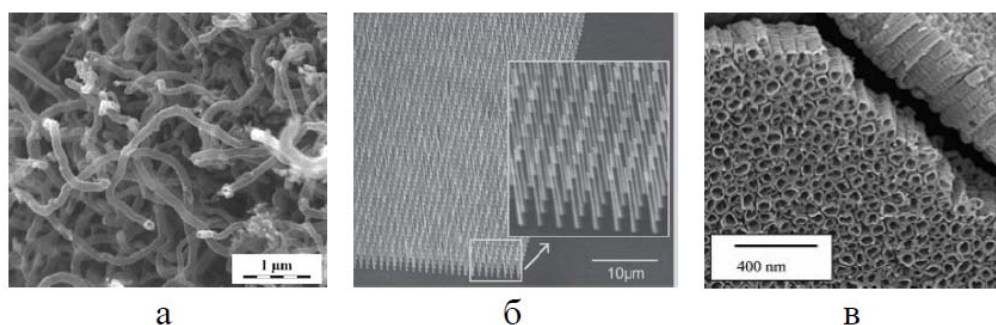


Рис. 7.1. Електронно-мікроскопічне зображення ВНТ (а) та їх «ліс нанотрубок» (б, в)

ОВНТ – це безшовні циліндри графену, що закінчуються фулереноподібною півсферою. Відмінними рисами ОВНТ є простота їх будови, менша кількість дефектів і, як наслідок, високі механічні і фізико-технічні характеристики. Разом із тим необхідно зазначити, що практичне застосування цих наноструктур обмежується електронікою і приладобудуванням, де потрібна порівняно невелика кількість вуглецевих нанотрубок високої якості. Отримані нанотрубки майже завжди є кривими і переплутаними одна з одною, формуючи при цьому порізню заплутані клубки (рис. 7.1).

Ідеальна ВНТ являє собою згорнуту в циліндр графітову площину з півсферами («шапочками») по краях (рис. 7.2).

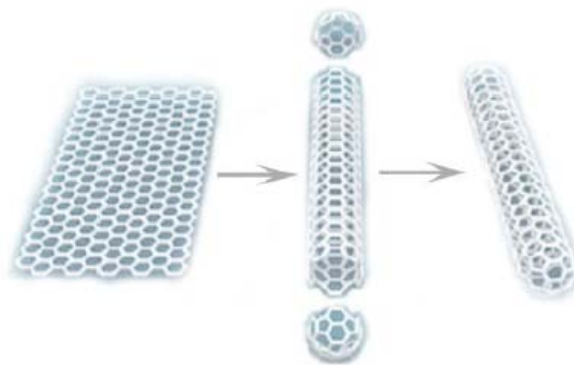


Рис. 7.2. Схематичне формування закритої нанотрубки

Графітова сітка складається із гексагональних комірок (на бічній поверхні циліндра і його півсферах) і пентагональних комірок, що знаходяться по краям в напівсфер. Діаметр і довжина ВНТ коливаються в межах 0,3-5 нм та 1-500 мкм відповідно.

У залежності від хіральності в них можуть проявлятися металеві або напівпровідникові властивості.

Багатошарові вуглецеві нанотрубки (БВНТ) відрізняються від одношарових більш широкою різноманітністю форм і конфігурацій, які проявляються як у поздовжньому, так і в поперечному напрямку. БВНТ, як правило, складаються з одношарових нанотрубок діаметром, що поступово зростає, розміщених у вигляді концентричних циліндрів, та містять у собі від декількох до десятків ОВНТ, уставлених коаксіально одна в одну.

За своєю структурою їх поділяють на БВНТ типу «матрьошка», шестикутна призма – сукупність вкладених один в одного коаксіальних призм та типу «згорток» (рис. 7.3).

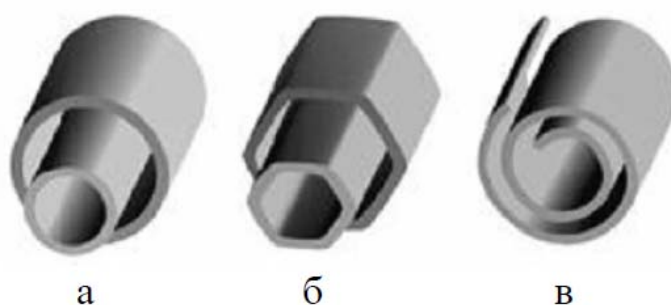


Рис. 7.3. Поперечний переріз БВНТ: а – матрьошка; б – шестикутна призма; в – згорток

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

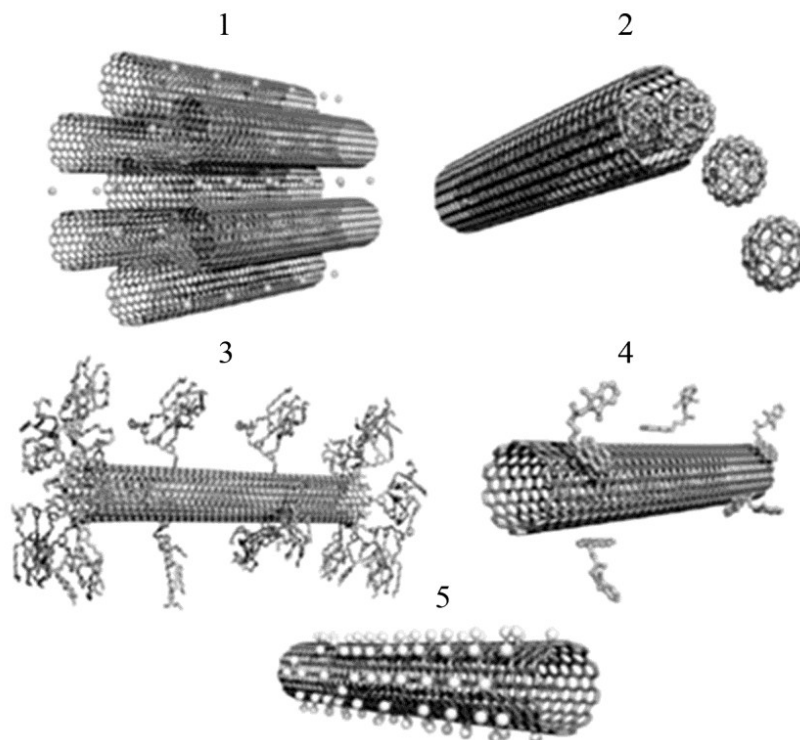


Рис.7.4. Функціоналізовані нанотрубки:

1 – інохідні атоми в пучку нанотрубок; 2 – інкапсулювання частинок усередину ВНТ (піпод – фулерени в нанотрубці); 3, 4 – ковалентна (3) та нековалентна (4) функціоналізація трубок; 5 – атомно-модифіковані нанотрубки (ВНТ модифікована атомами фтору)

Функціоналізовані нанотрубки утворюються внаслідок зміни складу і структури вихідних нанотрубок за допомогою різних хімічних або фізичних методів. Виділяють три основні методи функціоналізації ВНТ (рис. 7.4):

- часткове заміщення атомів вуглецю на атоми іншого сорту (легування) або введення у стінки нанотрубок різних дефектів;
- інкапсулювання атомів або молекул в середину нанотрубки, в простір між сусідніми стінками БВНТ або в проміжки між сусідніми нанотрубками, що сформували клубок (пучок);
- приєднання інохідних атомів або молекул до зовнішніх стінок нанотрубок, їх кінцевих атомних кілець у випадку відкритих або до «шапочок» (закритих) нанотрубок.

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

7.2. Методи одержання і модифікації вуглецевих нанотрубок

Вуглецеві нанотрубки утворюються за високих температур у результаті специфічних хімічних перетворень широкого спектра матеріалів, які містять вуглець. Реалізації процесів, що приводять до формування нанотрубок, сприяють доволі різноманітні фізичні умови. Вони, своєю чергою, визначають набір тих технологічних методів, які можуть бути застосовані для отримання нанотрубок.

Типовими і найпоширенішими нині методами вирощування вуглецевих нанотрубок, які тією чи іншою мірою здатні забезпечити можливість їхнього синтезу у макроскопічних кількостях, є:

- розпорошення графіту в полум'ї електричної дуги;
- розпорошення графіту під впливом лазерного випромінювання;
- каталітичний розклад вуглеводнів.

Саме ці методи детально розглядаються та аналізуються нижче.

7.2.1. Електродуговий метод вирощування нанотрубок

Історично першим серед методів синтезу вуглецевих нанотрубок був метод, що ґрунтується на використанні дугового розряду. Дугу запалюють між графітовими електродами в атмосфері інертного газу, зазвичай гелію, хоча для забезпечення появи нанотрубок у продуктах горіння графіту можуть бути використані й інші гази, наприклад, аргон чи азот. Метод дає змогу отримувати вуглецеві нанотрубки у кількостях, достатніх для їхніх детальних фізико-хімічних досліджень.

Суть електродугового методу вирощування нанотрубок зводиться до такого. У дуговому розряді постійного струму з графітовими електродами за напруги 15 – 25 В, струму у декілька десятків чи сотень ампер, відстані між електродами у декілька міліметрів і тиску інертного газу у декілька сотень тор відбувається інтенсивне термічне розпорошення матеріалу анода. Продукти розпорошення осідають у тих частинах технологічної камери, які мають низьку температуру. Передовсім це охолоджені стінки розрядної камери, а також поверхні катода, який холодніший за анод. Саме в катодному осаді, як уже зазначалося, і були вперше виявлені вуглецеві нанотрубки (рис. 7.5).

Ефективним способом подальшого розвитку технології отримання вуглецевих нанотрубок із заданими характеристиками у дуговому розряді є застосування каталізаторів. З хімії відомо, що швидкість хімічної реакції між двома речовинами за однієї і тієї самої температури можна збільшити або зменшити введенням у реакційну суміш третьої речовини, яка сама під час реакції не зазнає кількісних змін, але впливає на її перебіг. Ті з речовин, які підвищують швидкість перебігу хімічної реакції, називаються каталізаторами. Хоча однозначного і вичерпного розуміння механізму каталізу нині так і немає, відомо, що, як правило, каталізаторами є речовини, здатні утворювати з одним із реагуючих компонентів нетривкі сполуки, які швидко розкладаються, повертаючи в систему відповідні молекули в активованому вигляді.

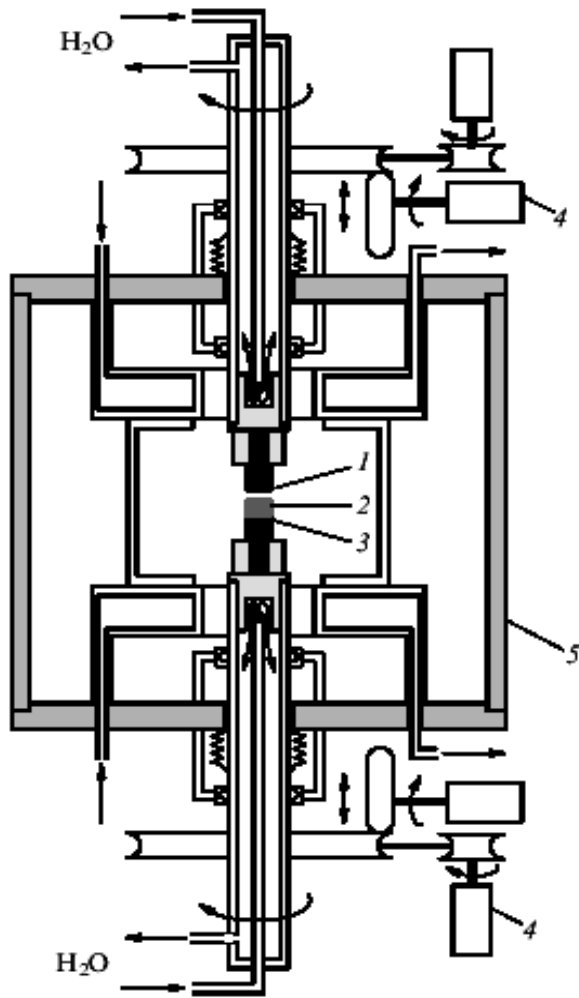


Рис. 7.5. Схема електродугової установки для отримання нанотрубок у кількості, що вимірюється грамами: 1 – графітовий анод; 2 – осад, що містить нанотрубки; 3 – графітовий катод; 4 – пристрій автоматичної підтримки міжелектродної відстані на заданому рівні; 5 – стінка камери. Стрілками показано напрям прокачування води, що використовується для охолодження.

Перелік хімічних елементів та їхніх сполук, які ефективно застосовуються як каталізатори при електродуговому синтезі вуглецевих нанотрубок, достатньо широкий. До них належать метали лантаноїдного ряду – Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Er, метали платинової групи Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, метали залізо-нікелевої групи Cr, Mn, Fe, Co, Ni, інші матеріали – Li, Cu, Ag, Zn, B, Si, Ti, V, W тощо, а також їхні оксиди й інші подвійні і навіть потрійні суміші.

Найпоширеніший спосіб введення металевих частин каталізатора в електророзрядну плазму полягає у заповненні поздовжнього каналу, який просвердлюють в торці анодного стержня, сумішшю дрібнодисперсних частинок металу з порошкоподібним аморфним вуглецем. Цю суміш впресовують в отвір, повернутий до катода. Під час горіння дуги анод розпорошується, каталізатор потрапляє в дугову плазму і через неї впливає на процес формування нанотрубок.

7.2.3. Лазерний метод вирощування нанотрубок

Поряд з електродуговим методом термічного розпорошення графіту, для отримання нанотрубок застосовується також метод лазерного його випаровування в атмосфері буферного газу. Суть методу зводиться до такого. Графітову мішень розміщують у кварцовому контейнері, через який з

невеликою швидкістю прокачують буферний газ (гелій або аргон) при тиску близько 500 Тор, і нагрівають. Торцеву поверхню мішені опромінюють імпульсним лазером належної потужності, щоби домогтися її розпорошення. Потік буферного газу виносить продукти термічного розпорошення графіту з гарячої області, які осідають на поверхню металевого колектора, що охолоджується водою. На цій поверхні, поряд з іншими вуглецевими наноструктурами, і виростають нанотрубки, які є, як правило, багат шаровими. Переважного утворення в результаті лазерного розпорошування графіту одношарових вуглецевих нанотрубок можна домогтися введенням у графітову мішень металевих каталізаторів, щонайкраще подвійних сплавів, які містять Ni, Co, Fe, Y(ітрій) і Pt. Оптимальний вміст матеріалу каталізатора в графітовій мішені становить близько 1 – 2 %.

Найкращих за якістю нанотрубок результатів можна досягти, опромінюючи у присутності каталізатора поверхню графіту імпульсами двох лазерів. За певних умов (тиск і сорт буферного газу, тип каталізатора, інтенсивність лазерного випромінювання) нанотрубки, що утворюються, характеризуються неймовірно вузьким розподілом за діаметрами і довжиною до декількох сотень мікрометрів. Нанотрубки у регулярний спосіб сплітаються в жмути, що містять сотні індивідуальних трубок, і скручуються у клубки та інші чудернацькі фігури (рис. 7.6).

Встановлено, що в результаті застосування технології подвійного лазерного променя утворюються практично виключно одностінні вуглецеві нанотрубки. Вони є дуже близькими одна до одної за діаметром.

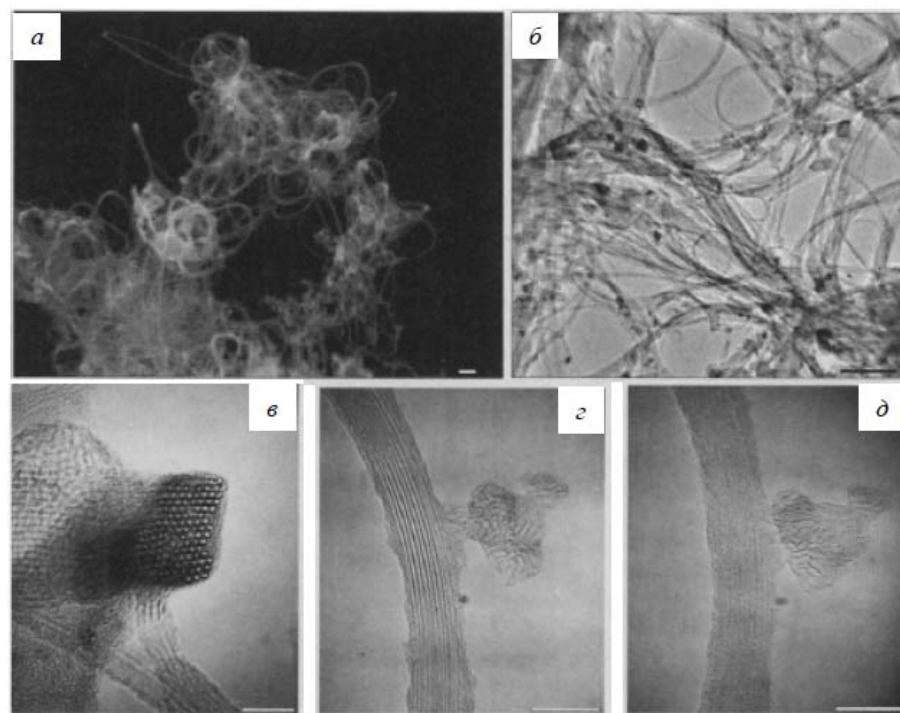


Рис. 7.6. Електронні мікрофотографії вуглецевого композита, сформованого внаслідок лазерного розпорошення графітової мішені двома імпульсними лазерами

7.2.3. Каталітичний метод вирощування нанотрубок

Можливо, найбільші сподівання щодо технології створення вуглецевих нанотрубок, яка в майбутньому могла б мати навіть промислові перспективи, пов'язують з технологією реакцій термохімічного розкладу сполук, що містять вуглець, на поверхні металевих каталізаторів, нанесених на підкладку – піролітичного розкладу вуглеводнів у присутності каталізатора. Вона дає змогу безпосередньо синтезувати ізольовані і порівняно чисті одностінні вуглецеві нанотрубки. Суть методу, який називають ще методом хімічного осадження в парі (Chemical Vapour Deposition, CVD), схематично ілюструє рис. 7.7.

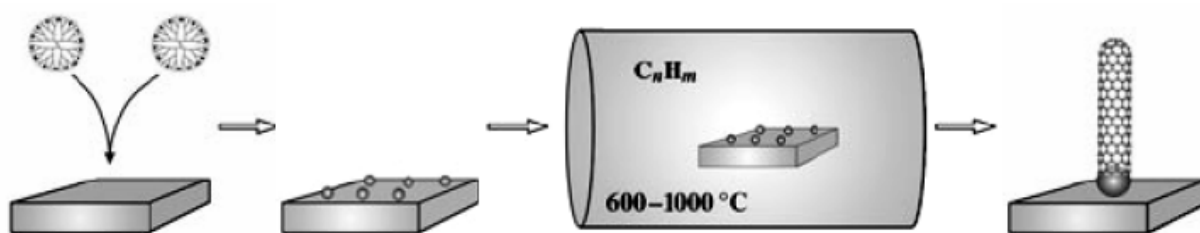


Рис. 7.7. Схема синтезу індивідуальних вуглецевих нанотрубок методом хімічного осадження у парі продуктів розкладу вуглеводнів на частинках каталізатора, нанесених на підкладку

Для реалізації технології каталітичного вирощування нанотрубок на першому етапі процесу на підкладку наносять часточки металевого каталізатора. Далі в атмосфері буферного газу за допомогою продування до каталізатора на підкладці за температури, достатньої для піролізу, доставляють певну кількість вуглеводнів. Якщо правильно підібрати температурний і часовий режими реакції (зазвичай це температури приблизно $700 - 1000^\circ C$, тривалість процесу – від декількох хвилин до декількох годин), пропорції між буферним газом і газоподібним вуглеводнем (можливий склад суміші, наприклад, – ацетилен C_2H_2 і азот N_2 у пропорції 1 : 10), склад і структуру каталізатора (наприклад, дрібнодисперсний металевий порошок), то можна на поверхні каталізатора наростити достатньо високої якості одношарові або багатшарові вуглецеві нанотрубки завдовжки до декількох десятків мікрометрів і діаметром від декількох одиниць до декількох десятків нанометрів. Геометричні параметри нанотрубок істотно визначаються умовами процесу – температурою, тиском і сортом буферного газу, а також мірою дисперсності і сортом каталізатора. Привабливою особливістю цього методу є можливість контролю діаметра нанотрубок, що синтезуються, через контроль розмірів частинок каталізатора.

Серед методів вирощування вуглецевих нанотрубок за допомогою каталітичного розкладу вуглеводнів особливо значні перспективи мають ті з їхніх різновидів, які уможливають нарощування великої кількості нанотрубок на поверхні спеціально підготованих підкладок – шаблонів. Це забезпечує можливість створення великомасштабного промислового

виробництва приладів і пристроїв, що містять нанотрубки, зокрема електронних польових емітерів.

Численними дослідженнями було встановлено, що найвищий ступінь однорідності вуглецевих нанотрубок, вирощених методом піролітичного розкладу вуглеводнів у присутності каталізатора, досягається у разі використання пористої підкладки з максимально високим ступенем однорідності пор. На цьому етапі як підкладки успішно використовуються мезопористі пластини з оксиду кремнію, мембрани з анодованого оксиду алюмінію, мікропористі кристали $AlPO_4$ тощо.

Як можна зрозуміти з рис. 7.8, *a*, у результаті вирощування на поверхні підготованій в описаний спосіб підкладки поруватого кремнію утворювалися тривимірні періодично упорядковані масиви вертикальних блоків вуглецевих нанотрубок, сформованих на покритих залізом площадках підкладки. Ширина блоків, як показали дослідження за допомогою сканувального електронного мікроскопа, була такою самою, як ширина залізних площадок. Блоки мали чітко окреслені краї і кути.

Дослідження структури блоків за допомогою електронної мікроскопії на просвіт показали, що вони формуються із чистих багатостінних вуглецевих нанотрубок, які доволі щільно упаковані й утворюють гігантські за кількістю трубок пучки, причиною чого, очевидно, є ван-дер-ваальсівська взаємодія між нанотрубками. Діаметр нанотрубок, отриманих на підготованій у такий спосіб поруватій кремнієвій підкладці, становив 16 нм. Нанотрубки мали досконалу структуру і по всій довжині мали низьку густину дефектів, що ілюструє вставка на рис. 7.8, *a*.

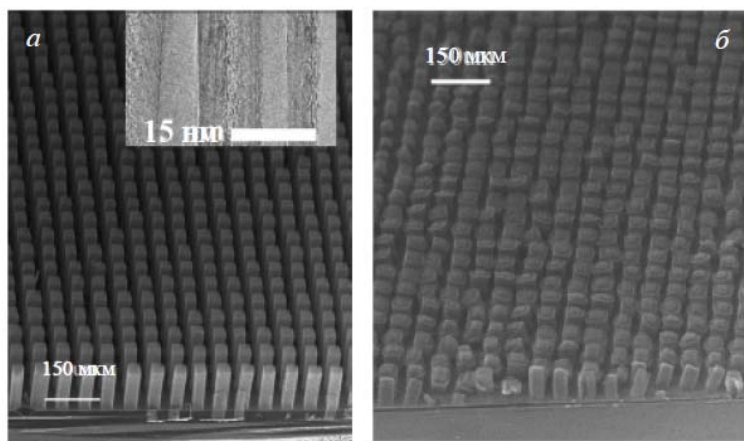


Рис. 7.8. Зображення матриць вуглецевих нанотрубок, вирощених на підкладці поруватого (а) і гладкого (б) кремнію, отримані за допомогою сканувального електронного мікроскопа.

Тривимірні періодично впорядковані масиви блоків вуглецевих нанотрубок виростили також і на плоскій (100) кремнієвій підкладці (рис. 7.8, *б*). Однак, на відміну від підкладок поруватого кремнію, тут часто спостерігалися нахилені до підкладки блоки, а також наявність на їхніх вершинах частинок залізного каталізатора.

Це свідчить про слабшу взаємодію на межі розділу між нанотрубками і плоскою поверхнею кремнію. Іншою важливою відмінністю є гірше вирівнювання блоків нанотрубок на плоскій підкладці відносно поруватої. Крім того, синтезовані на плоскій кремнієвій підкладці нанотрубки мали більший діаметр і проявляли тенденцію до дефектності структури. Втім, надзвичайна простота використання плоских кремнієвих підкладок для вирощування орієнтованих і упорядкованих масивів нанотрубок на великих підкладках робить цей підхід доволі привабливим.

7.3. Очищення та розділення нанотрубок

Очищення та розділення нанотрубок можна поділити на декілька етапів:

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

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

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

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

На першому етапі очищення матеріалу-сирцю позбуваються оксидів і частинок каталізатора, які містяться у ньому. Для цього вихідний матеріал протягом 3 годин прогривають в 65 % азотній кислоті. Результатом такого оброблення кислотою є втрата матеріалом-сирцем близько 20 % своєї маси і формування ним чорного колоїдного розчину в кислоті. Колоїдний розчин за допомогою центрифуги розділяють на два компоненти – прозору жовто-коричневу кислотну рідину, яка спливає і яку зливають, і на чорний осад, який залишається на дні центрифуги. Корисний матеріал – вуглецеві нанотрубки – залишається у чорному осаді. На цій стадії очищення осад містить ще значну кількість захопленої кислоти. Тому наступним кроком очищення є вимивання з нього кислотних залишків. Для цього з осаду

готують повторну суспензію, тепер уже в дистильованій воді, і здійснюють її центрифугування. Після кількох послідовних циклів промивання і центрифугування вміст кислоти у продуктах очищення значно зменшується.

Щоб видобути вуглецеві нанотрубки з осаду, що залишився, і збагатити ними рідку фазу, останній піддають диспергуванню у дистильованій воді за допомогою коротких ультразвукових імпульсів. Це приводить до формування слабо окисненої суспензії, що містить близько одного міліграма виключно одностінних нанотрубок і наночастинок на один мілілітр дистильованої води, яку відділяють від залишків осаду простим зливанням. На цьому етапі очищення вихідного матеріалу з його складу виводиться більшість частинок металевих каталізаторів, які розчиняються у кислоті.

Наступним етапом очищення є оброблення водної суспензії, що містить одностінні вуглецеві нанотрубки, ультразвуком. Тривалість такого оброблення становить близько однієї хвилини. Основне призначення цього етапу – відділити нанотрубки і наночастинки одні від інших. Водночас оброблення ультразвуком, звичайно, подрібнює наночастинки, а також розбиває нанотрубки і їхні пучки. Але, зрештою, відмінності у розмірах між одностінними нанотрубками і розбитими частинками зростають, що є дуже важливим для їхнього подальшого взаємного розділення. Стан очищеного матеріалу після другого етапу очищення ілюструє рис. 7.9.

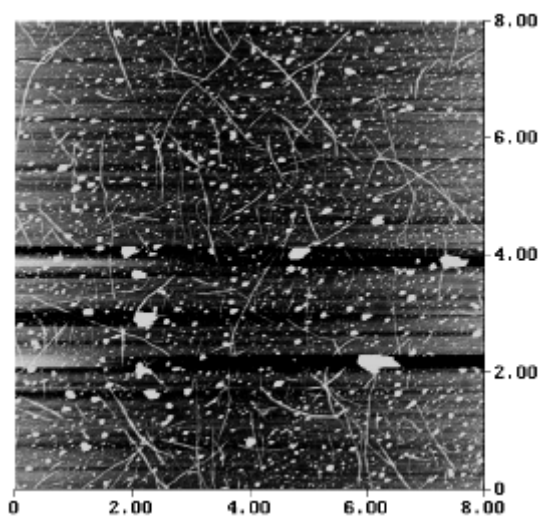


Рис. 7.9. Зображення матеріалу одностінних вуглецевих нанотрубок після оброблення азотною кислотою, дистильованою водою, центрифугуванням та ультразвуком, одержане за допомогою атомної силової мікроскопії, яке фіксує наявність великої кількості домішок та окремих пучків нанотрубок.

Завершальним і найважливішим етапом очищення вуглецевих нанотрубок є їхнє розділення за допомогою хроматографії. Її відмінною рисою у застосуванні до нанотрубок є використання як стаціонарної фази, через яку пропускається суспензія, що містить вуглецеві нанотрубки, поруватого полімерного матеріалу – поліакрилату калію.

Принцип методики рідинної хроматографії з використанням як стаціонарної фази поруватого поліакрилату калію схематично показує рис. 7.10. Для забезпечення елюації розчину крізь хроматографічні колонки, часто використовують високий тиск. У такому разі проходження компонентів суспензії крізь гель забезпечується відпompовуванням і створенням вакууму, що стимулює набухлий полімер діяти як губка.

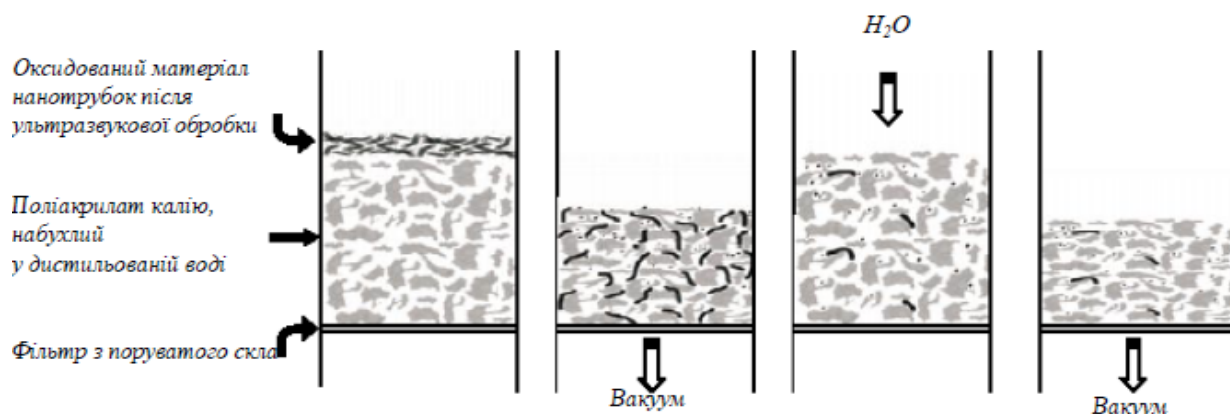


Рис. 7.10. Схематичне зображення хроматографічного очищення вуглецевих нанотрубок з використанням поліакрилату калію

Одностінні вуглецеві нанотрубки розмірів, за яких вони не захоплюються порожнинами, вільно рухаються каналами пор, проникаючи крізь гель і фільтр з поруватого скла як перша фракція. Такі нанотрубки становлять близько 40 % від загальної їхньої маси у суспензії. Якість одностінних вуглецевих нанотрубок першої фракції ілюструє мікрофотографія, отримана за допомогою атомної силової мікроскопії, наведена на рис. 7.11,*а*.

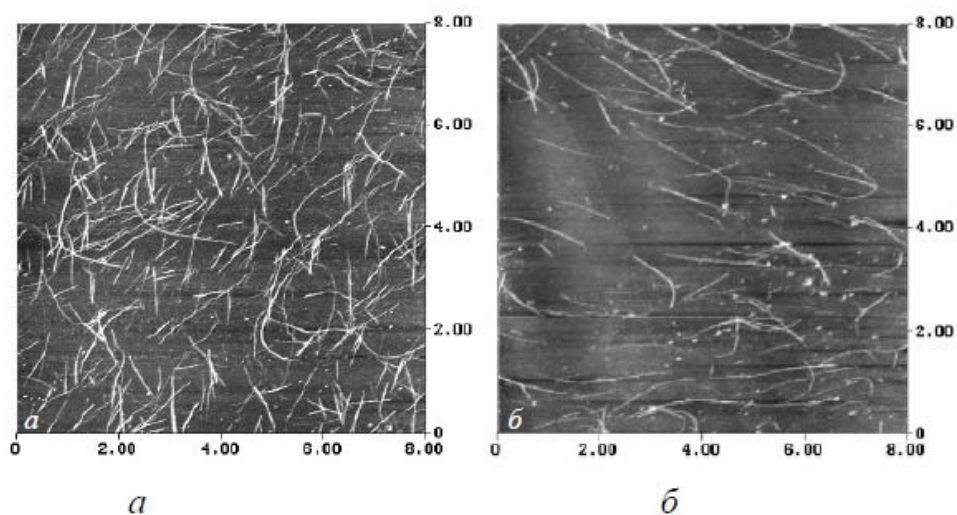


Рис. 7.11. Зображення першої (*а*) і другої (*б*) фракцій одностінних вуглецевих нанотрубок після хроматографічного розділення з використанням поліакрилату калію як нерухомої фази, одержані за допомогою атомної силової мікроскопії.

Матеріал, що залишився в порах гелю після першого проходження суспензії, містить значну кількість інших фракцій одностінних вуглецевих нанотрубок нижчої якості. Вони можуть бути вимиті за допомогою стимулювання додаткового набухання гелю у дистильованій воді і відпомповування вмісту пор. Якість другої фракції хроматографічної обробки матеріалів, що містять одностінні вуглецеві нанотрубки, можна оцінити на рис. 7.11,б.

Як бачимо, перша фракція матеріалу, виділеного за допомогою такої розмірної хроматографії, містить велику кількість одностінних вуглецевих нанотрубок і зовсім малу кількість домішок, які на мікроснімку проявляються у вигляді світлих точок більшого чи меншого діаметра. Як правило, це аморфний вуглець, але серед цих домішок є й мікрочастинки металевих каталізаторів. Наступна фракція очищеного матеріалу, як видно з рис. 7.11,б, містить значно більше наночастинок і продуктів руйнування, ніж перша. А більшість роздробленого ультразвуковим обробленням вуглевмісного матеріалу, у зв'язку зі специфікою стаціонарної фази хроматографічної установки, залишається у порах поліакрилату калію.

Очищення вуглецевих нанотрубок за допомогою технічних прийомів фільтрування, центрифугування і хроматографії диспергованих ультразвуком суспензій вихідних матеріалів дає змогу до певної міри відділити великі частки від індивідуальних нанотрубок, розділити їх за розмірами, але вона не відділяє повною мірою нанотрубки від наночастинок. Тому необхідними є додаткові засоби очищення, які б давали змогу позбутися вмісту вуглецевих наночастинок різної природи, структури і форми. Непотрібні вуглецеві конструкції за сприятливих обставин можна було б знищити звичайним окисненням, яке приводить до утворення вуглекислого газу, котрий летить. Оксиди, які не летять, можна розчинити, додатково обробивши у придатній для цього кислоті. Сприятливі обставини повинні означати те, що окиснюються непотрібні частинки, а окиснення потрібних або зовсім не відбувається, або відбувається набагато повільнішими темпами. Саме останній варіант і реалізується у разі вуглецевих нанотрубок, коли конденсат, що містить нанотрубки, обробляють за високих температур за допомогою кисню чи звичайного повітря.

На різних стадіях оброблення відбувається не тільки очищення нанотрубок, але й певні пошкодження їхньої структури. Більшість дефектів, які виникають на цих стадіях, можуть бути заліковані або видалені за допомогою високотемпературного відпалу у вакуумі за температур, вищих, ніж 1000°C.

Узагальнюючи, можна зазначити, що основними технологічними прийомами, які нині використовуються для очищення і розділення вуглецевих нанотрубок, є розмочування вихідних матеріалів у придатних поверхнево-активних рідких розчинниках, ультразвукове диспергування колоїдних розчинів, фільтрування і центрифугування приготованих суспензій, їхня хроматографія, окисдування на повітрі чи в кисневій атмосфері, оброблення у кислотах і високотемпературний відпал у вакуумі.

7.4. Методи виробництва наноструктур

Існує безліч технологій, за допомогою яких можна виробляти наноструктури з різними ступенями якості, швидкості і ціни. Всі підходи можна розділити на два великі класи, які отримали назву «top-down» і «bottom-up» (їх можна перевести як відповідно «зверху-вниз» і «знизу-вгору»). Підхід «top-down» включає в себе технології, в яких бажаний нанооб'єкт виготовляється з об'ємного матеріалу, з якого видаляється зайві частини. Навпаки, в технологіях що входять в підхід «bottom-up», нанооб'єкт виготовляється з елементарних блоків меншого, ніж він, розміру. Порівняння двох підходів наведено в Таблиці.

В даний час за допомогою методів «top-down» і «bottom-up» можуть вироблятися структури приблизно однакового розміру. Це проілюстровано на рис. 7.12, де для різних методик зображено залежність розмірів контрольовано вироблених об'єктів від часу. Те, що методики «top-down» і «bottom-up» сходяться, відкриває можливості створення нових, гібридних способів виробництва наноструктур.

Таблиця 7.1. Порівняння методів, продуктів і властивостей технологій «top-down» і «bottom-up».

	Bottom-up («знизу-вверх»)			Top-down («зверху-вниз»)	
Метод	Хімічний синтез	Само-сборка	Позиційна збірка	Літографія	Прецизійна механіка
Проміжні продукти	Частинки молекули	Кристали, Плівки, Трубки	Експериментальні атомні або молекулярні пристрої	Маски для інтегральних мікросхем	Прецизійна обробка поверхонь
Кінцеві продукти	Косметика, Фарби, Паливні добавки, Каталізатори	Дисплеї		Комп'ютерні чіпи Лазери на квантових ямах MEMS	Високоякісні дзеркала і поверхні в механізмах
Плюси	<ul style="list-style-type: none"> • малі витрати речовини і енергії • мала кількість відходів • «однорідність» властивостей продукту * 			<ul style="list-style-type: none"> • великі обсяги виробництва • висока швидкість • висока складність одержуваних структур 	
Мінуси	<ul style="list-style-type: none"> • низька швидкість • можливе отримання різних продуктів або продуктів з різними розмірами 			<ul style="list-style-type: none"> • великі витрати речовини і енергії • багато відходів • велика складність контролювання структур на нанорозмірному рівні 	
Основні задачі	Отримання все більших структур з достатньою швидкістю і якістю			Отримання все більш малих структур з достатньою точністю	

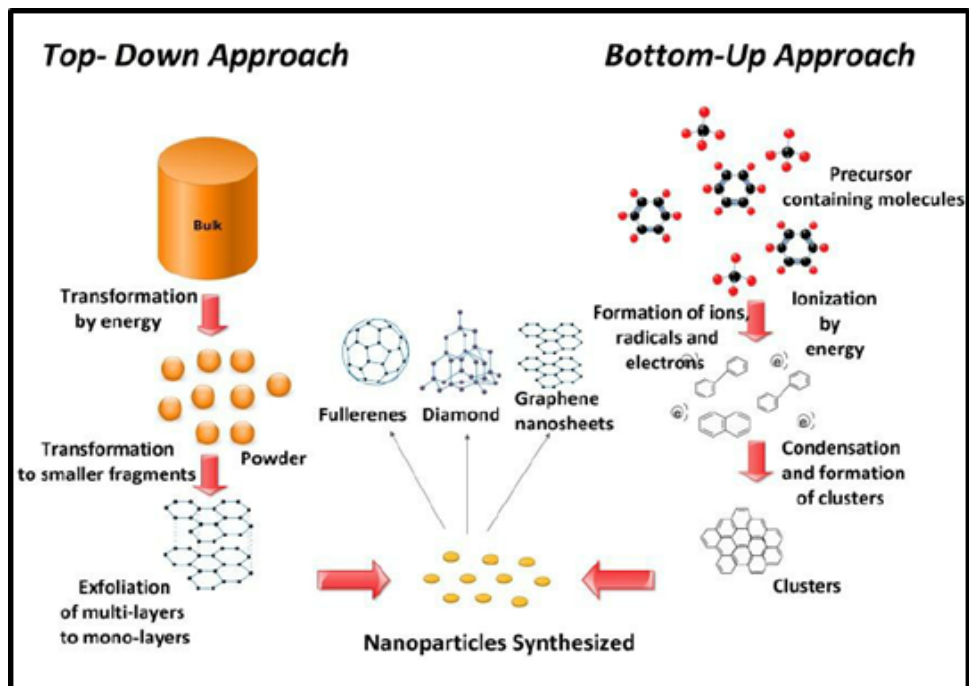


Рис. 7.12. Підходи «знизу вгору» та «зверху вниз» у синтезі наноматеріалів на основі вуглецю.

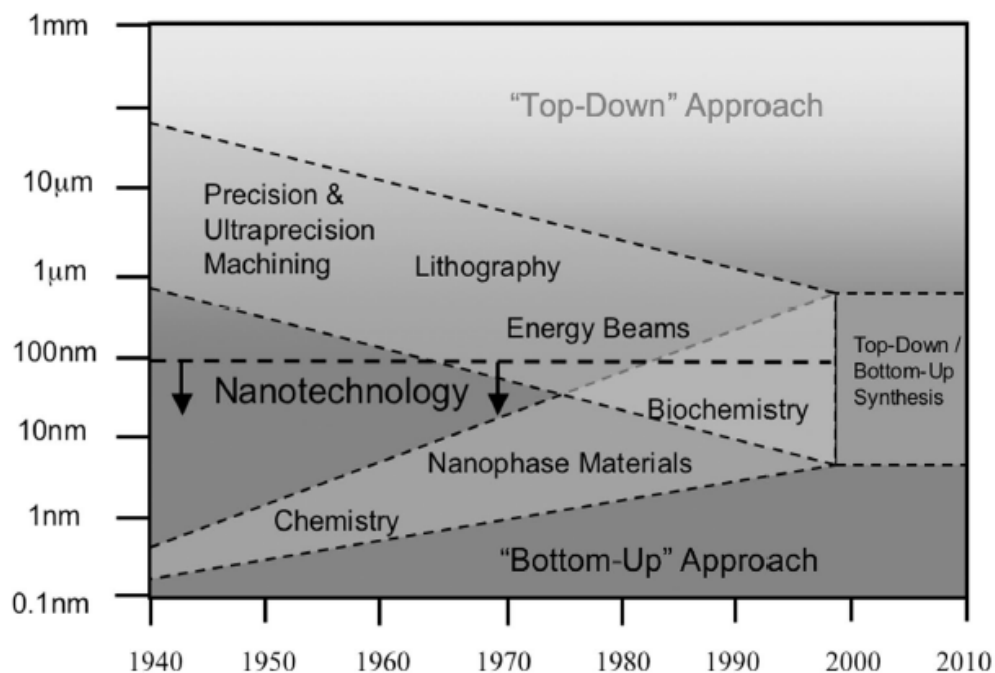


Рис.7.13. Для різних методик «top-down» і «bottom-up» зображено залежність розмірів контрольовано вироблених об'єктів від часу.

7.4.1. Методи «Знизу-вгору» (Bottom-up)

Методи знизу-вгору, як уже було сказано, включають в себе виробництво наноструктур з елементарних блоків малого розміру, як правило, безпосередньо з атомів і молекул. Безліч технік, спрямованих на досягнення цієї мети, можна розділити на три підходи: хімічний синтез, самосборка і позиційна зборка (табл. 7.1). При цьому тільки в останньому підході кожен атом або молекула доставляється на своє місце повністю

керованим способом. Найбільш поширеним є підхід, при якому велика кількість атомів, молекул або частинок формують наноструктуру за допомогою природних процесів.

Хімічний синтез

Хімічний синтез - це метод виробництва «сирого» матеріалу, такого як молекули або частинки, який може бути використаний або безпосередньо, або як вихідний матеріал для побудови більш складних наночастинок за допомогою процесів самозборки і позиційної збірки.

Зазвичай хімічний синтез складається з трьох етапів. На початковому етапі береться вихідна речовина (його іноді називають попередник, precursor), яке може бути в будь-якому фізичному стані (газ, рідина, тверде тіло) або суміші цих станів. Перший крок полягає в тому, щоб привести його в інше фізичний стан (рідку або газоподібну фазу), при якому з певною ймовірністю можуть утворюватися наночастинки. Другий крок полягає в тому, що речовина в даному стані піддають хімічній дії, за допомогою якого з попередника виходить потрібна речовина; остання формується в наночастинки.

Третій крок полягає в тому, що масу різнорідних продуктів очищають і вибирають необхідні наночастинки; для цього може знадобитися ще одна зміна фізичного стану або навіть проведення додаткової твердотільної реакції.

Частинки зазнають найбільшого хімічне і фізичний вплив при цих процесах, якщо вони знаходяться в газоподібній фазі. Однак при цьому вони мають сильну тенденцію до агломерації; тому дуже часто хімічний синтез наночастинок проводиться в рідкій фазі. У рідкій фазі краще контролюються поверхневі взаємодії; крім того, працівники піддаються меншому ризику впливу від продуктів синтезу.

За допомогою зазначених методів хімічного синтезу можуть бути отримані матеріали, унікальні за своїми властивостями, для виробництва яких не існує інших методів. Треба звичайно відзначити, що більшість наноструктурованих матеріалів в даний час проводиться лише в лабораторних умовах і в малих кількостях (зі швидкістю не більше кілограма в день).

Самозбірка

Самозбірка – це метод класу знизу-вгору, при якому атоми або молекули самі шикуються в наноструктури за допомогою фізичних або хімічних взаємодій між ними. Прикладом процесу самозбірки може служити утворення сніжинок або вуглецевих нанотрубок. Незважаючи на те, що в природі самозбірка зустрічається досить часто, в технології цей метод став застосовуватися зовсім недавно. Через те, що в процесах самозбірки можуть утворюватися досить складні структури і при цьому витрачається значно менше вихідної речовини і енергії в порівнянні з процесами класу зверху-вниз, є досить сильна, в т.ч. економічна, тенденція до все більшого впровадження цього методу в промисловість.

Однак в даний час розуміння процесів, що протікають при самозбірці, недостатньо хороше і виробляються з його допомогою тільки дуже прості

структури. Для того щоб поліпшити знання в цій області, належить провести велику кількість досліджень, як експериментальних, за допомогою вимірювальних технік з атомною роздільною здатністю, так і за допомогою методів чисельного моделювання.

Великою проблемою в застосуванні методу самозбірки є його маленька швидкість. Частина досліджень показує, що на цю швидкість можна впливати, прикладаючи до системи зовнішній вплив (наприклад, електричне або магнітне поле). Така самозбірка називається спрямованою (рис.7.14).

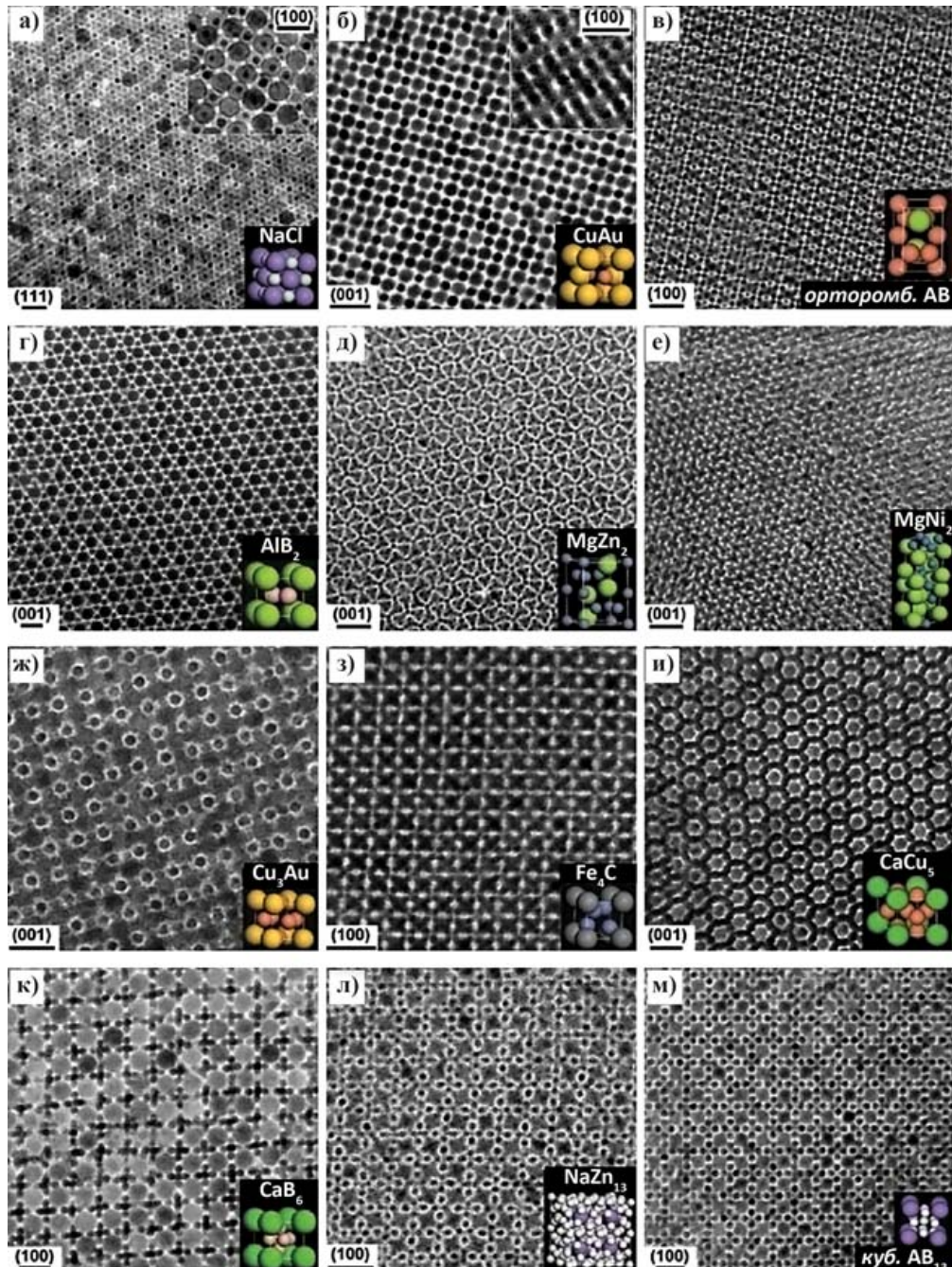


Рис. 7.14. Приклади самозбірки: характерні проекції бінарних надрешіток, утворені різними наночастинками та модельні елементарні комірки відповідних трьохмірних структур.

Ще однією проблемою процесів самозбірки є те, що дуже часто на виході системи виходить різні продукти. Так, наприклад, при виробництві вуглецевих нанотрубок на виході виходять трубки різного діаметру і з хаотичним змішуванням одно- і багатостінних нанотрубок. Навчитися керувати процесами самозбірки так, щоб на виході виходив тільки потрібний продукт, є важливою і поки не вирішеною до кінця задачею.

Позиційна збірка

Останнім методом класу знизу-вгору є позиційна збірка – технологія вибудовування наноструктур за допомогою безпосереднього маніпулювання атомами або молекулами. Для цієї мети застосовуються такі техніки як зондова мікроскопія і оптичний пінцет. Звичайно, дана техніка є дуже складною і дорогою і виходять пристрої доступні лише на лабораторному рівні.

Для прискорення процесів позиційної збірки можна використовувати нанорозмірні машини, які б паралельно робили атом за атомом необхідні наноструктури. Однак поки ця ідея залишається лише на спекулятивному рівні.

7.4.2. Методи «Зверху-вниз» (Top-down). Нанолітографія.

Методи зверху-вниз "top-down" застосовуються для виробництва наноструктур вже протягом, щонайменше, 30 років. В основному, це літографія та прецизійна механіка, і вони отримали свій розвиток в рамках напівпровідникової промисловості. Ці методи є досить надійними і дозволяють отримувати дуже складні об'єкти. Основними їх мінусами є високе споживання енергії, високий рівень відходів і дорожнеча цих методів. Однак на сьогоднішній день не існує альтернативних їм технологій класу «bottom-up», за допомогою яких можна було б проводити, наприклад, комп'ютерні чіпи, хоча роботи в цьому напрямку ведуться.

Прецизійна механіка

Ультра-прецизійна механіка і ультра-прецизійна обробка лежать в основі значної частини виробничих циклів в електронній промисловості. Дійсно, вони необхідні при виготовленні гладких напівпровідникових підкладок для комп'ютерних чіпів, для позиціонування підкладки при багатоступінчастої літографії, для виготовлення надточних оптичних систем в літографічних машинах; надточна механіка потрібна для функціонування таких широко поширених апаратів як комп'ютерні жорсткі диски, приводи CD і DVD.

В даний час ультра-прецизійні механічні апарати можуть досягати величезної точності. Зокрема, точність визначення положення артефакту досягає до 10^{-7} : положення точки на підкладці розміром десятки сантиметрів визначається з похибкою менше 100 нм; шорсткість поверхні після полірування може бути порядку 0.5-1 нм (хоча такі показники досягаються на досить простих поверхнях і з невисоким рівнем виходу). Для досягнення таких результатів потрібно складне устаткування, яке включає в себе: надміцні матеріали для різки (базуються на алмазі або кубічному нітриді бору); дуже жорстка, точна механіка; нові матеріали для підшипників;

надточні сенсори положення, відповідна електроніка і високі технології для виробництва приводів. Для подібних процесів дуже важливим є захист від зовнішніх шумів і коливань температури (точність останньої повинна досягати до 0.01 градуса Цельсія).

7.5. Нанолітографія

Літографія – це найбільш широко поширений метод виготовлення наноструктур; він лежить в основі всієї індустрії інформаційних технологій. Завдяки можливості виробляти структури з роздільною здатністю в області нанометрів дозволив ІТ досягти сучасного рівня розвитку і розвиватися далі.

Розглянемо наступні види літографії:

1. СТМ-нанолітографія
2. АСМ-нанолітографія наноградування наночеканка електрична НЛ, термохімічна НЛ, Dip Pen НЛ
3. Літографія NanoPen
4. Атомная літографія
5. Наноімпринт літографія (NIL)
6. Літографія наносферами

7.5.1. Скануюча зондова нанолітографія

Скануючий зондовий мікроскоп (можна використовувати як інструмент для модифікації поверхні зразка. В області локального контакту зонда зі зразком можуть виникати досить великі сили, напруженості електричного поля і щільності електричних струмів (рис. 7.15).

Роздільна або спільна дія цих факторів може призводити до помітної локальної модифікації поверхні зразка та зонда.

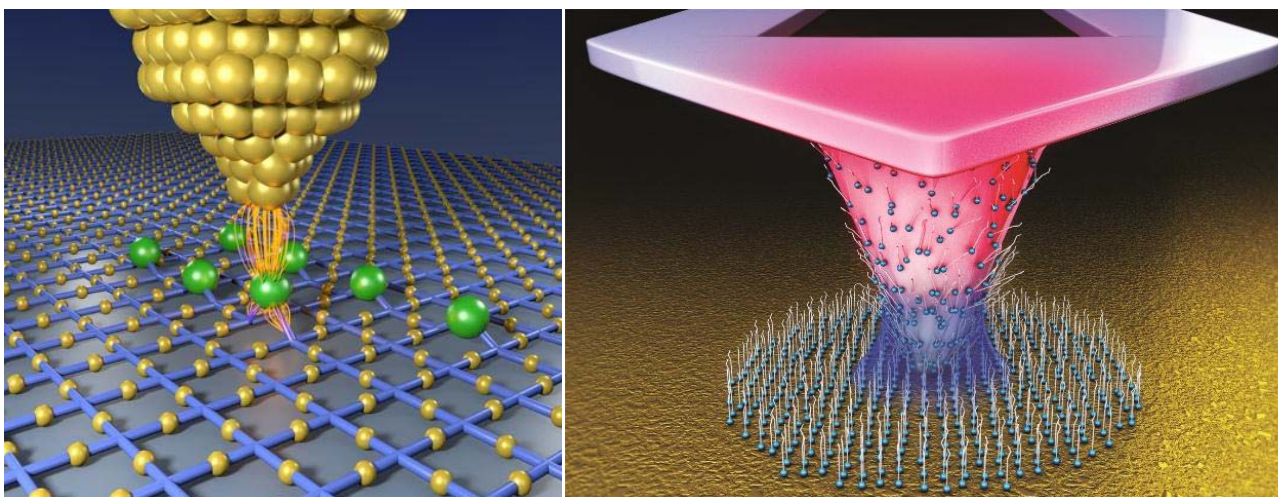


Рис. 7.15. Використання СЗМ для створення наноструктур

Тобто, підвищуючи рівень взаємодії між зондом і зразком, можна перевести СЗМ із вимірювального режиму роботи з нульовим або мінімальним рівнем руйнування досліджуваної поверхні, ітографічний

режим, що забезпечує створення на поверхні зразка заздалегідь заданих структур з нанометровими розмірами (рис. 7.16).

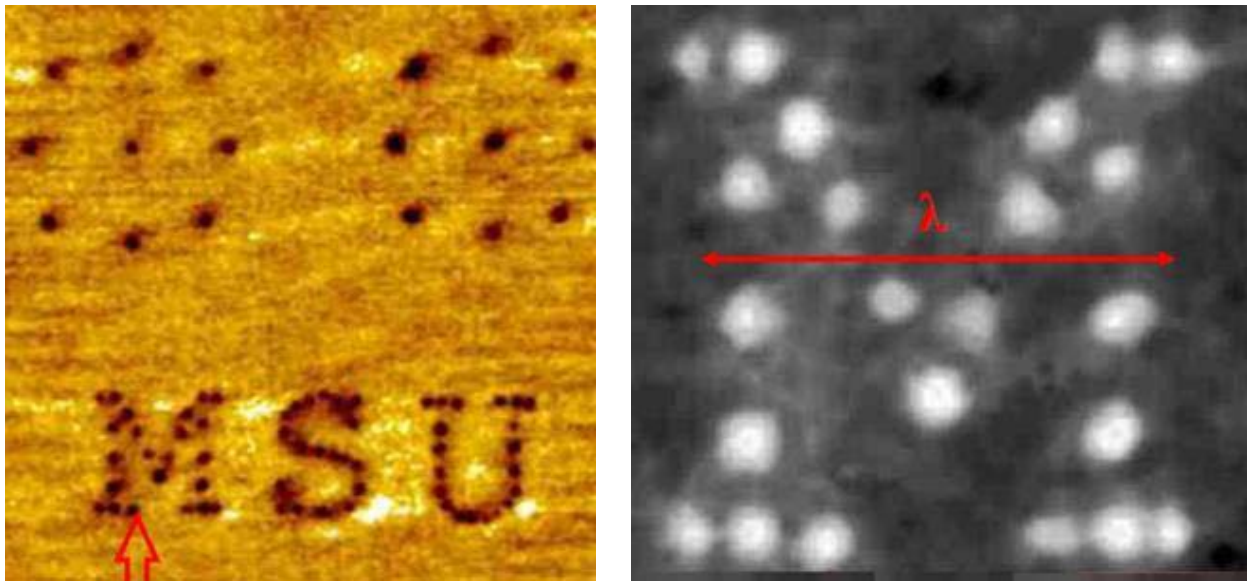


Рис. 7.16. АСМ зображення ділянки поверхні, обробленої близькопольним мікроскопом

Розрізняють наступні види СЗМ літографії:

1. СТМ літографія
2. АСМ силова літографія наногравування та наночеканка
3. АСМ анодно окислювальна літографія
4. Інші специфічні види (електростатична зарядова літографія, Dip Pen літографія за допомогою зонда близькопольного оптичного мікроскопа та ін.

Шляхом застосування підвищеної напруги або зусилля зонд може захопити атом з поверхні зразка і перенести його в інше місце. Таким чином, виникає можливість поатомного складання будь-яких молекул і наноструктур а в перспективі їх виробництво в макроскопічних обсягах.

За допомогою скануючого тунельного мікроскопа (СТМ) можна проводити ряд нанолітографічних операцій: модифікацію поверхні, перенос матеріалу зонда на зразок і навпаки, перенос матеріалу зразка на зонд.

Найбільш простий спосіб модифікації поверхні за допомогою СТМ полягає у безпосередньому контактному впливі СТМ зонда на поверхню (Рис. 7.17). Це призводить до появи ямки на поверхні зразка, але при цьому може ушкоджуватися зонд СТМ.

Більш щадний спосіб впливу на поверхню полягає в подачі на зразок струмового імпульсу. Поверхня зразка під зондом при цьому може розплавлятися і навіть частково випаровуватися.

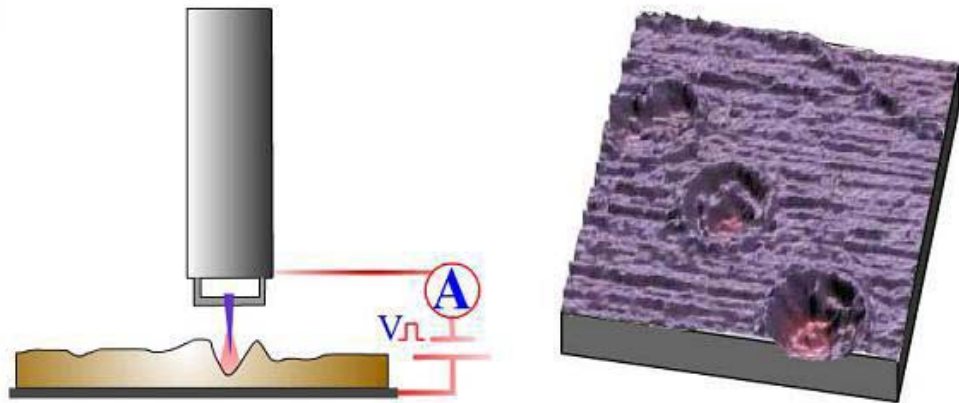


Рис. 7.17. Приклад використання скануючого тунельного мікроскопа для створення наноструктур

Атомарно точне складання антиферромагнетика за допомогою наконечника скануючого тунельного мікроскопа. Атоми заліза (зелений колір) розміщуються на підкладці з нітриду міді та зв'язуються двома атомами азоту (сині стрижні) у регулярному порядку, розділені одним атомом міді (жовтий колір).

7.5.2. АСМ Нанолітографія

Розрізняють наступні види АСМ Нанолітографії:

1. Силова літографія (Гравірування) заснована на безпосередньому статичному механічному впливі гострого зонда на поверхню підкладки.
2. Силова контактна переривчаста літографія наночеканка. Для її проведення необхідно, щоб зразок був м'якшим за робочу поверхню зонда.
3. Електрична нанолітографія (ЕН). Вона може бути або контактною (безпосередній вплив), або потоковою.
4. Термохімічна нанолітографія заснована на використанні нагрітої кремнієвої голки атомно-силового мікроскопа.
5. Dip-Pen нанолітографія.

АСМ-Нанолітографія. Гравірування

АСМ літографія-гравірування здійснюється статичним впливом зонда на поверхню підкладки.

При її здійсненні з використанням методики звичайної контактної силової мікроскопії зонд мікроскопа переміщається по поверхні підкладки з досить великою силою притиску, так що на підкладці (або на шарі резиста, що лежить на ній) формується малюнок у вигляді поглиблень подряпин.

Головний недолік способу швидкого руйнування зонда. Недоліком способу є також те, що при формуванні наноканавки статичним впливом зонда випадкові торсіонні вигини кантилевера призводять до крайових неоднорідностей малюнка.

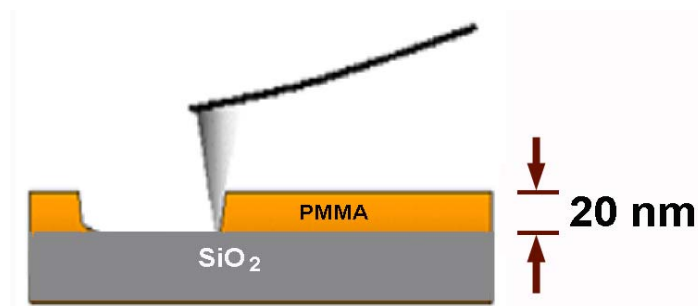


Рис. 7.18. Скрайбування (видалення) наночару полімеру ПММА голкою АСМ

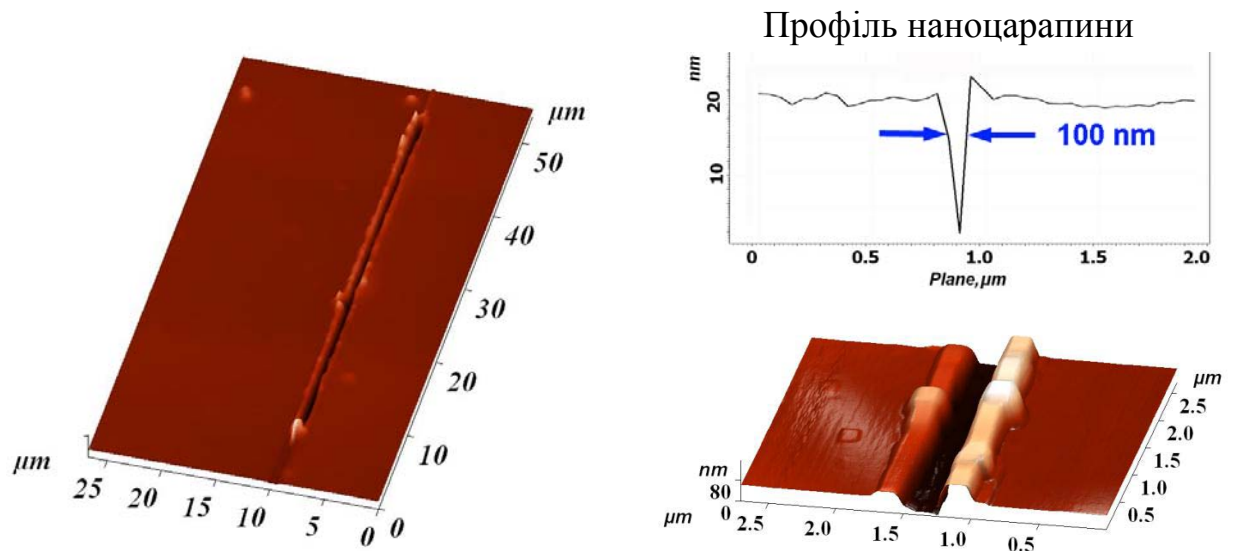


Рис. 7.19. АСМ зображення поверхні полімеру після скрайбування

АСМ Нанолітографія. Наночеканка.

При здійсненні наночеканки вплив на поверхню підкладки відбувається за рахунок формування заглиблень зондом, що коливається, при цьому використовується переривчасто контактний метод сканування.

Такий метод нанолітографії не створює спотворень і дозволяє проводити візуалізацію сформованого малюнка без серйозної дії на поверхню підкладки або речиста (рис. 7.20).

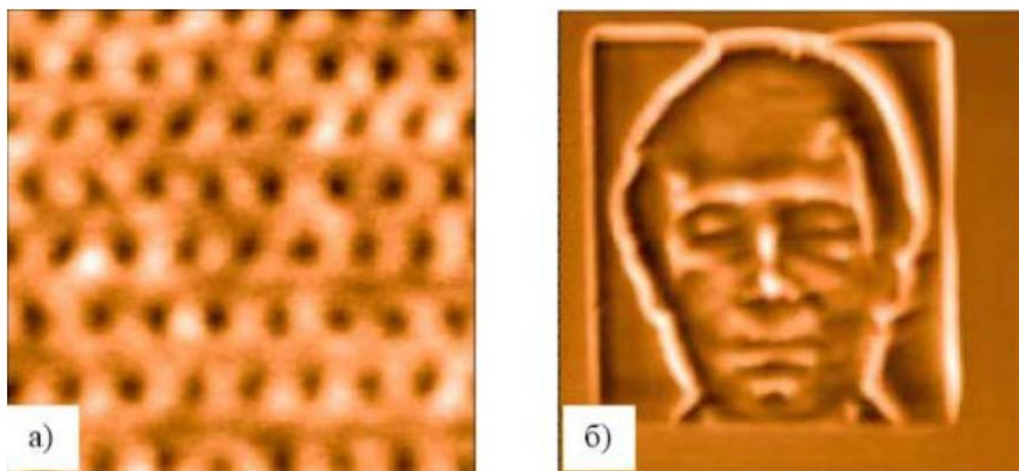


Рис. 7.20. АСМ зображення поверхні після наночеканки

Короткочасне «проколювання» поверхні також захищає зонд від швидкого руйнування.

АСМ анодно-окислювальна літографія (електрична).

Це один з варіантів АСМ електричної літографії. З її допомогою можна змінювати як геометричні характеристики поверхні, так і локальні електрофізичні властивості.

Наприклад, приладене електричне зміщення до провідного кантилівера стимулює протікання електрохімічних процесів на поверхні безпосередньо під зразком, при цьому може відбуватися окислення металевих шарів.

Зокрема, індукований зондом процес окислення надтонкого шару титану на поверхні кремнію представлений на рис. 7.21.

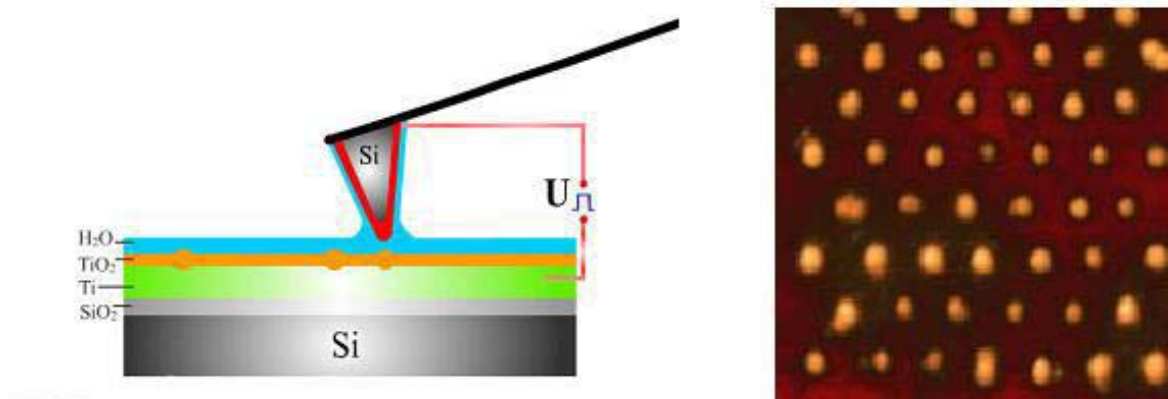


Рис. 7.21. Процес окислення надтонкого шару титану на поверхні кремнію

В умовах навколишнього повітря або іншого вологого середовища поверхні зразка та зонда вкриті шаром адсорбованої води.

Коли зонд наближається до поверхні досить близько, ці шари приходять у контакт, і під дією капілярних сил утворюється водяний місток

При прикладанні відповідної різниці потенціалів на межі вода-поверхня, у воді та на зонді ініціюється електрохімічна реакція.

Якщо поверхня заряджена позитивно, то зонд і поверхня вступають у електрохімічну взаємодію як катод та анод відповідно. Окиси починають рости в точці поверхні строго під зондом (рис. 7.22).

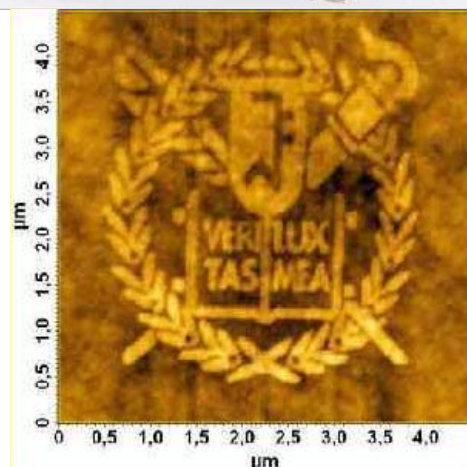
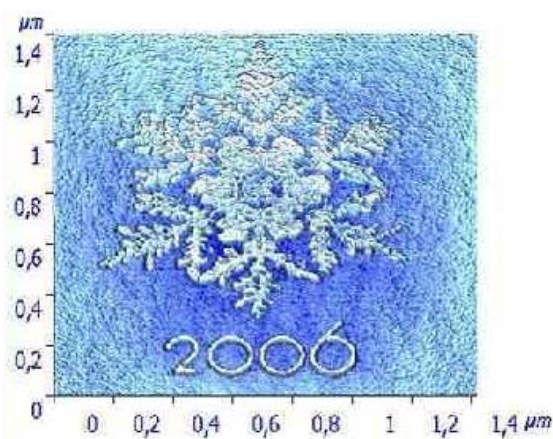


Рис.7.22. АСМ анодно-окислювальна літографія

АСМ. Термохімічна нанолітографія.

Дослідники з Університету Іллінойсу розробили «диво зонд», за допомогою якого став можливим метод термохімічної нанолітографії (TCNL) (рис. 7.23). Зонд розігрівається до температури вище 1000 °С, при цьому він так само швидко охолоджується. Кількість циклів нагрівання/охолодження може доходити до одного мільйона разів на секунду. Як кажуть вчені, це найменше у світі кероване джерело тепла.

Отже, у разі термохімічної нанолітографії нагріта кремнієва голка атомно силового мікроскопа рухається по спеціальній тонкій полімерній плівці. Під впливом тепла на поверхні плівки починається хімічна реакція, в ході якої відповідні ділянки плівки трансформуються, змінюють свої хімічні властивості і також змінювати свої фізичні властивості (спектральні характеристики тощо) (рис. 7.24).

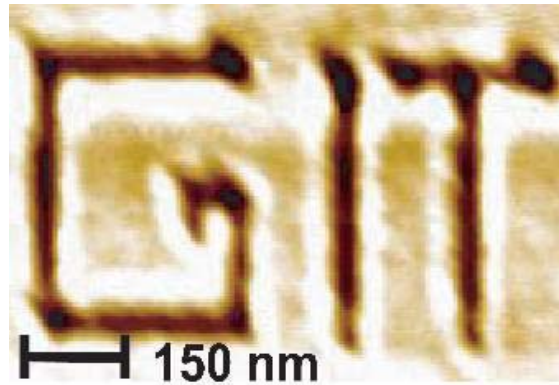


Рис. 7.23. Логотип Технічного Інституту Джорджії, написаний за допомогою трмохімічної нанолітографії



Рис. 7.24. Зображення зонда для трмохімічної нанолітографії

Основною ідеєю ТХНЛ є хімічні особливості плівки та використання гарячої голки. За рахунок того, що реакція на плівці запускається сама, вдається уникнути необхідності переносити речовини з голки на плівку як це робиться у більшості інших методів.

ТХНЛ дозволяє працювати на швидкості кілька міліметрів на секунду, тоді як інші сучасні методи лише на швидкості близько однієї десятитисячної міліметра на секунду.

Крім того, ТХНЛ може застосовуватися на повітрі, у вологому середовищі, без присутності сильного електричного поля, як інші методи. Мінімальні розміри, з якими можна працювати, використовуючи ТХНЛ близько 12 нм.

Наконечник атомно силового мікроскопа використовує тепло для перетворення оксиду графену на відновлений оксид графену речовину, яка може бути використана для виробництва наносистем.

АСМ Dip-Pen нанолітографія.

Dip Pen нанолітографія (перова нанолітографія або літографія глибокого пера DPN нанесення хімічного складу на підкладку за допомогою АСМ зонда. В DPN нанолітографії зонд мікроскопа покритий рідкими чорнилом, які при контакті пера атомно силового мікроскопа з поверхнею утворюють задані наноструктури (рис. 7.25).

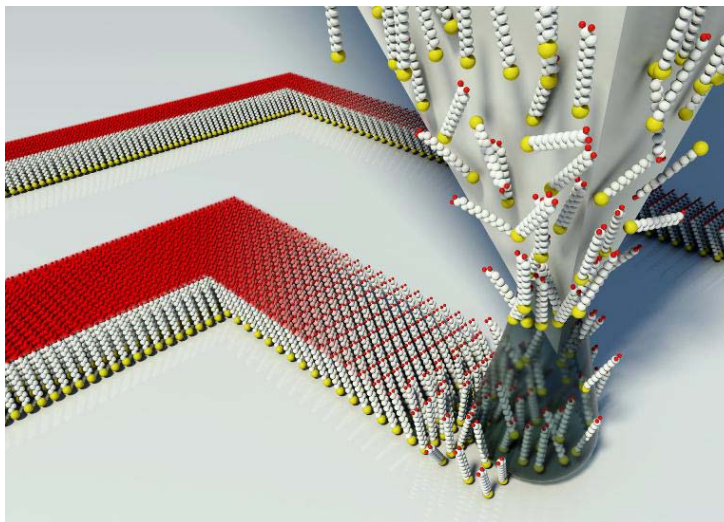


Рис. 7.25. АСМ Dip-Pen нанолітографія

Перова нанолітографія метод виробництва з використанням щупа скануючого зонда в якості пера авторучки для зображення наноструктур на поверхнях з використанням

якості чорнил довільних молекулярних структур.

За допомогою DPN можна нанести структури розмірами від кількох десятків нанометрів до десятків мікрон у той час як звичайна оптична нанолітографія використовується в напівпровідниковій промисловості, не може поки забезпечити таку точність.

Для друкарських технологій одного пера недостатньо, тому вчені скомбінували близько тисячі незалежно керованих пер (рис. 7.26).

Завдяки такому підходу, нанолітографія глибокого пера стала універсальним інструментом для виробництва напівпровідникових компонентів зі складною структурою.

Чорнило

1. **Молекулярні чорнила** зазвичай складаються з невеликих молекул, які знаходяться на голці зонда і доставляються на поверхню через меніск води. Молекулярні чорнила дозволяють створювати нанорозмірні об'єкти (десятки нм - мікрони). Приклад: тіюли, що наносяться на золоту підкладку, силани, що наносяться на скло або силікон.
2. **Рідке чорнило** може бути представлене будь-якими матеріалами, здатними перебувати в рідкому стані в умовах нанесення на підкладку. Чим більш в'язким є чорнило, тим краще контролюється отримуваний малюнок. Одночасно можливе нанесення відразу кількох компонентів. До складу чорнила можуть входити білки, пептиди, ДНК, гідрогелі,

сольові гелі, ліпіди, силани і т. д. Роздільна здатність при цьому менше, ніж у разі молекулярного чорнила.

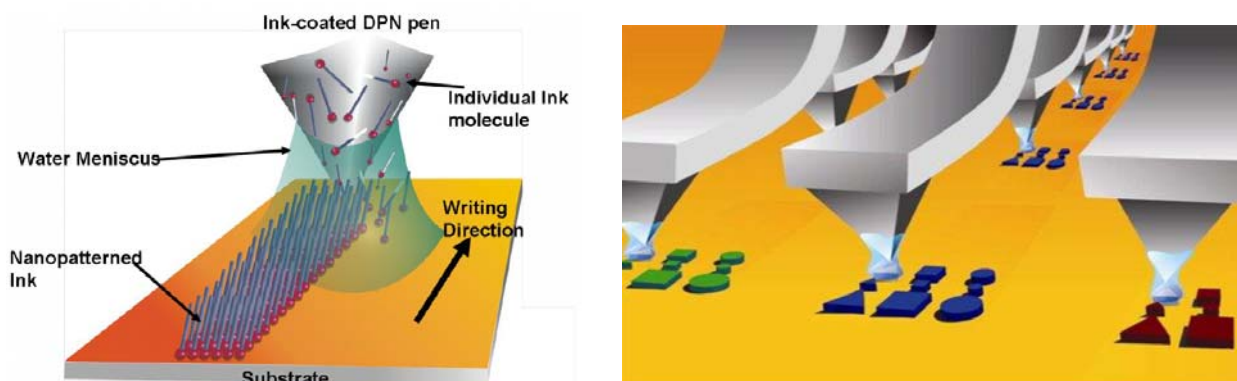


Рис. 7.26. Контакті пера, що використовуються в Dip-Pen нанолітографія

Нанолітографія глибокого пера (DPN дозволяє робити «масові» відбитки, наче наносистеми друкувалися на друкарському верстаті.

Розроблено установку, що дозволяє виробляти нанорозмірному діапазоні одночасно до 55000 наноструктур з атомарною точністю та однаковим молекулярним шаблоном на поверхні, для чого вчені скомбінували близько тисячі незалежно керованих зондів.

Nano Pen літографія

Основним недоліком Dip Pen нанолітографії є неможливість або складність динамічного нанесення наноструктур.

Метод нанесення наноструктур у режимі реального часу запропонував колектив вчених із Каліфорнійського університету Берклі, назвавши його **NanoPen літографія** (рис. 7.27).

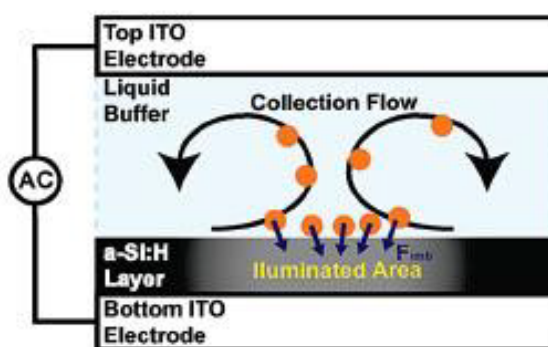


Рис. 7.27. Принцип роботи Nano Pen літографії

Запропонований ними пристрій складається з двох катодів, виготовлених з ІТО (оксид індію, легований оловом), з укладеним між ними рідинним шаром, що містить наночастинки, що наносяться, до яких прикладено (змінна) напругу. На нижній електрод нанесений шар гідрогенізованого аморфного кремнію.

Принцип роботи даного пристрою наступний: пучок випромінювання (лампа, лазер) створює пару електрон дірка в шарі аморфного кремнію, що сприяє локальному зростанню провідності. Це призводить до утворення неоднорідного поля в рідинному шарі, яке, у свою чергу, взаємодіє з наночастинками втягуючи або виштовхуючи їх із області з підвищеною напруженістю електричного поля. Це так звана діелектрофоретична сила (DEP).

Існує ще 2 сили, які визначають процеси, що протікають у даному пристрої індукована випромінюванням електроосмотична сила змінного струму (LACE) та електротермальна сила (ET). В результаті можна виділити два напрямки дії, перше збирає частинки на значному віддаленні разом (LACE+), а друге наносить їх на поверхню кремнієвого шару (в основному DEP).

NanoPen літографія відкриває шлях до швидкого та зручного способу впорядкування структур з наночасток від провідників до ланцюгів для створення майбутніх електронних пристроїв, медичних діагностичних тестів та іншого застосування.

Відмінною рисою описаного вище методу є можливість застосування малопотужного джерела зовнішнього випромінювання. На підтвердження своїх слів автори нанесли логотипи з наночастинок золота, використовуючи звичайний проектор.

Атомна нанолітографія

Зображення наносяться за допомогою атомної камери обскури з маскою з отворів, через які проникає пучок атомів (рис. 7.29).

Ідея є розвитком давно відомої ідеї камери обскури, що дозволяє створювати оптичні зображення за допомогою маленького отвору на екрані.

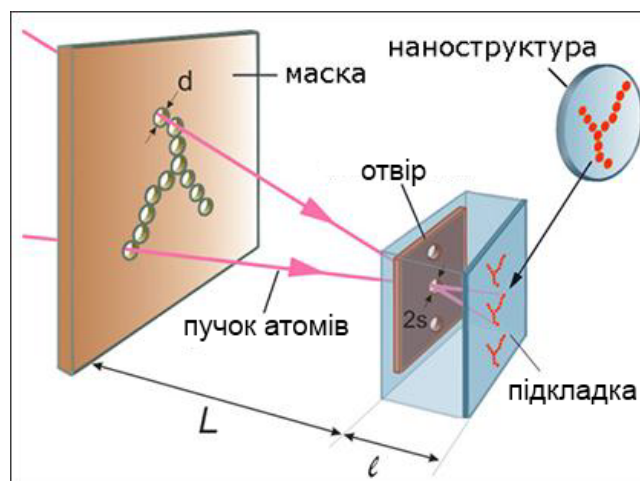


Рис. 7.28. Атомна нанолітографія за допомогою атомної камери обскури

Предмет, що знаходиться на деякій відстані від екрана, створює своє зображення в затемненій камері завдяки наявності невеликого отвору стінки камери. Зображення формується на задній стінці камери без застосування

будь-якої додаткової оптики на зразок звичних скляних лінз. Дозвіл визначається розміром отвору та відстанню між отвором та задньою стінкою.

Якщо замість світла використовувати пучок нейтральних атомів, можна створити зображення малюнка маски, яке формується при конденсації нейтральних атомів на поверхні.

Зображення нанометрових розмірів формується, якщо розмір отвору лежить у нанометровому діапазоні, а відстань між отвором та поверхнею у мікрометровому діапазоні.

На рис. 7.29. у лівій частині малюнка показані наноотвори у мембрані. Праворуч отримані наноструктури. Нижче приклад отриманої структури.

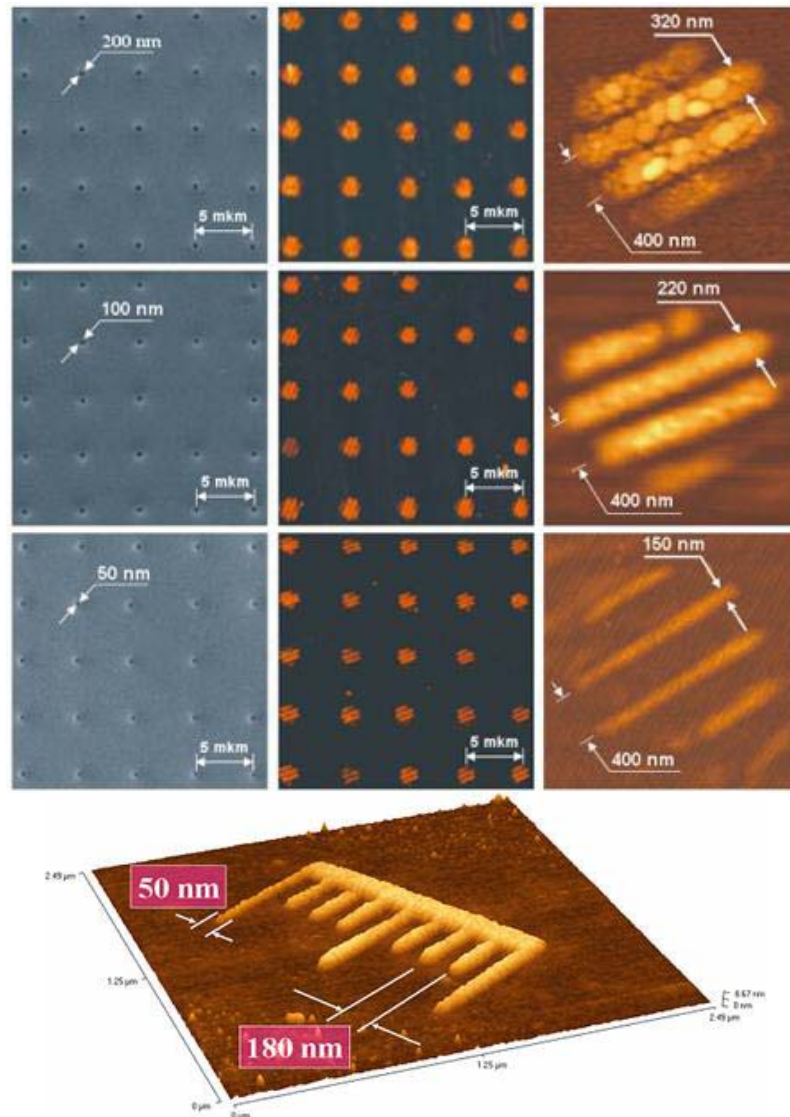


Рис. 7.29. АСМ зображення наноотворів у мембрані створеної з використанням атомної нанолітографії

Наноімпринт літографія NIL

Сучасна літографія в міру вдосконалення та розвитку стає дедалі дорожчою.

Розробляються альтернативні літографічні методи.

Імпринт літографія найстаріший тип літографії, реалізовано сімейство нових мікро та нанолітографічних методів.

Наноімпринт літографія (NIL, НІЛ, нанодрукована літографія).

- Термічна наноімпринт літографія.
- Фотонаноімпринт літографія.
- Електрохімічна НДЛ.
- М'яка (soft) літографія.

Наноімпринт літографія дозволяє отримувати роздільну здатність до 10 нм.

З 1990-х років наноімпринт літографія (НІЛ) виникла і розвивалася як один з найбільш універсальних методів для формування нанорозмірних структур, розміри яких лежать у діапазоні від 10 нм до декількох мкм.

Сьогодні НІЛ є однією з технологій, на які роблять ставку розробники мікросхем.

Для реалізації НІЛ на підкладці необхідні три основні компоненти штамп з відповідними деталями матеріал, на якому виготовляють відбиток (в якості якого зазвичай використовують полімерний резист) і обладнання для друку з відповідним контролем температури, тиску і відносного розташування штампу і підкладки.

Наноімпринт літографія та її варіації базуються на принципі механічного модифікування полімерної плівки за допомогою **стемпера (наношаблону)** з подальшою термомеханічною обробкою (гаряче тиснення) або обробкою ультрафіолетом.

Отримана плівка може бути використана як безпосередньо кінцева структура, так і для наступних кроків, таких як наношаблон для *вибухової* літографії lift-off або шаблон для формування 3D-структур.

У процесі термічного імпринту штамп вдавлюють під високим тиском і при високій температурі шар полімеру, який в даний момент процесу знаходиться в рідкому стані. При охолодженні полімер фіксує необхідну форму, після чого штамп видаляють.

Термічна NIL (рис. 7.30):

- На поверхню підкладки наноситься термопластичний полімер.
- Форма з необхідним рельєфом на поверхні вдавлюється в полімер при нагріванні до температури переходу полімеру.
- Після охолодження форму прибирають.
- Травлення отриманої структури для перенесення структури на підкладку.
- Також використовують аналогічний метод з розігрівом використовувачи лазер.

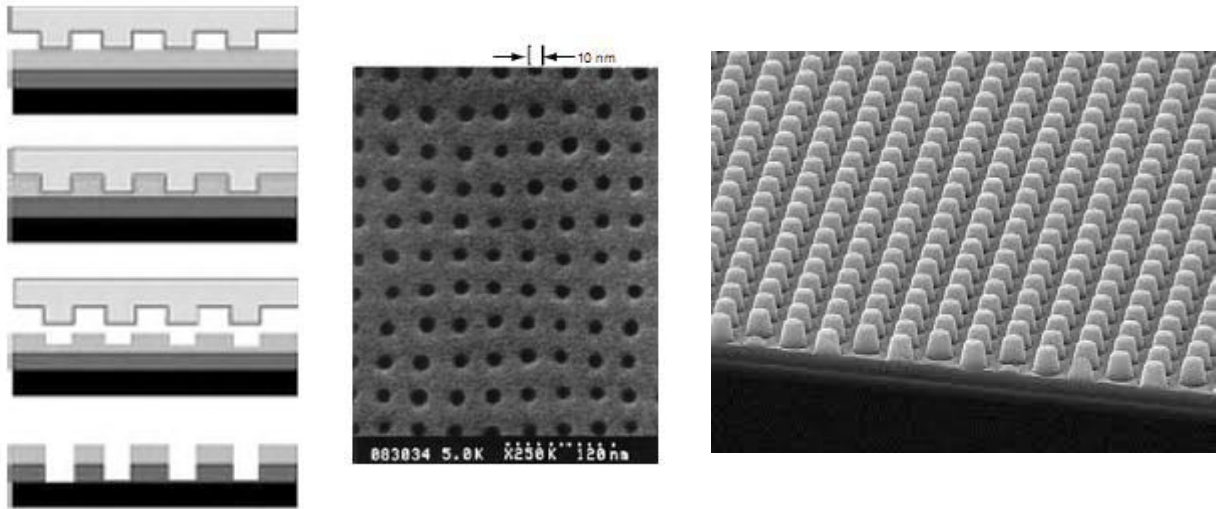


Рис. 7.30. Принцип роботи термічної наноімпринт літографії та АСМ зображення поверхні матеріалу при застосуванні термічної наноімпринт літографії

Фотонаноімпринт літографія (рис. 7.31):

- Використовується фоторезист.
- Форма стає прозорою.
- При натисканні відбувається засвітлення УФ світлом для полімеризації резиста.

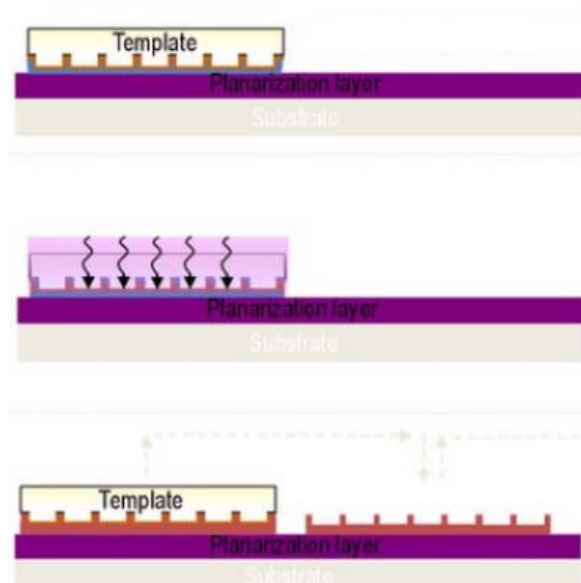


Рис. 7.31. Принцип роботи фотонаноімпринт літографії

Електрохімічна NIL:

- Перенесення металу на підкладку електрохімічним способом.

М'яка Soft літографія - мікроконтактний друк за наступними етапами (рис. 7.32):

1. Виготовляється форма з еластичного матеріалу (полідиметилсилоксан PDMS за шаблоном).

2. Наноситься моношар «чорнила» на форму (октадекантіол ODT в етанолі).
3. ODT осаджується на формі самоскладання.
4. Форма притискається до підкладки (з напиленим тонким шаром золота).
5. Малюнок переноситься на підкладку травленням.

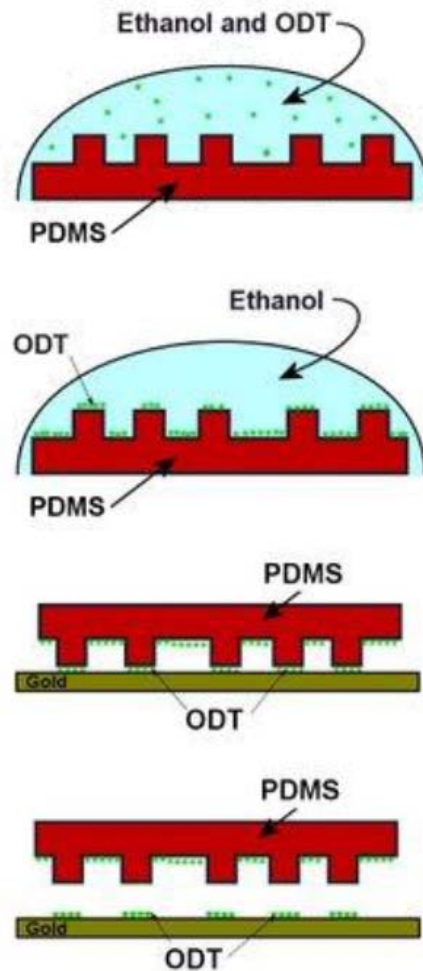


Рис. 7.32. М'яка Soft літографія

Переваги Soft літографії

- Дуже проста технологія, що не вимагає складного обладнання
- Хороша роздільна здатність
- 3D технологія при багатоетапному процесі
- Можна використовувати різноманітні матеріали, так як властивості не критичні
- Дешева технологія

Недоліки Soft літографії

- Можливе перекриття (накладання) наноструктурних елементів
- Можливе утворення дефектів у наноструктурах
- Труднощі створення шаблону (форми), який поки що отримують електронною літографією або іонним пучком

- Потрібно видаляти залишковий шар
- Можливість зсувів та спотворень при в печатуванні

Літографія наносферами

Літографія наносферами (ЛН) метод нановиробництва при якому маленькі сфери нано-розмірів використовуються для формування візерунка на поверхні, який потім застосовується як маска для блокування деяких областей поверхні в ході подальшого осадження наноматеріалу з газоподібної фази (рис. 7.33).

Top-Down: Nanosphere Lithography

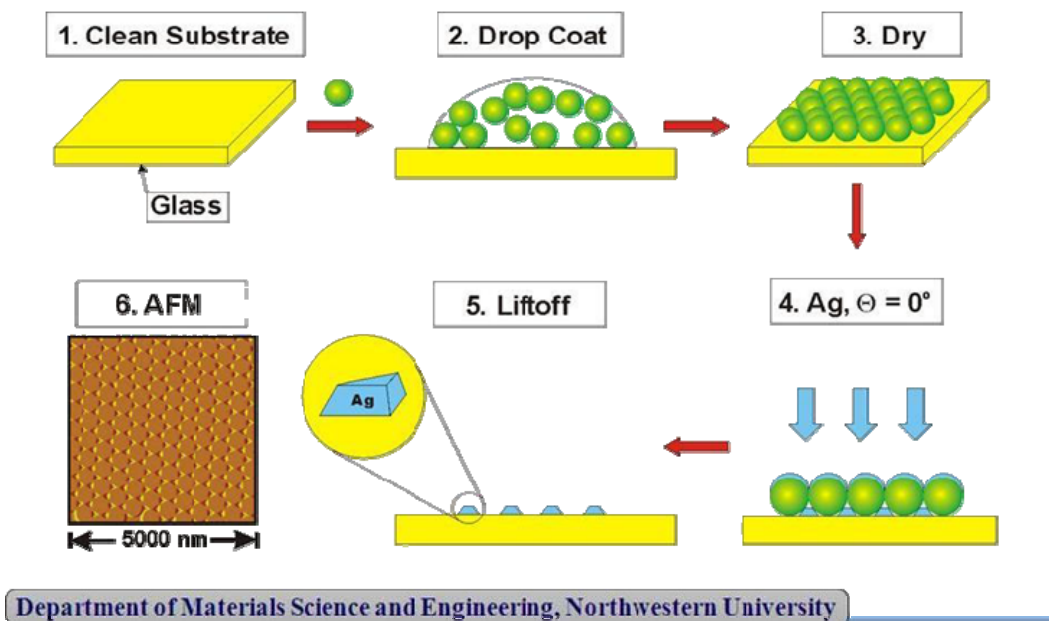


Рис.7.33. Принцип літографія наносферами

Суть ЛН полягає у формуванні масивів упорядкованих наночастинок за допомогою структур, утворених значно більшими колоїдними частинками, які впорядкувати набагато простіше.

ЛН приваблює можливістю наносити на підкладку кілька шарів наночастинок, тобто створювати тривимірні нанооб'єкти.

Методика наносферної літографії:

- Спочатку відбувається нанесення впорядкованого щільноупакованого моношару або бішару мікросфер (діаметр 200 нм - 1000 нм) - самозбірка маски.
- потім відбувається нанесення металу власне наночастинок матеріалу за допомогою наплення крізь маску з мікросфер.
- Наприкінці відбувається видалення маски з мікросфер.

8. ОГЛЯД МЕТОДІВ АНАЛІЗУ НАНОСТРУКТУР ТА НАНОМАТЕРІАЛІВ

Отримання наноструктур, низькорозмірних систем і нових наноструктурованих матеріалів із заданими властивостями, призначених для застосування в сучасній електроніці, зажадало розробку нових та удосконалення діючих діагностичних методів.

При цьому особливу увагу приділяють створенню і застосуванню взаємодоповнюючих методів практичної діагностики та характеристики наноструктур із високою роздільною здатністю, що забезпечують отримання найбільш повної інформації про основні фізичні, фізико-хімічні та геометричні параметри наноструктур і процеси, що в них відбуваються.

Основними завданнями мікроструктурного аналізу є визначення морфології (топологічний устрій, розміри і форми зерен, пор, окремих фаз), хімічного складу окремих фаз, зерен, структурних утворень, атомно-молекулярної структури (кристалографічний порядок в кожній фазі, тобто тип решітки, її параметри, орієнтація, спектр структурних дефектів тощо).

Більшість методів дослідження мікроструктури відносять до активних, тобто в них використовують інформацію, отриману в результаті взаємодії зовнішнього випромінювання (електрони, фотони, іони, нейтрони) зі зразком. У пасивних методах реєструють і аналізують власне випромінювання матеріалу, яке виникає в результаті релаксації структури: акустичне, корпускулярне, електромагнітне (люмінесценція, інфрачервоне випромінювання).

Методи нанодіагностики повинні бути за можливості неруйнівними і надавати інформацію не тільки про структурні властивості нанооб'єктів, а й про їхні електронні властивості з атомною роздільною здатністю.

Для розробки нанотехнологій вирішальною є також можливість контролювати атомні та електронні процеси *in situ* з високою роздільною здатністю за часом, в ідеалі менше періоду атомних коливань (до 10^{-13} с і менше). Необхідною є також діагностика електронних, оптичних, магнітних, механічних та інших властивостей нанооб'єктів на "наноскопічному" рівні. Неможливість повного задоволення цих вимог призводить до використання комплексу методів діагностики нанооб'єктів, серед яких необхідно виділити такі основні групи методів:

- мікроскопічні методи візуалізації;
- дифракційні методи структурного аналізу;
- спектроскопію.

При цьому **мікроскопічні** методи включають оптичну (звичайну, конфокальну, ближнього поля), **електронну** (що просвічує і растрову, скануючу), **рентгенівську**, **скануючу зондову** мікроскопію.

До **дифракційних** належать методи, засновані переважно на дифракції рентгенівських променів і дифракції електронів.

До групи **спектроскопічних** методів відносять інфрачервону, раманівську, флуоресцентну і люмінесцентну, фотоемісійні (фотоелектронна, оже-спектроскопія тощо), магнітну (**ЕПР** — електронний парамагнітний

резонанс, **ЯМР** — ядерний магнітний резонанс) спектроскопії та мас-спектрометрії.

Кожний із вказаних методів також має різновиди. Наприклад, методи скануючої зондової мікроскопії (СЗМ) включають такі різновиди, що базуються на різних фізичних явищах, як СТМ — скануюча тунельна мікроскопія, АСМ — атомна силова мікроскопія, МСМ — магніто-силова мікроскопія, ЕСМ — електросилова мікроскопія, СОМБП — скануюча оптична мікроскопія ближнього поля, та інші.

Дуже часто різні методи можуть бути об'єднаними у одному діагностичному пристрої. Наприклад, електронні скануючі мікроскопи часто мають додаткове обладнання для спектроскопії вторинних випромінювань. Для контролю технологічних процесів у реальному часі технологічне обладнання також може бути оснащено діагностичними приладами. Так, неможливо уявити сучасну установку молекулярно-променевої епітаксії без вбудованої електронної гармати та екрану для контролю нанесених шарів методом дифракції відбитих електронів (RHEED — Reflection High-Energy Electron Diffraction).

Далі розглянемо найбільш уживані методи діагностики наноматеріалів та наноструктур.

8.1. Класифікація електронних та іонних методів аналізу

Класифікація електронних та іонних методів аналізу за принципом дії наведена в табл. 8.1.

Розглянемо використання низько- і високоенергетичних електронів та іонів, рентгенівського випромінювання, фотоелектронної спектроскопії (ФЕС), відомої як XPS (*X-Ray Electron Spectroscopy*) або ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*).

Методи з низькоенергетичними частками спрямовано на вивчення поверхонь зразків зазвичай на глибині кількох нанометрів, тобто близько 10 атомних моношарів. Високоенергетичні частинки проникають глибше в зразок і характеризують його відповідно до глибини в кілька мкм. У комбінації з пошаровим іонним травленням всі методи використовують для отримання профілів за глибиною зразка.

Чутливість методів із низькоенергетичними частками є високою. Вона досягає 10^{-6} моношарів для мас-спектрометрії вторинних іонів (SIMS — Secondary Ion Mass Spectrometry) і характеризується високою поперечною чутливістю — до 1 мкм для динамічної SIMS, оже-спектроскопії AES (*Auger Electron Spectroscopy*) і спектроскопії низько-енергетичних розсіяних іонів LEISS (*Low-Energy Ion-Scattering Spectroscopy*).

Однак названі методи аналізу не дають можливості для абсолютних кількісних досліджень. Вони якісні, і отриманий сигнал піддається впливу різних ефектів, викликаних проходженням продуктів взаємодії через поверхневі шари досліджених зразків. За допомогою еталонів та комп'ютерної обробки сигналу дані, отримані SIMS, стають кількісними з

діапазоном використання до одного порядку і з точністю до 5% при використанні методу AES.

Таблиця 8.1. Класифікація електронних та іонних методів аналізу за принципом дії

№ э/п	Частки, що падають	Продукти взаємодії	Аналітичний метод
1	М'які рентгенівські кванти	Фотоелектрони	XPS/ESCA - рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФЭС)
2	Електрони 2-10 кеВ	Зворотньо розсіяні електрони	LEED – дифракція низькоенергетичних електронів
3		Вторинні електрони	AES - електронна оже-спектроскопія
4		Рентгенівське випромінювання	ЕМ - електронний
5	Електрони 0,01-2 МеВ	Електрони, що пройшли	ТЕМ/STEM - просвітчаста /скануюча електронна мікроскопія
6		Електрони, що відбилися	RHEED - дифракція відбитих високоенергетичних електронів
7	Іони 0,5-50 кэВ	Зворотньо розсіяні іони	LEISS - низькоенергетичне розсіювання іонів
8		Розпилені атоми та іони	SIMS - вторинна іонна мас-спектроскопія (іонний зоцд)
9		Фотони, що емітовані розпиленими збудженими частками	Спектроскопія світлового випромінювання збудженого розпиленими частками (атомами або іонами)
10	Іони 0,1-5 МеВ	Зворотньо розсіяні іони	RBS - Резерфордівське зворотнє розсіяння іонів
11		Вторинні електрони	AIS- іонна оже- спектроскопія
12		Рентгенівське випромінювання	PIXE - іонно-індуковане рентгенівське випромінювання
13		Продукти ядерних реакцій	NRA - аналіз із використанням адерних реакцій

При використанні RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*), NRA (*Nuclear Reaction Analysis*) і PIXE (*Particle Induced X-Ray Emission*) дані є кількісними без використання еталонів, причому аналіз неруйнівний, а завдяки високій енергії іонного пучка

дослідження може бути проведено навіть у повітряній атмосфері.

Аналітичні методи, які використовують прискорені електрони, як правило, є неруйнівними. Просвітчаста та скануюча електронні мікроскопії TEM/STEM (*Transmission Electron Microscopy/Scanning Transmission Electron Microscopy*) вимагають тонких, штучно витончених зразків або зняття реплік з їхньої поверхні. Аналіз результатів необхідно проводити з урахуванням використаних значень енергій і доз. Полімерні зразки, наприклад, можуть бути модифіковані під час аналізу (RBS або NRA), якщо при цьому не будуть обрані достатньо малі дози опромінення.

8.2. Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія

Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФЕС, XPS або ESCA) використовує енергетичний і кутовий аналіз емісійних фотоелектронів. Метод РФЕС використовує м'яке рентгенівське випромінювання (200 – 2000 eV) для опромінення досліджуваних зразків. Цей метод застосовують для кількісного визначення атомного складу та отримання кількісної інформації для деталізації хімічного стану компонентів. Метод може бути використаний для різноманітних матеріалів, включаючи діелектрики (папір, пластмаси, скло, оксиди).

РФЕС-аналіз ґрунтується на досить простому процесі, за якого поглинання фотона з енергією $h\nu$ у поверхневому шарі електроном з енергією зв'язку E_0 супроводжується виходом електрона з твердого тіла з кінетичною енергією:

$$E_{\text{кін}} = h\nu - E_0 \quad (8.1)$$

Таким чином, енергетичний розподіл фотоелектронів має відображати розподіл електронних станів поверхні твердого тіла. Розподіл за енергією фотоелектронів, які покидають поверхню, визначається за допомогою різних електростатичних аналізаторів. Досліджуваний об'єм досягає глибини 5-7 нм. Якщо вимірювання поєднуються з розпиленням, РФЕС може характеризувати концентрацію компонентів за глибиною. Метод дозволяє визначити хімічний стан елемента, який досліджують.

Вимірюються значення кінетичної енергії (КЕ) емітованих фотоелектронів (точніше, число електронів як функція від їхньої кінетичної енергії). Для цієї мети застосовують аналізатор електронів за енергіями, і сигнал записують.

Схематичне зображення процесу показано на рис. 8.1.

Реальний РФЕС-спектр, отриманий зі зразка Pd, зображений на рис. При цьому використана Mg K α лінія рентгенівського характеристичного спектра ($h\nu = 1253,6$ eV). Головні піки спектра розташовані при кінетичних енергіях КЕ 330, 690, 720, 910 і 920 eV. Оскільки енергія радіації $h\nu$ відома, то енергію зв'язку електрона BE до емісії можна відкласти на додатковій осі абсцис. Найбільш інтенсивний пік тут спостерігається при енергіях зв'язку BE = 335 eV (це емісія з 3d рівня Pd атомів). Решта значущих піків: 673 eV і 534/561 – відповідно з 3s і 3p рівнів; 88 eV і 54 eV відповідають 4s і 4p рівнями; маленький пік при 4-10 eV – це валентна зона (4d, 5s).

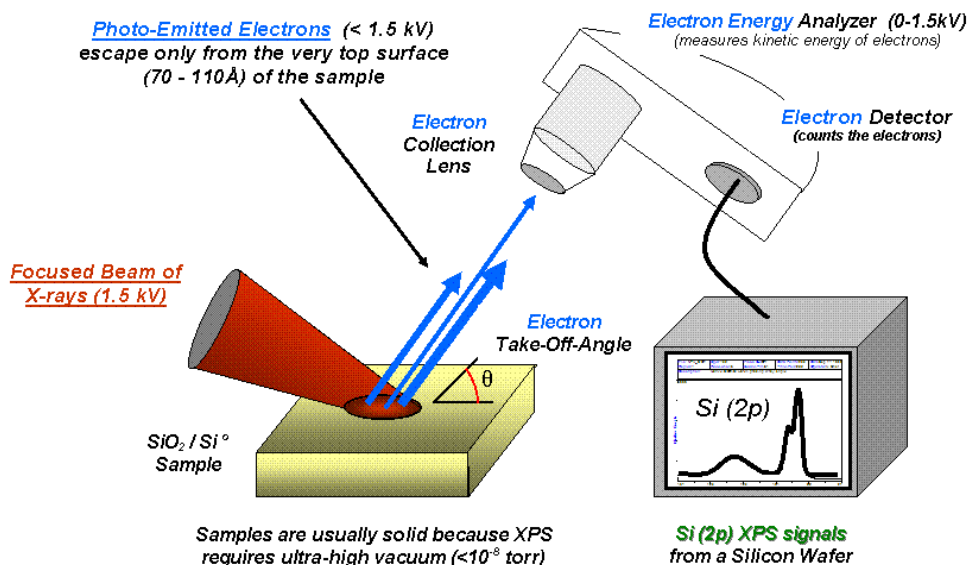


Рис. 8.1. Схематичне зображення процесу РФЕС

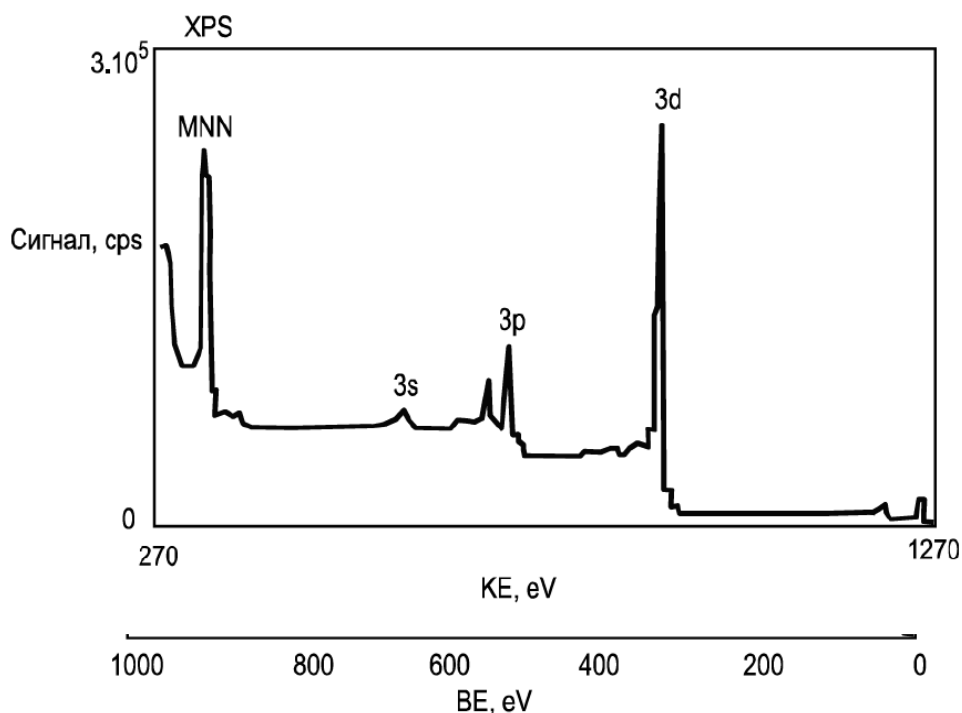


Рис. 8.2. РФЕС-спектр Pd, що записаний у залежності від кінетичної енергії емітованих фотоелектронів та від енергії зв'язку електронів з атомами

8.3. Електронна Оже-спектроскопія

Електронна Оже-спектроскопія (ЕОС, англ. AES – Auger Electron Spectroscopy) – це метод з безліччю додатків для аналізу поверхонь і тонких плівок. Метод заснований на запису емісії оже-електронів. Збудження оже-електронів може здійснюватися прискореними іонами або рентгенівськими

квантами, однак на практиці збудження забезпечується прискореними електронами. Падаючий пучок іонізує спочатку деякі атоми зразка. При генеруванні оже-електрона один електрон з більш високого рівня (рис. 8.3) спускається на вакантне місце на нижньому рівні атома зразка (у прикладі на рис. 8.3 – з L1 на K). Вакантне місце є результатом іонізації падаючими електронами, причому вивільнена енергія передається іншому електрону.

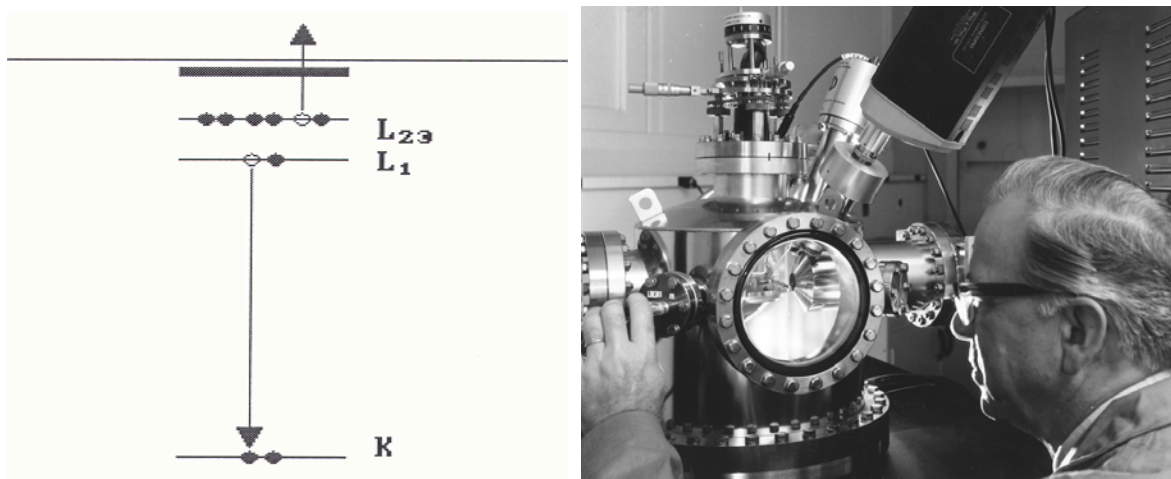


Рис.8.3 Схема оже-емісії та вигляд оже-спектрометра

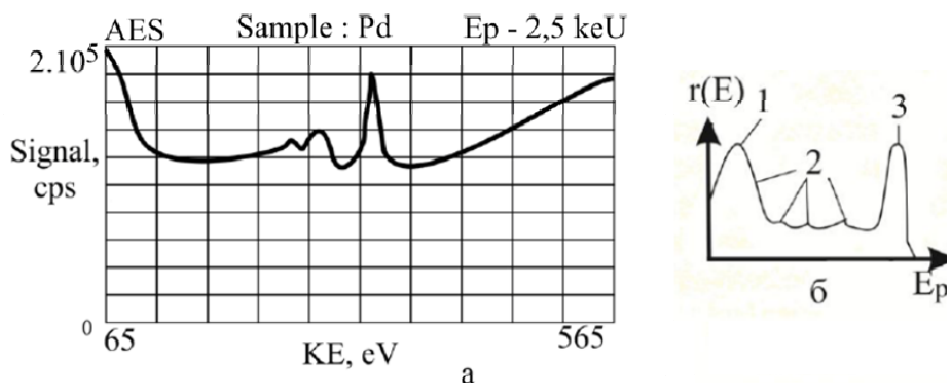


Рис. 8.4. Оже-електронний спектр зразка з Pd – а; $Y(E)$ – б: 1 – вторинні електрони; 2 – Оже піки; 3 – відбиті електрони

Одна частина цієї переданої енергії необхідна для подолання енергії зв'язку другого електрона, а решта – це кінетична енергія емітованого оже-електрона. Результат – подвійно іонізований атом (створюються дві вакансії – в L1 і L23). Оже-спектроскопія базується на вимірюванні кінетичної енергії емітованих електронів. Оскільки електрони неможливо розрізнити, а первинна іонізація не є визначальною для енергії оже-електрона, кожен елемент має оже-переходи які розрізняються, одні з більш слабкою інтенсивністю, інші з більш сильною. Кожен елемент у зразку впливає на характеристичний спектр з піків із різними кінетичними енергіями емітованих електронів (рис. 8.4). На цьому рисунку показано оже-спектр зразка з паладію. Генерування початкових вакансій виконано з 2,5 кеВ електронами. Головний пік паладію знаходиться між 220 і 340 еВ. Пік

розташований на кривій розподілу вторинних і непружно відбитих електронів за енергіями.

Часто оже-спектр наводять у диференційній формі (рис. 8.5), що дозволяє досягти більш високої чутливості. Оже-спектроскопія з диференціюванням спектра, запропонованим у 1968 р., з методу для наукових досліджень стала методом для лабораторного та промислового аналізу.

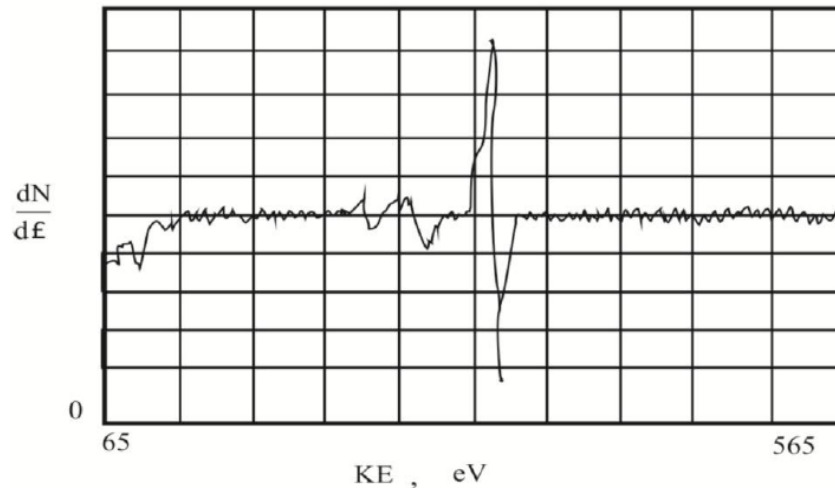


Рис. 8.5. Оже-спектр у диференційній формі

Оже-спектроскопія має чутливість до 0,1 від моношару для всіх елементів, крім Н і He. Вона є методом для визначення чистоти досліджуваних зразків. За допомогою еталонів з відомим складом метод стає кількісним. Існують скануючі системи для двовірної оже-електронної спектроскопії, при якій збудження оже-електронів виконується опроміненням зразка сфокусованим пучком електронів. При цьому поперечна роздільна здатність досягає 1 мкм, і можна отримати двовимірну картину розподілу певного хімічного елемента по поверхні зразка. При використанні іонного травлення мішені за допомогою скануючої оже-спектроскопії можна здійснити тривимірний елементний аналіз.

Чутливість методу AES, за достатньо великих струмів первинного електронного пучка ≈ 50 мкА і часі для реєстрації спектра упродовж кількох секунд, досягає 10^{-3} моношару. Ефективність процесу оже-емісії - $10^{-4} \div 10^{-5}$ оже-електронів на одному первинному електроні, тобто відносна чутливість при визначенні різних елементів менше одного порядку. Отримані дані є напівкількісними, а при використанні еталонів кількісний аналіз досягає точності до 5%. Роздільна здатність за глибиною складає кілька моношарів, оскільки максимальна глибина емісії оже-електронів з матеріалу зразка становить 1-2 нм. При профільному аналізі з іонним травленням через складність процесу розпорощення кратера роздільна здатність за глибиною дорівнює близько 5% від загальної глибини профілю. При використанні гостросфокусованого електронного пучка максимальна поперечна роздільна

здатність становить до 10 нм за рахунок сильного зменшення чутливості через менший струм пучка.

Тому зазвичай працюють з електронними пучками діаметром близько 1 мкм і поперечною роздільною здатністю цього ж порядку. Радіаційні дефекти від електронів з енергією до 5 кеВ нехтовно малі, тому AES – неруйнівний метод аналізу. Оскільки для виникнення оже-електронів потрібні хоча б два енергетичних рівні і три електрони, оже-аналіз водню і гелію є неможливим. Для інтерпретації складних спектрів через інтерференції доводиться використовувати додатковий аналіз іншими методами, наприклад, SIMS.

8.4. Вторинна іонна мас-спектроскопія

Вторинна іонна мас-спектроскопія (англ. SIMS) є найбільш чутливим методом для аналізу поверхонь, який записує спектри мас вторинних іонів. При цьому поверхня зразка бомбардується прискореними іонами. Це обумовлює розпорошення нейтральних і заряджених частинок. Вони можуть бути атомами, кластерами з атомів і молекулярними фрагментами. У традиційній SIMS тільки позитивні іони аналізуються за масами – це простіше, але це мала, непередставницька фракція від усіх розпорошених частинок. Слід зазначити, що іони тільки обмеженого енергетичного діапазону аналізуються за масами. Зазвичай як первинні (бомбардуючі) іони використовують іони аргону, але можливе застосування й інших – наприклад, іонів лужних металів або галію (рис. 8.6).

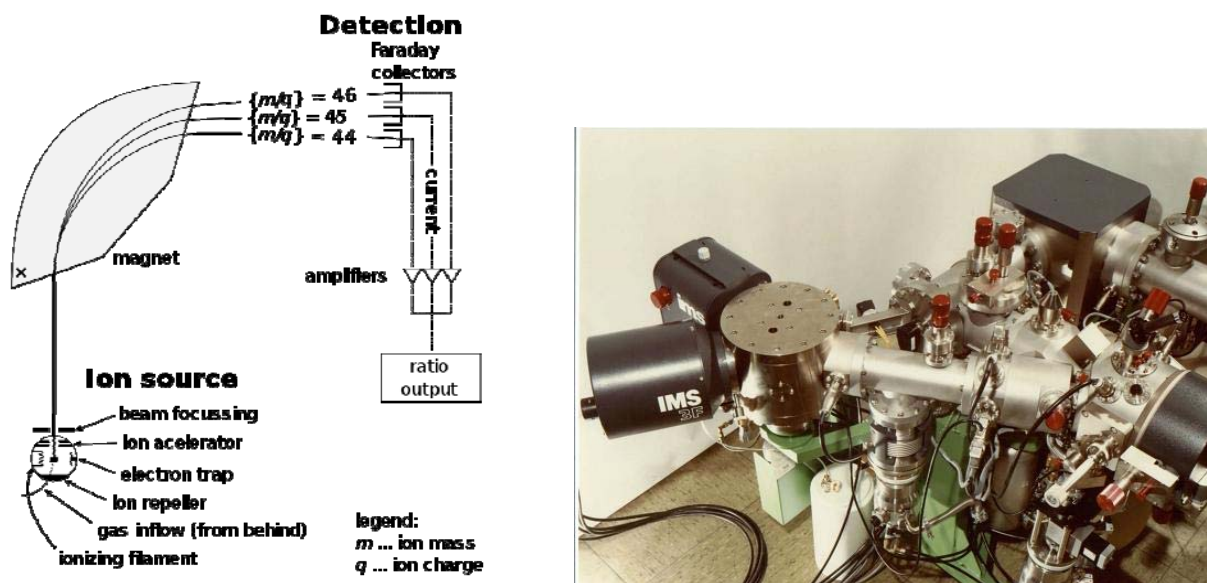


Рис.8.6 Схема мас-спектрометра та його вигляд

Масовий аналізатор зазвичай є квадрупольним, але застосовують і більш коштовні часопролітні аналізатори (вони забезпечують вищу чутливість і ширший діапазон мас). Блок-схему спектрометра SIMS показано на рис. 8.7.

Первинний іонний пучок 1 діаметром 300 мкм и енергією 0,5...3,0 кеВ бомбардує под кутом мішень 2. Емітовані вторинні іони 3 сепаруються за

масами 4, детектуються 5 і реєструються 6 зазвичай під виглядом масових спектрів, як показано на рис. 8.7.

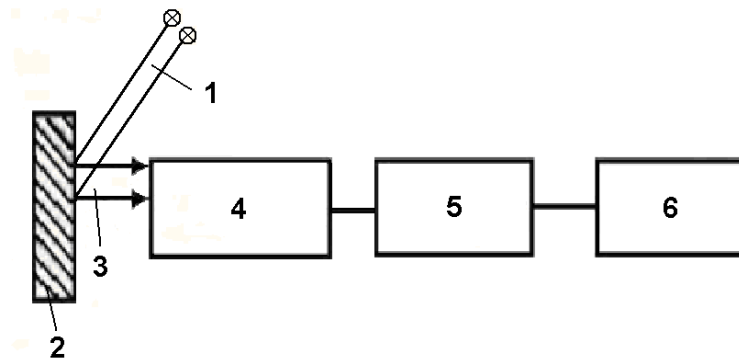


Рис. 8.7. Блок-схема спектрометра для вторинних іонів (SIMS): 1 – первинні іони; 2 – мішень; 3 – вторинні іони; 4–6 – селекція за масами, детектування і запис

Можна відзначити, що на відміну від інших методів поелементного аналізу, в яких досліджується енергія емітованих або розсіяних від зразка частинок, при SIMS вторинні позитивні і негативні іони поділяються за своїм відношенням маса/заряд. Це дозволяє аналізувати навіть іони ізотопів елементів періодичної системи.

Дискретні величини піків сигналу масових спектрів дозволяють отримати високу чутливість і забезпечують їхню ефективну обробку. Чутливість вимірювання обмежується роздільною здатністю аналізу за масами, яка становить $m/\Delta m=100\dots3000$, і граничною чутливістю вторинного іонного детектора, що дорівнює $10^{-15}\dots10^{-18}$ А. Отримана реальна чутливість для різних елементів складає $10^{-2}\dots10^{-6}$ моношару. Складність процесів вторинної іонної емісії та її залежність від таких факторів, як стан поверхневого моношару і структура нижчих шарів, обмежує використання SIMS, перш за все як якісного методу аналізу.

Існує два підходи до перетворення методу в кількісний. Перший полягає у використанні еталонів. За другого підходу виконують розрахунки низки корекційних факторів на основі моделювання вторинної іонної емісії.

Масові спектри вторинних позитивних та негативних іонів, отриманих методом SIMS, показано на рис. 8.8.

Метод використовують у двох режимах: статичному SIMS, при якому виконують аналіз поверхні зразка, і динамічному SIMS, який застосовують для профільного аналізу по глибині зразка.

Перший режим (статична вторинно-іонна спектрометрія) використовує маленькі щільності струму (близько 10^{-9} А/см²), в результаті чого розпорошується тільки близько 1% від одного моношару під час вимірювання. Щоб отримати достатній сигнал і досягти граничної чутливості методу, необхідне бомбардування порівняно великої поверхні досліджуваного зразка (близько 0,1 см²), що обмежує роздільну здатність статичного SIMS у поперечному напрямку до 0,3 мм. Крім того доводиться працювати при дуже високому вакуумі (10^{-8} Па), щоб уникнути забруднення

поверхневих моношарів залишковою атмосферою. Оскільки при дослідженнях, пов'язаних з рішенням промислових проблем, завжди існують забруднення на поверхні, статичний метод вторинно-іонної спектроскопії знаходить застосування тільки в деяких основних дослідженнях поверхні в ході нанесення і дослідження тонких плівок в єдиному циклі (без виносу зразків на повітря) в умовах надвисокого вакууму.

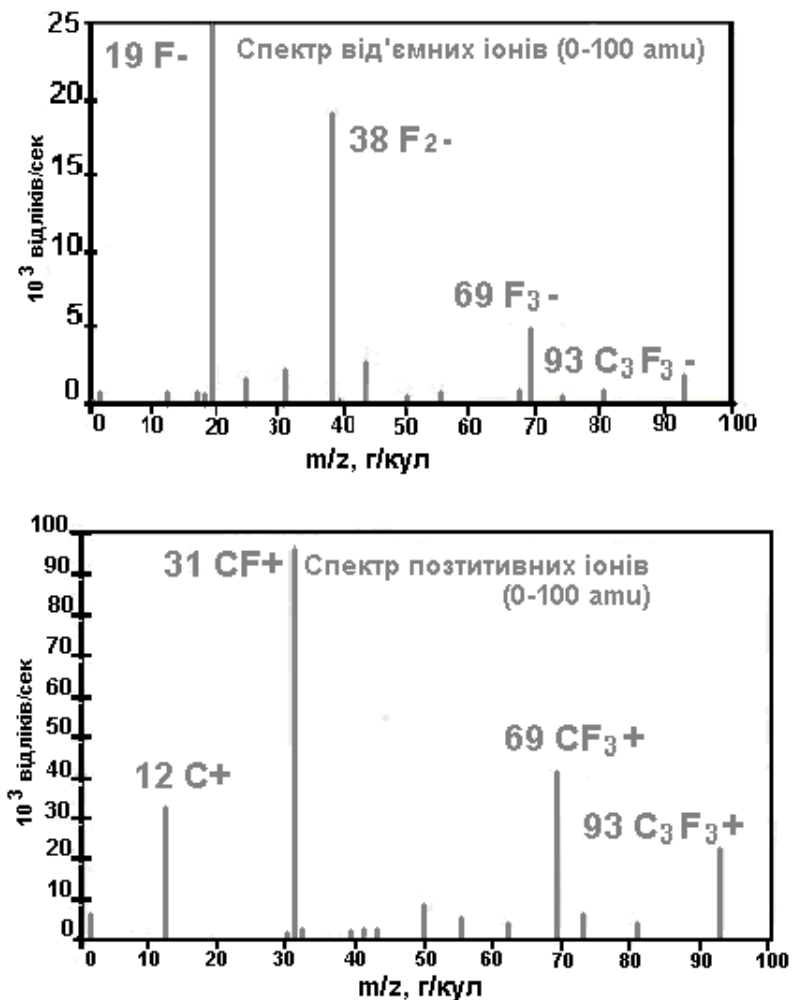


Рис. 8.8. Масові спектри, отримані за методом SIMS: спектр вторинних негативних іонів – а, позитивних – б і

Другий режим – це динамічний SIMS або іонний зонд, а при використанні відповідної іонної оптики і фокусування іонного пучка діаметром близько 1 мкм цей метод називають іонним мікрозондом. За цього режиму працюють зі значно більш високими щільностями іонного пучка $10^{-6} \dots 10^{-3}$ А/см², що забезпечують швидкість розпилення плівки від 5 до 50 нм/хв.

Основні переваги SIMS – дуже висока чутливість і більш проста процедура аналізу елементів зразка. Основний недолік методу полягає у зміні стану матриці і сусідніх атомів. Калібрування з близькими за складом еталонами є надійним методом для кількісних оцінок.

8.5. Дифракція низькоенергетичних електронів

Дифракція низькоенергетичних електронів (англ. LEED – Low Energy Electron Diffraction) – це аналітична техніка, яку застосовують для вивчення структури і параметрів кристалічної решітки поверхневих шарів досліджуваного зразка. Використовують хвильову природу електронів. Відомо, що електрони з енергією в десятки або сотні електрон-вольт характеризуються довжиною хвилі порядку кількох десятих часток нм, що дорівнює відстані d між атомними площинами кристалічної решітки зразка при довжині хвилі падаючих електронів λ , що задовольняє умові Вульфа-Брегга,

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (8.2)$$

де n – ціле число, при якому спостерігається інтенсивне відбиття падаючих електронів під кутом θ і виникає інтерференційне зображення на реєструючому екрані.

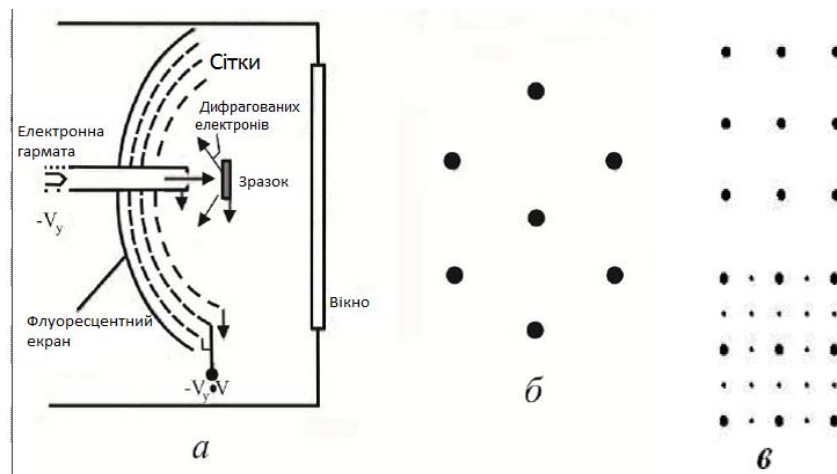


Рис. 8.9. а – Схема установки для дослідження структури поверхні зразків методом LEED; б – LEED дифракційне зображення при нормальній падінні електронів з енергією 80 еВ на Cu (111); LEED дифракційні картини при нормальній падінні електронів з енергією 80 еВ на Ni (001): в – чистого зразка (вгорі) і з хемосорбованим киснем на поверхні (внизу)

Зазвичай пучок первинних електронів з енергією до сотень еВ спрямований перпендикулярно до поверхні зразка (рис. 8.9). Аналізатор складається з трьох (іноді чотирьох) напівсферичних сіток і півсферичного флуоресцентного екрану, розташованих концентрично щодо зразка. На сітки подаються потенціали таким чином, щоб у сітці перед екраном утворився запираючий потенціал, трохи нижче напруги, що прискорює первинні електрони (відповідно ця сітка виконує роль запірної фільтру). Екрану досягають тільки пружно відбиті електрони.

Ці електрони після проходження запірної фільтру прискорюються до декількох кеВ і завдяки своїй когерентності утворюють інтерференційне зображення максимумів різного порядку на екрані. Низькі напруги, що

прискорюють первинні електрони, вимагають хорошого екранування від зовнішніх низькочастотних і постійних електричних і магнітних полів, включаючи магнітне поле Землі. Струм первинного електронного пучка має порядок 0,4...4 мкА при діаметрі його плями на зразку 0,2...1,0 мм.

Оскільки ймовірність відбиття електрона без енергетичних втрат від шарів зразка з глибинами понад 5 нм мізерно мала, дифракцію низькоенергетичних електронів відносять до методу поверхневого аналізу. Апаратура є простою, але кількісні дані отримати нелегко. Однак за розташуванням рефлексів (плям максимумів дифракційної картини) все ж отримують інформацію про тип решітки, про забруднення на поверхні, про аморфізацію поверхні кристала, наприклад, після бомбардування іонами. Зараз LEED є основним методом дослідження хемосорбції на поверхні кристалів.

9. ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ

9.1. Електронний мікроскоп, що просвічує

Просвітчаста електронна мікроскопія (англ. TEM) з нерухомим пучком служить для отримання інформації про геометричні характеристики об'єкта, його кристалічну структуру і недоліки конструкції. Вона дозволяє вивчати безпосередньо тонкі об'єкти з товщиною близько 10 нм і побічно (методом реплік з поверхні об'єкта) – поверхню масивних зразків. Електронний мікроскоп може візуалізувати об'єкти в 1000 разів менші, ніж оптичні мікроскопи, оскільки роздільна здатність цих мікроскопів обмежена довжиною хвилі електрона λ , яку можна визначити із співвідношення:

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{U}} \quad (9.1)$$

де U – прискорююча напруга.

Якщо U виміряна в еВ, то λ виходить в Å. Таким чином, для електронів з енергіями 15...150 кеВ, λ має порядок 0,4...0,1 нм, що в тисячі разів менше довжини хвилі світла. А це означає, що електронний мікроскоп може візуалізувати в 1000 разів менші об'єкти, ніж оптичні мікроскопи.

Основними вузлами електронного мікроскопа, що просвічує, є освітлювальна система, тримач зразків (з їхнім позиціонуванням), проекційна система і блок реєстрації зображення.

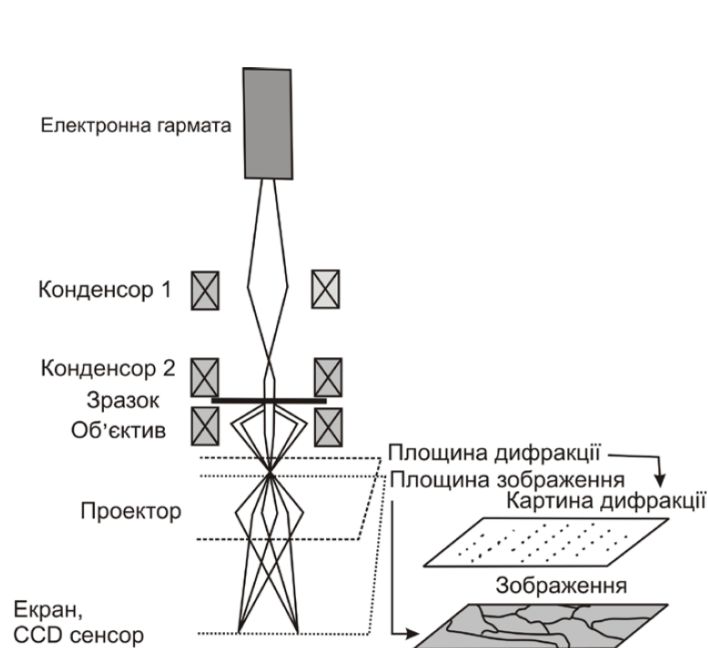


Рис. 9.1. Конструкція електронного мікроскопа, що просвічує

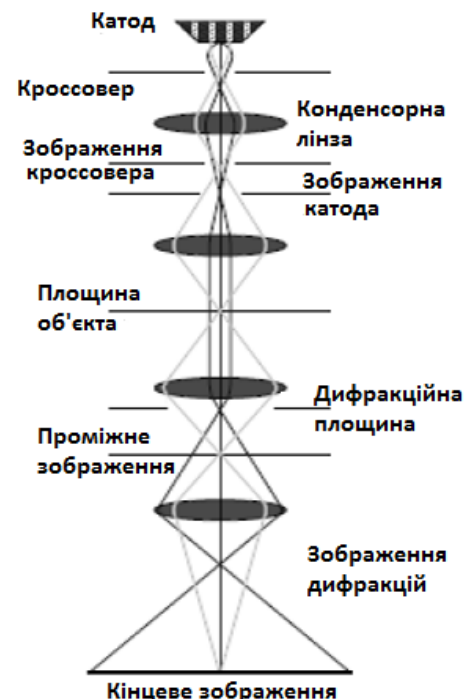


Рис. 9.2. Оптична схема електронного мікроскопа, що просвічує

На рис. 9.1 і 9.2 показано, відповідно, типову конструкцію і спрощену електронно-оптичну схему сучасних електронних мікроскопів.

Освітлювальна система, що служить для формування і фокусування на об'єкті електронного пучка необхідної інтенсивності, апертури (кута розходження) і діаметра, складається з електронної гармати і системи конденсорних лінз.

Електронні гармати повинні створювати пучки великої інтенсивності B . За визначенням:

$$B = \frac{I}{\pi^2 r^2 \alpha^2}, \quad (9.2)$$

де α – кут розходження (збіжності) пучка; r – радіус меншого перерізу пучка. Вони залежать від геометричної форми джерела, напруги, що прискорює, розкиду електронів пучка за енергіями і пов'язані з фокусною відстанню f :

$$r = \alpha f. \quad (9.3)$$

Зазвичай використовують термостійні катоди. В останні роки застосовують гострі катоди з малою площею емісії. Підвищення щільності струму з катода забезпечується вибором матеріалу (наприклад, вістря з гексабориду лантана) і збільшенням його температури, але останнє скорочує термін його служби.

Перспективним видається підвищення інтенсивності джерела, а тим самим і роздільної здатності мікроскопа при використанні польового катода. Зображення джерела електронів проектується на об'єкт конденсорними лінзами. Зі зміною фокусування пучка змінюється інтенсивність і ділянка освітлення об'єкта. Сучасні електронні мікроскопи з великим збільшенням для отримання зображення достатньої яскравості потребують щільності струму на об'єкті в кілька A/cm^2 . Перша конденсорна лінза зменшує зображення джерела максимально, а друга збільшує його в 2 рази. Це дозволяє збільшити відстань від конденсорної системи до об'єкта, обмежити опромінення тільки досліджуваною ділянкою об'єкта і запобігти його термічному перевантаженню, а за допомогою апертурної діафрагми і другої лінзи плавно змінювати інтенсивність опромінення.

Лінза об'єктиву є короткофокусною. Вона має полюсні накінців'я, максимально наближені до об'єкта для того, щоб збільшення зображення освітленої ділянки об'єкта, залежне від співвідношення відстані площини лінзи до об'єкту і зображення, було великим. Для якісного зображення необхідно, щоб діаметр пучка, спрямованого на об'єкт, був малий у порівнянні з діаметром апертурної діафрагми об'єктивної лінзи.

Проекційна система включає об'єктивну лінзу і від однієї до трьох проєкційних лінз. Об'єктивна лінза створює дійсне проміжне зображення об'єкта, яке за допомогою проєкційних лінз переноситься на люмінесцентний екран. Поблизу задньої фокальної площини об'єктива встановлена діафрагма для видалення дуже розсіяних електронів. Для отримання великого збільшення потрібно застосовувати короткофокусні магнітні лінзи і розташовувати їх на порівняно великій відстані одна від одного. Практично важко виготовити лінзу з достатнім отвором для найширшої частини пучка з фокусною відстанню менше 1,5 мм, а це означає, що для отримання в двохлінзовій системі збільшення понад 30000, довжина колони мікроскопа

повинна бути 1-2 м. При використанні проміжних лінз досягають збільшення до кількох сотень тисяч разів.

Щоб спостерігати різні об'єкти, треба міняти збільшення в широких межах. Мінімальне збільшення повинно відповідати збільшенню оптичного мікроскопа. Конструкція сучасних мікроскопів дозволяє отримувати дифракційну картину тієї ділянки зразка, яку візуалізовано. Сучасні електронні мікроскопи, що просвічують, мають роздільну здатність до 0,4...0,2 нм, що дозволяє візуалізувати тільки періодичні щільні атомні структури, але це є недостатнім для візуалізації атомної структури неперіодичного типу. Можна досліджувати практично всі матеріали.

Деякі види електронних мікроскопів суміщені з іншими методами візуалізації або аналізу наноструктур. Так, розроблено клас скануючих електронних мікроскопів, що просвічують. Створено мікроскопи з пристосуваннями для дослідження зразків при впливі чи обробці *in situ*, з вузлами для вивчення відбитих електронів, характеризуючого рентгенівського випромінювання, оже-електронів та інших методів аналізу.

9.2. Растровий електронний мікроскоп

Головна перевага пристрою зі скануючим електронним пучком – растрового електронного мікроскопу (РЕМ, англ. SEM), – це можливість застосування масивних зразків для безпосереднього вивчення або дослідження процесів, що в них протікають. Ці мікроскопи є необхідним видом обладнання для наукових досліджень або для контролю виробництва в сучасних нанотехнологіях. РЕМ дещо поступається за максимальною роздільною здатністю мікроскопам, що просвічують. Роздільна здатність є функцією матеріалу зразка і напруги, що прискорює електрони. Для тонких об'єктів (наприклад, з плівки Al товщиною 1 мкм) роздільна здатність РЕМ досягає 0,3 нм.

Будову растрового електронного мікроскопа показано на рис. 9.3. Електронна гармата і конденсорні лінзи формують електронний пучок. Особливістю електронно-оптичної системи РЕМ є те, що створений гарматою пучок з перетином близько 100 мкм фокусується лінзами в тонкий промінь діаметром 5-10 нм на поверхні зразка. Тому тут використовують три або чотири конденсорні лінзи. Для відхилення променя у двох взаємно перпендикулярних напрямках зазвичай застосовують пару магнітних котушок, що живляться пилкоподібною напругою. Для вибору потрібної точки об'єкта поряд із переміщенням координатного столика подається постійне зміщення на котушки, що відхиляють. Оскільки важко створити довгофокусні лінзи з добрими оптичними характеристиками, об'єкт розташовується близько до кінцевої конденсорної лінзи. Тому відхиляюча система розміщується в корпусі цієї лінзи або перед нею.

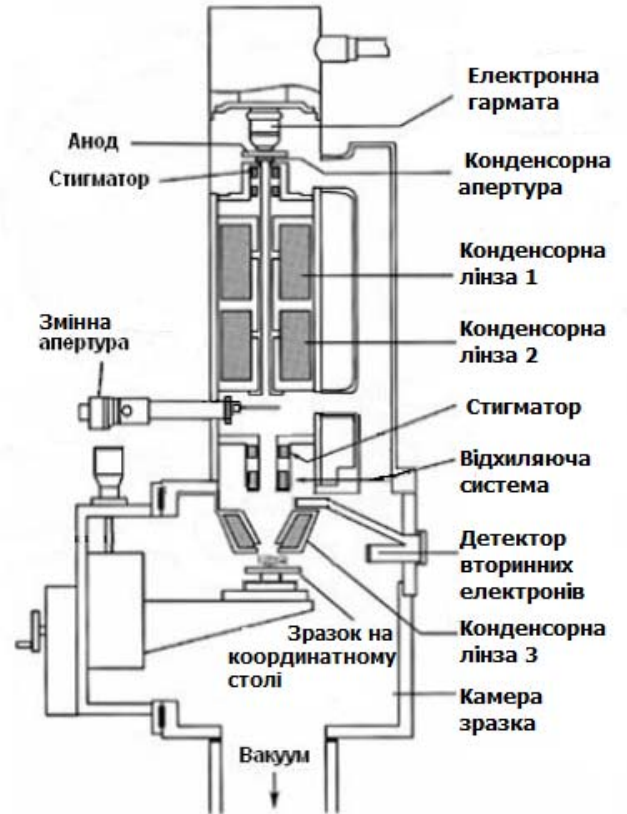


Рис. 9.3. Зображення та будова растрового електронного мікроскопа

Сигнал, що йде зі зразка, детектується. Для створення зображення використовують вторинні електрони з енергією до 50 еВ, відбиті електрони, поглинені електрони, наведену напругу, катодолюмінесценцію або рентгенівське випромінювання.

Збільшенням зображення є відношення лінійних розмірів растрів на дисплеї та на зразку, яке регулюється співвідношенням струмів у відхиляючих котушках. Маленькі збільшення отримати важче, тому що в цьому випадку відхилення пучка у колоні мікроскопа стає дуже великим. Шляхом корекції аберації і попередніх спотворень все ж досягають збільшення порядку 30.

10. СКАНУЮЧА ЗОНДОВА МІКРОСКОПІЯ

Скануюча зондова мікроскопія (СЗМ, англ. SPM – Scanning Probe Microscopy) – це один із потужних сучасних методів дослідження морфології і локальних властивостей поверхні твердого тіла з високою просторовою роздільною здатністю. За останні 10 років СЗМ перетворилася з екзотичної методики, доступної лише обмеженому числу дослідницьких груп, в широко поширений інструмент, який застосовують для дослідження властивостей поверхні. Розвиток скануючої зондової мікроскопії став також основою для створення нових методів у нанотехнології – *атомної інженерії*, – технології побудови структур «знизу-доверху» з нанометровими масштабами.

У СЗМ дослідження мікрорельєфу поверхні та її локальних властивостей проводять за допомогою спеціальним чином приготовлених зондів у вигляді голок. Робоча частина таких зондів (вістря) має розміри близько десяти нанометрів. Характерна відстань між зондом і поверхнею зразків у зондових мікроскопах за порядком величин становить 0,4...10 нм. В основі роботи зондових мікроскопів лежать різні типи взаємодії зонда з поверхнею. Так, робота тунельного мікроскопа заснована на явищі протікання тунельного струму між металевим зондом і електропровідним зразком, а в основі роботи атомно-силового, магнітно-силового і електросилового мікроскопів лежать різні типи силової взаємодії.

Загальними для методів СЗМ є системи захисту від зовнішніх впливів (акустичні шуми, вібрації, електромагнітні завади тощо), позиціювання та сканування (зазвичай п'єзоелектричні), комп'ютерної обробки інформації та синтезу зображень. Часто разом із СЗМ проводять і спектрографію отриманих сигналів.

10.1. Скануючий тунельний мікроскоп

Скануючий тунельний мікроскоп (СТМ, англ. STM – Scanning Tunelling Microscope) являє собою прилад для вивчення поверхні твердих електропровідних тіл, заснований на вимірюванні тунельного току при скануванні механічним вістря (зондом).

Кращі зразки СТМ мають поперечну роздільну здатність 0,1 нм і роздільну здатність за глибиною 0,01 нм. Скануючий тунельний мікроскоп використовують не тільки у надвисокому вакуумі, а й при атмосферному тиску, у газових і рідких середовищах і при температурах від криогенної до кількох сотень градусів. Дія приладу заснована на квантовому ефекті тунелювання електронів через вакуумний проміжок між вістря і зразком. Електропровідне вістря знаходиться на відстані до поверхні порядку декількох нм від металевої або напівпровідникової поверхні. При подачі напруги між зондом і поверхнею протікає тунельний струм. За низьких напруг тунельний струм залежить від локальної густини зарядів поблизу рівня Фермі зразка. Зміна струму (або відстані до поверхні за постійного струму) при скануванні зондом різних точок поверхні зразка перетворюється у зображення топології поверхні. Дія мікроскопа потребує чистої поверхні і

гострого вістря зонда. Спочатку вістря наближається на 0,4...0,7 нм до поверхні. На відстані 0,4...1 нм на зонд діє сила, що притягає. Якщо відстань від зонда до поверхні менше 0,3 нм, діюча сила стає відштовхуючою.

Як тільки тунельний струм з'являється, починають діяти три п'єзоелектричні актуатори, що змінюють свою довжину і тим самим позиціонують зонд у трьох ортогональних напрямках (на рис. 10.1 показано тільки п'єзотрубку, яка позиціонує зонд по відношенню до поверхні зразка). Вістря сканує поверхню по осях x і y а тунельний струм змінюється відповідно до локальної щільності станів. Розрізняють *два режими* роботи STM: при постійному тунельному струмі та при постійній відстані до поверхні зразка (рис. 10.2).

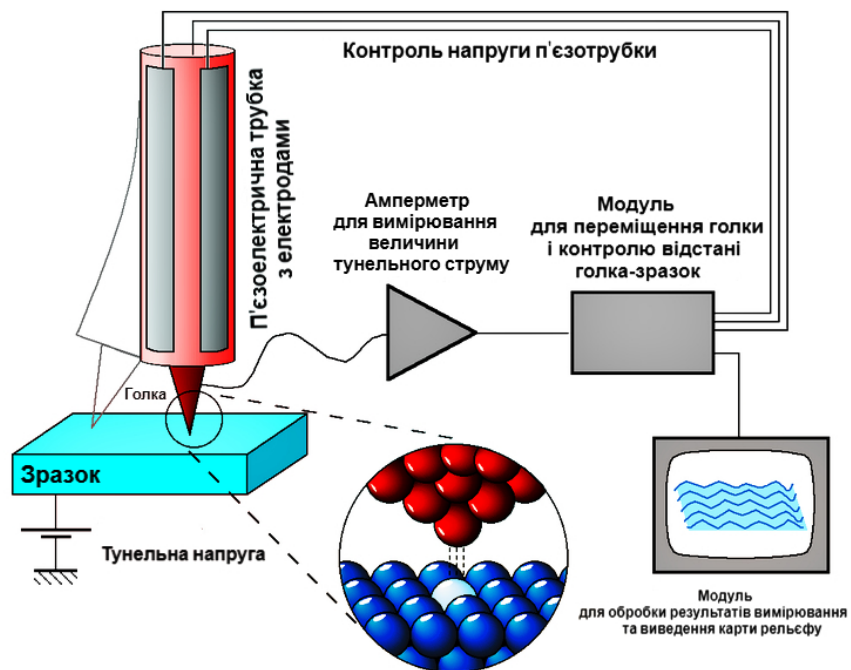


Рис. 10.1. Принципова схема скануючого тунельного мікроскопа

За методом *постійного тунельного струму* електроніка зворотного зв'язку налаштовує висоту зонда управлінням довжиною п'єзоелектричної трубки. Незмінність тунельного струму призведе до варіювання висоти зонда, яку перетворюють у зображення поверхні. Топографічна поверхня на дисплеї відповідає поверхні з незмінною щільністю станів або зарядів на зразку (рис. 10.2,а).

За методом *постійної відстані* зонда до поверхні зміна тунельного струму трансформується в зображення поверхні. При цьому можливо утримати середню відстань зонд – поверхня електронікою зворотного зв'язку з точністю до 10^{-3} нм (рис. 10.2,б).

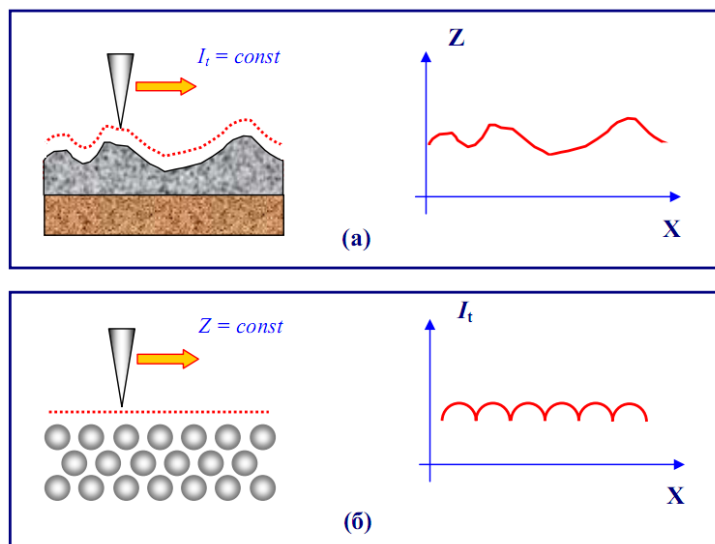


Рис. 10.2. Формування СТМ зображень поверхні за методом сталого тунельного струму (а) та сталої середньої відстані (б)

У цьому випадку топографічній поверхні відповідає густина станів у кожній точці з координатами x , y . Перевага цього методу в більш високій швидкості, оскільки п'єзоелектричний рух у кожній точці поверхні вимагає більше часу до реєстрації. Метод застосовують при досить гладеньких поверхнях.

Роздільна здатність СТМ лімітується радіусом кривизни вістря. Дуже важливо, щоб кінчик вістря мав один атом, тому що за наявності двох піків роздільна здатність погіршується. Техніка отримання гострих W зондів використовує електроліз, а Pt-Ir або Au – механічну заточку. Прилад вимагає захисту від вібрації, для чого застосовують магнітну або пружинну системи. Необхідний також захист від наведення блукаючих струмів.

Недолік скануючого тунельного мікроскопа – це неможливість досліджувати непровідні поверхні (неорганічні і органічні діелектрики).

Великий інтерес викликають ефекти спін-залежного і непружного тунелювання електронів. Перші пов'язані з тунельними переходами, ймовірність яких залежить від орієнтації електронного спіна, а другі – з процесами, в яких електрони, що тунелюють, обмінюються енергією з електронними та коливальними ступенями свободи адсорбованих частинок. Ці процеси досліджують за допомогою порогових і резонансних вольт-амперних характеристик.

Застосування СТМ дозволяє проводити дослідження окремих атомів і молекул, нанокластерів, спостерігати процеси перебудови поверхні, процеси адсорбції і десорбції на атомно-молекулярному рівні окремих атомів. Крім електронного розподілу СТМ дозволяє також вимірювати коливальні спектри молекул.

10.2. Атомно-силовий мікроскоп

В атомно-силовому мікроскопі (АСМ, англ. AFM – Atomic-Force Microscope) також використовують механічний зонд, який сканує

досліджувану поверхню на дуже малій відстані. Дія цього приладу базується на вимірюванні атомно-силової взаємодії між вістрям і поверхнею зразка. АСМ винайдено в 1986 р. у тій же лабораторії ІВМ в Цюріху (Швейцарія), де трохи раніше був створений СТМ. Творцями АСМ є Г. Біннінг, К. Куейт і К. Гербер (Binnig, Quate, Gerber). Цей інструмент дозволяє візуалізувати, вимірювати і маніпулювати нанорозмірними об'єктами. Схему АСМ показано на рис. 10.3.

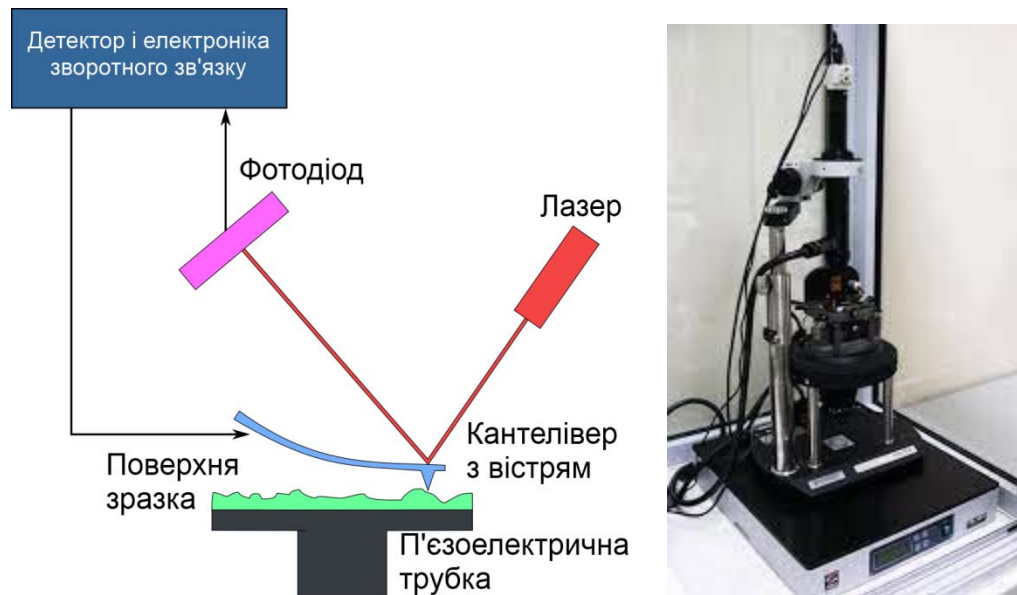


Рис. 10.3. Принципова схема атомно-силового мікроскопа

Вістря зонда знаходиться на кінці мікророзмірного *кантилівера*, що являє собою консольну балку з кремнію або нітриду кремнію. Радіус вістря дорівнює близько 1 нм. Якщо зонд знаходиться близько від поверхні, сила взаємодії між верхом вістря і найближчою ділянкою поверхні веде до відхилення кантилевера. В залежності від середовища, матеріалу поверхні зразка, матеріалу вістря зонду та відстані сила взаємодії може бути силою Ван-дер-Ваальса, капілярної силою, силою хімічних зв'язків, електростатичними або магнітними силами.

Зазвичай відхилення кантилевера вимірюється за допомогою лазерного променя, відбитого з його верхньої поверхні і падаючого на матрицю фотодіодів. Іншим способом є використання другого зонда, який виконується за принципом СТМ і вимірює відхилення кантилевера. Можна також застосувати ємнісне вимірювання відхилення кантилевера, або вимірювання механічних напружень вбудованим в нього п'єзоелектричним датчиком. Але ці методи не такі чутливі, як застосування лазерного відображення і/або інтерферометрія. Якщо вістря зонда сканує зразок на незмінній висоті, є можливим його зіткнення із певною нерівністю поверхні зразка. Тому відстань зразок – зонд підтримується електронікою зворотнього зв'язку. Зразок змонтований зазвичай на п'єзоелектричній трубці, яка пересуває зразок по осі z, а інші п'єзоелектричні актуатори виконують сканування зразка за двома іншими координатами.

Режими роботи АСМ. За *статичного контактного методу атомно-силового* мікроскоп досліджує поверхню зразка наступним чином. Якщо кантилевер знаходиться на відстань 4...5 нм, то діюча сила тяжіння досить велика, і кантилевер прийде в точку балансу між силами тяжіння і відштовхування, що знаходиться на відстані близько 3 нм. Це означає, що зонд прийшов в контакт з поверхнею. Тут є дві можливості вимірювання відхилення вістря зонду кантилевера:

а) при *постійній силі впливу вістря на поверхню* (для цього доводиться змінювати позиції зонда, слідує нерівностям поверхні, і запис растра цього руху являє топографію досліджуваної поверхні);

б) при *постійній відстані між точкою закріплення кантилевера і поверхнею зразка*. Зображення в цьому випадку характеризує просторовий розподіл сили взаємодії зонда з поверхнею зразка.

Метод застосовують при дослідженні поверхонь з малою механічною жорсткістю, таких як органічні матеріали та біологічні об'єкти. Недоліки методу – це можливі поломки вістря або руйнування деталей досліджуваної поверхні, а також складність відтворення результатів при зміні вістря.

За *динамічного методу вимірювання кантилевер здійснює* вимушені коливання з амплітудою порядку декількох нм, зазвичай без контакту з поверхнею. За цим методом вперше з АСМ було досягнуто атомну роздільну здатність при надвисокому вакуумі. Кантилевери, які використовують за цього методу, повинні бути більш еластичними, ніж статичного контактного методу. Коливання збуджуються п'єзовібратором на частоті, близькій до механічного резонансу або на його гармоніці. Амплітуда, фаза і частота коливання модифікуються силою взаємодії вістря з поверхнею. Порівняння зміненого коливання кантилевера із зовнішнім опорним коливанням містить інформацію про зразок. Для отримання сигналів неузгодженості, необхідних для використання в колі зворотного зв'язку або для запису топографії поверхні, можна використовувати схеми амплітудної, частотної або фазової демодуляції сигналу, як це роблять в радіотехнічних схемах.

За умови підтримки частоти осциляції незмінною, амплітуду або фазу коливань використовують для побудови зображення поверхні. Зміну фази застосовують для ідентифікації різних матеріалів на поверхні.

За *неконтактного методу дослідження вістря не доходить до* контакту з поверхнею і сила Ван-дер-Ваальса зменшує частоту коливань. Щоб зберегти амплітуду або частоти цього коливання незмінними, електронікою зворотного зв'язку доводиться міняти середню відстань зонд – поверхня. Дані вимірювання цієї відстані для кожної пари координат x , y візуалізують як топографію поверхні, яку досліджують. Кінчик вістря зберігається працездатним упродовж тривалого часу. Якщо на поверхні є шар вологи, отримані зображення будуть відрізнятися, оскільки за неконтактної моди зонд відслідковує рідку поверхню, а за контактної моди – тверду.

Порівнюючи можливості атомно-силової мікроскопії з растровою електронною мікроскопією, можна відмітити наступне. РЕМ вимагає *вакууму*, з АСМ може працювати і за кімнатних умов, а також у газах або рідинах. *Роздільна здатність* АСМ більша, ніж у РЕМ. АСМ вивчає *3D* –

профіль поверхні, а РЕМ дає 2D – картину, усереднену за глибинами емісії вторинного сигналу. Водночас АСМ сканує повільніше, ніж РЕМ. Ця менша швидкість АСМ може дозволити температурному дрейфу спотворити зняту картину, тому точне вимірювання відстаней АСМ вимагає спеціальних засобів. П'єзоактуатори можуть мати гістерезис, який також компенсується спеціальними схемами зворотнього зв'язку. При багатьох дослідженнях з АСМ важливо коректно вибрати кантилевер. Картина огляду АСМ обмежена максимум частками мкм, що пов'язано з межами відхилень п'єзоактуаторів. РЕМ же починає дослідження поверхні з малими збільшеннями, і можна сконцентруватися на деталях поверхні, які його цікавлять.

10.3. Магніто-силовий мікроскоп

Магніто-силовий мікроскоп (МСМ, англ. MFM – Magnetic Force Microscope) крім ван-дер-ваальсовських сил використовує магнітні дипольні сили. При віддаленні на 10...50 нм на зонд впливають практично тільки магнітні сили. В цьому випадку відхилення зонда від прямолінійного руху пов'язано з магнітною взаємодією. В силу малих розмірів голку МСМ, вістря якої вкрито феромагнітним матеріалом, можна апроксимувати магнітним диполем. Магнітний кластер на поверхні буде створювати навколо себе магнітне поле. Наприклад, для двох кластерів заліза діаметром 10 нм, розташованих на відстані 10 нм, значення магнітної сили взаємодії складає $4,9 \cdot 10^{-11}$ Н, а градієнт сили – $1,9 \cdot 10^{-2}$ Н / м. Такі величини і реєструє МСМ, чутливість якого за магнітним потоком становить 10^{-4} Тл.

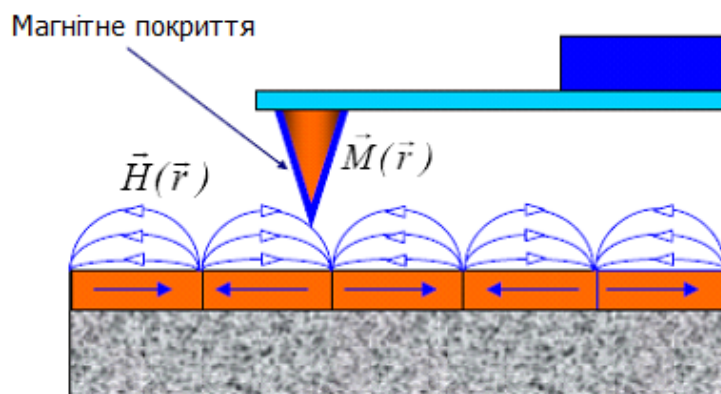


Рис. 10.4. Схема магніто-силового мікроскопа

МСМ, схема якого зображена на рис. 10.4, застосовують для дослідження тонких плівок, нанокластерів, нанокompatитів і наноструктур, магнітних носіїв інформації, використовують при оптимізації магнітного запису. Метод дозволяє досліджувати окремі магнітні ділянки та домени з розмірами від кількох одиниць до кількох десятків нанометрів.

10.4. Електросиловий мікроскоп

Електросилова мікроскопія (ЕСМ, англ. EFM – Electrostatic Force Microscopy) є різновидом двопрхідної методики напівконтактної або безконтактної АСМ, яка заснована на детектуванні електричної взаємодії зонда, який має електропровідне покриття, при прикладенні постійної різниці потенціалів між зондом і нижнім електродом зразка. Вона може бути використана у декількох варіантах у залежності від типу зразка, який досліджують, та виду необхідної інформації.

Найбільш поширеною є безконтактна ЕСМ, що базується на двопрхідній методиці (рис. 10.5). Перше вимірювання проводиться для отримання топографії при скануванні вістрям зонду поблизу поверхні, як це робиться в безконтактній АСМ. У цій ділянці сили Ван-дер-Ваальса є домінуючими. При другому проході система піднімає вістря зонду і збільшує відстань зонд – зразок для того, щоб помістити зонд в зону, де електростатичні сили є домінуючими

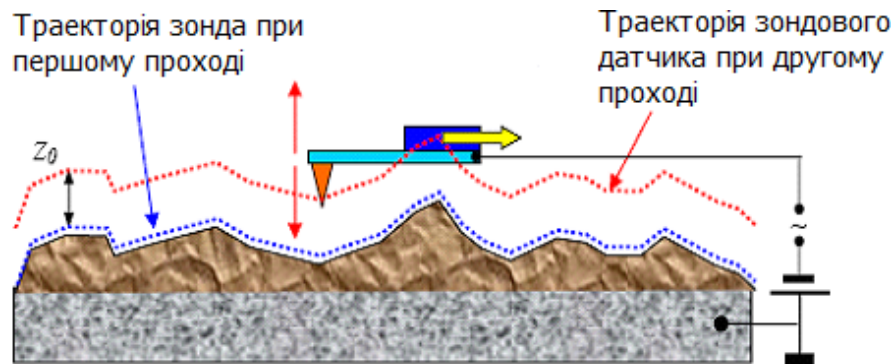


Рис. 10.5. Двопрхідна методика ЕСМ

Кантилевер приводиться у коливальний стан на резонансній частоті, при цьому і амплітуда, і фаза коливань можуть бути вимірними та використаними для зображення розподілу електричного потенціалу по поверхні зразка.

Сканування проводять без зворотного зв'язку, паралельно до лінії рельєфу, отриманої при першому проході, як показано на рисунку 10.5, підтримуючи таким чином постійною відстань зонд – зразок. Відображення відхилень амплітуди або фази визначаються другою похідною ємності зонд – зразок. У підсумку безконтактна ЕСМ призводить до більш високої роздільної здатності, оскільки відношення паразитної ємності вістря зонда – поверхня зразка мінімізується.

10.5. Скануюча оптична мікроскопія ближнього поля

Скануюча оптична мікроскопія ближнього поля (СОМБП, англ. NSOM/SNOM – Near-field Scanning Optical Microscopy) – це техніка наноструктурних досліджень, яка подолала обмеження роздільної здатності оптичного мікроскопа через дифракцію світла. Якщо детектор або джерело

світла дуже маленькі і розташовані на близькій відстані від поверхні (ці розміри набагато менше довжини хвилі світла), роздільна здатність обмежена апертурою близького поля пристрою, а не довжиною хвилі світла, що використовується. Практично була досягнута поперечна роздільна здатність 20 нм і вертикальна роздільна здатність 2-5 нм. Ідея оптичного мікроскопа ближнього поля була запропонована ірландським ученим Е. Санджем (E.N. Sunge) в 1926 р. Запропонований ним метод припускав рух детектора 100 нм, віддаленого на відстані 100 нм від поверхні, що представляло собою важку за свого часу технічну задачу і пропозиція була напівзабута. Після цього до цієї ідеї приходили самостійно й інші вчені. Перші сучасні роботи по ближньому оптичному полю, виконані в 1984 р., співвідносяться у часі з роботами по STM (Д. Пол працює також в ІВМ в Цюріху, Швейцарія). З 1993 р. у США випускають промислові зразки оптичних мікроскопів ближнього поля.

Будова цього мікроскопа включає механічний зонд, металізований по боковій поверхні і з прозорим вістряем, який виконує роль маленької діафрагми (зонд може бути металізованим з боків загостреним оптичним волокном). СОМБП здійснюють роботу в трьох різних режимах: освітлення через діафрагми на вершині зонда (спостереження і запис сигналу ведеться через мікрооб'єкти), збір фотонів від цієї діафрагми (освітлення здійснюється мікрооб'єктивами) або комбінація цих двох функцій, що здійснюються через діафрагму (рис.10.6).

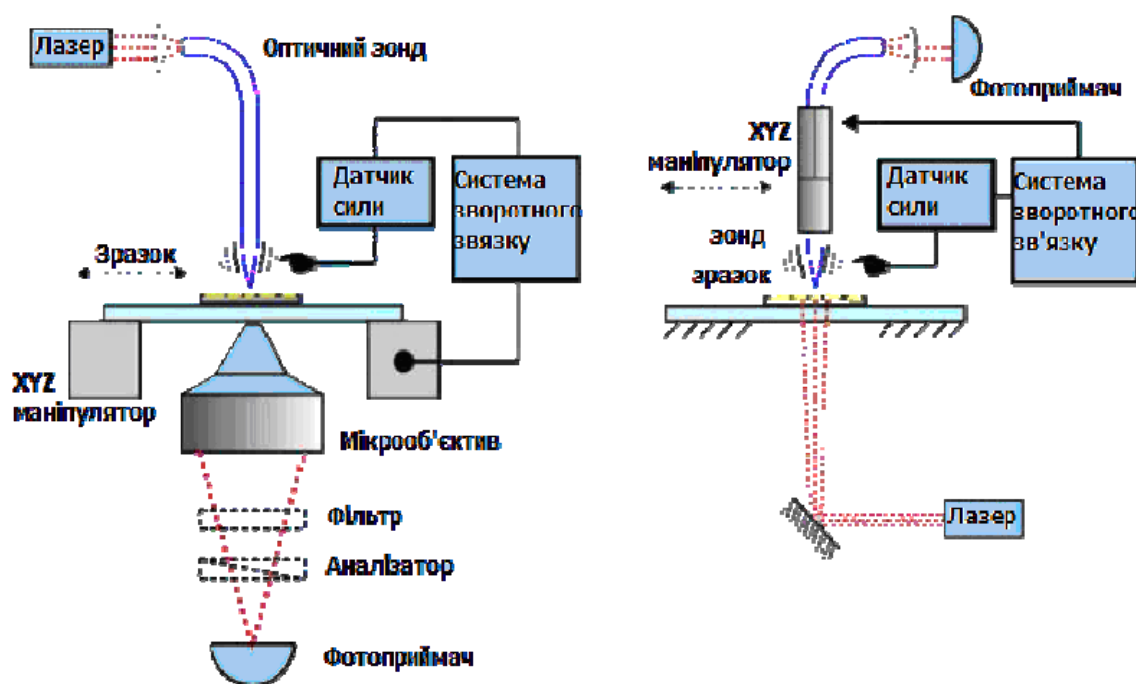


Рис.10.6. Дві принципові схеми скануючих оптичних мікроскопів ближнього поля.

Для здійснення, наприклад, режиму освітлення через малу діафрагму промінь лазера (зазвичай гелій-неонового або аргонного) через

узгоджувальний елемент потрапляє в загострене металізоване оптоволокно, яке на виході звужується до розміру діафрагми. Взаємне переміщення вістря та зразка в трьох вимірах здійснюється п'єзоактуаторами. Фотони, що пройшли через зразок або відбиті від його поверхні, уловлюються одним із фотооб'єктивів і реєструються фотопомножувачем. Для вибору ділянки дослідження користуються звичайним оптичним мікроскопом. Щоб встановити вістря на потрібній висоті над зразком, бажано використовувати залежність сигналу, що реєструється, від z . На жаль, в скануючому оптичному мікроскопі ближнього поля ця залежність є неоднозначною, тому що додатково присутній періодичний сигнал інтерференції падаючого і відбитого світла. Проблема вирішується комбінуванням СОМБП і АСМ або СТМ з управлінням по z . У таких комбінованих приладах запис зображення здійснюється водночас за двома каналами, один з яких відтворює рельєф поверхні, а інший — локальний розподіл показника заломлення світла у найближчій приповерхневій ділянці.

11. НАНОЛІТОГРАФІЯ

11.1. Історія та поняття літографії

Літографія техніка плоского друку.

Від грецьких «lithos» камінь та «grapho» пишу, маюю. Створена в 1798 Алоїзом Зенефельдером в Богемії.

Історично літографія є способом перенесення на папір зображення або тексту з плоскої поверхні каменю, на якій вони попередньо були створені.

Друкованою формою в літографії служить гладка (для відтворення перової графіки) або зерниста (для відтворення малюнку олівця) поверхня каменю на яку нанесено зображення жирною тушшю (пензлем або пером) або літографічним олівцем.

Нерідко зображення перекладається на камінь з малюнка, виконаного на спеціалізованому літографському папері корнпапері. Після хімічної обробки каменю, послідовного нанесення на поверхню форми води і потім фарби проводилася друк.

Однак у ХХ столітті цей термін почали застосовувати не тільки у книгодрукуванні, але й у виробництві мікроелектроніки так як літографія виявилася дуже зручною при масовому виробництві мікросхем з окремими елементами менше 1 мкм.

Тому в даний час термін «літографія» використовується у широкому розумінні як техніка перенесення зображення:

- вигляд тиражної графіки, заснований на техніці плоского друку;
- спосіб плоского друку;
- витвір мистецтва, виконаний технікою плоского друку;
- планарна технологія, що полягає у формуванні на активночутливому шарі, нанесеному на поверхню підкладок, рельєфного малюнка та подальшого перенесення цього малюнка на підкладки.

Літографія включає:

1. Локальне нанесення матеріалу
2. Видалення матеріалу
3. Нанесення покриттів.

Розвиток літографічної технології мікросхем з часу її винаходу на початку 70 х йшло у напрямку скорочення довжини світлової хвилі, що дозволяло зменшувати розміри елементів інтегральних мікросхем (*відповідно до закону Мура*).

З розвитком комп'ютерних технологій і посиленням вимог до розмірів мікросхем з'явилася мікролітографія, а потім і нанолітографія.

Мікролітографія технологія отримання заданої структури на поверхні матеріалу з мінімальним розміром структур $\ll 1$ мм.

Нанолітографія те саме, але 100 нм і менше.

Закон Мура говорить, що максимальна кількість транзисторів на заданій площі чіпа подвоюється кожні два роки (рис.10.1).

Однак його «життя» добігає кінця, що пов'язано з проблемами в управлінні світлом на ультранизькому нанометровому рівні.

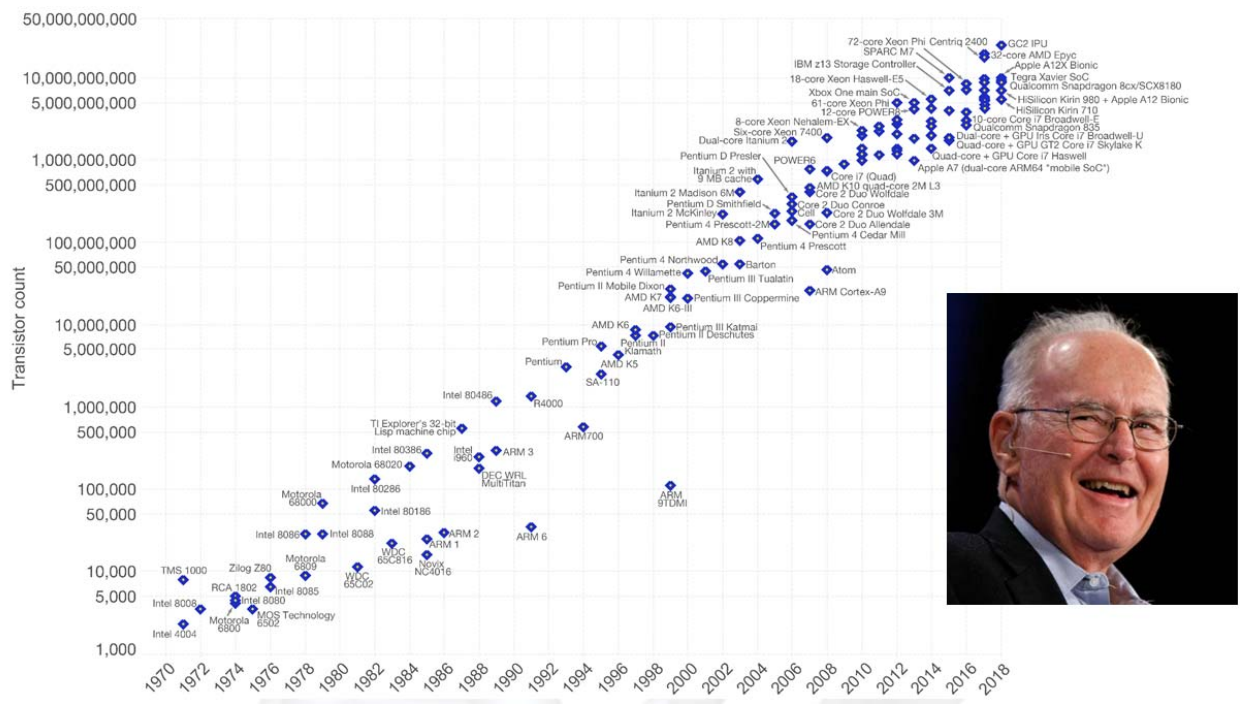


Рис.10.1. Кількість транзисторів, які розміщуються на кристалі інтегральної схеми, подвоюється кожні 24 місяці.

Нанолітографія є область літографії, яка має справу з формуванням зображень, характерні розміри або розміри елементів яких мають порядок 100 нм і менше.

Нанолітографія у напівпровідниковій техніці – процес виробництва інтегральних мікросхем, розмір окремих елементів яких становить < 100 нм.

Визначення не строгими, тому що розроблені десятки різновидів методик мікро і нанолітографії, що іноді мають дуже мало загального.

Розмір елементів одержуваного літографією зображення залежить від довжини хвилі випромінювання, що використовується.

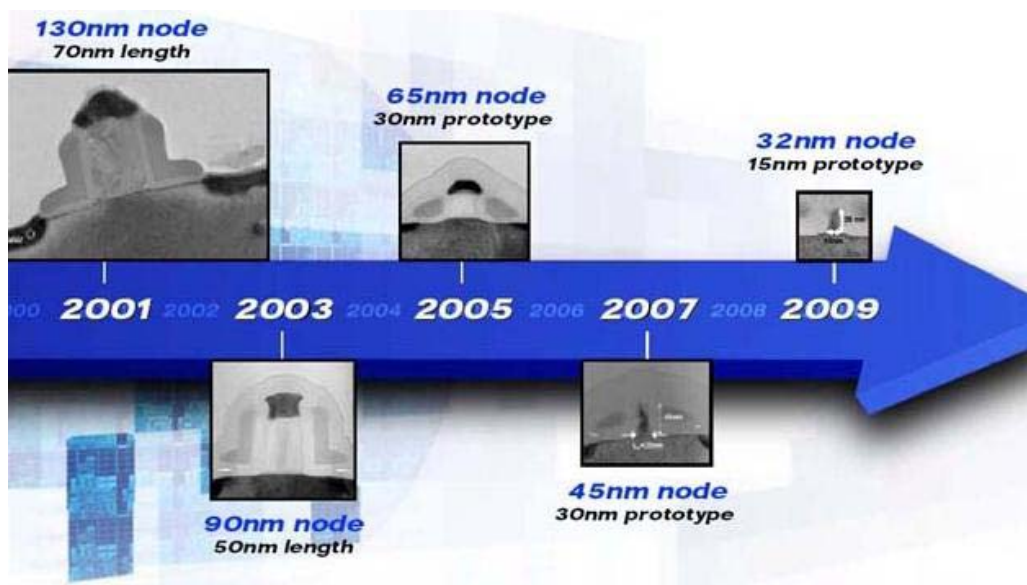


Рис. 11.2. Розміри елементів мікроелектроніки

Залежно від довжини хвилі типу зонда розрізняють такі види (типи) нанолітографії:

- оптичну;
- ультрафіолетову;
- рентгенівську;
- електронно-променевою;
- іонно променевою;
- і інші (за допомогою СЗМ).

Окремим пунктом у цей ряд можна поставити нанолітографію за допомогою скануючих зондових мікроскопів (СЗМ).

Використання СЗМ також дозволяє реалізувати ряд нанолітографічних операцій, наприклад, модифікацію поверхні, перенесення матеріалу зонда на зразок і навпаки, що уможливорює створення літографічних малюнків з нанометровою роздільною здатністю.

Напрямок розвитку мікро і нанолітографії:

- Фотолітографія (мабуть, у вузькому сенсі)
- EUV літографія
- Рентгенівська літографія
- Електронна літографія
- Іонно-променевою літографія
- Лазерно інтерференційна літографія
- Сканувальна зондова літографія (за допомогою СТМ таАСМ)
- Dip pen та Nano pen літографія
- Наноімпринт та нанодруківана літографія
- Літографія наносферами
- Атомна нанолітографія
- «Літографічно» індукване самозбірка

Нанолітографія – створення топологічного тривимірного малюнка на поверхні нанорозмірних структур шляхом її модифікації.

Таким чином, нанолітографія в сучасному розумінні технологія переносу малюнка з шаблону на конкретну поверхню (полімерну пластину, напівпровідникову підкладку) за допомогою світлового випромінювання (фотолітографія) рентгенівського випромінювання (рентгенолітографія) потоку електронів/іонів (електронно променевою/іонно променевою), а також безпосередньо методами скануючої зондової мікроскопії (за допомогою СТМ або АСМ)

В останнє десятиліття термін «нанолітографія» використовується в ширшому значенні як метод формування на поверхні підкладки не тільки електронних схем, а й наноструктур (або малюнків з нанометровою роздільною здатністю) шляхом перенесення їх зображення за допомогою маски або штамп, або безпосереднім впливом на поверхню зразка (літографія за допомогою СТМ або АСМ).

Відповідно до останнього визначення, нанолітографія створює «правильні» групи атомів і молекул на підкладці зі звичайної речовини.

Нанолітографією у сенсі слова називають створення будь-яких структур, мають розміри порядку кількох нанометрів (зокрема подряпин, заглиблень, канавок).

Це крок до розробки та конструювання перших деталей наномашин, у тому числі асемблера (нанороботів).

Нанолітографія (в мікроелектроніці) спосіб масового виготовлення інтегральних мікросхем з використанням на літографічному устаткуванні джерела випромінювання з довжиною хвилі менше 13.5 нм і проєкційної оптичної системи на основі багат шарових відбиваючих дзеркал.

Технологія нанолітографії в мікроелектроніці найчастіше включає наступні етапи:

1. Нанесення фоточутливої полімерної плівки фоторезиста на кремнієву пластину;
2. Сушіння та подальше опромінення (експонування) плівкового покриття пластини з певним малюнком через відповідну маску;
3. Проявка (травлення) експонованого покриття в спеціальному розчині;
4. Формування на підкладці фізичної структури елементів електронної схеми.

Нанолітографія вимагає здійснення процесу з великою роздільною здатністю.

Роздільна здатність (R) за законом Релея визначається співвідношенням:

$$R = \frac{k\lambda}{A} \quad (11.1)$$

звідки
$$R = \frac{0.612 \cdot \lambda}{n \cdot \sin\theta} \quad (11.2)$$

$$k \approx 0.61;$$

λ – довжина хвилі використовуваного випромінювання;

A – апертура пертури оптики ($n \cdot \sin\theta$).

З цього співвідношення слід, що поліпшувати роздільну здатність можна шляхом зменшення λ і збільшення A .

Можливості збільшення A обмежені технічними особливостями оптичних систем, придатних для літографії. Реально вдається досягати $A \sim 0.8 - 0.9$.

Таким чином, залишається один шлях – застосування джерел випромінювання із меншою величиною довжини хвилі λ .

В оптичному діапазоні та ультрафіолетовому діапазоні (700-120 нм) цього досягти неможливо.

З наведених міркувань і випливає, що нанолітографія з розміром елементів зображення $R < 100$ нм вимагає переходу до жорсткішого (короткохвильового) випромінювання.

11.2. Оптична нанолітографія (фотолітографія)

- Використовує принцип фотохімічної модифікації або травлення матеріалу підкладки внаслідок впливу падаючого випромінювання;
- Застосовується для масового виробництва електронних компонентів;
- Типові розмірні області застосування 50 - 100 нм.

Оптична нанолітографія поділяється на такі види, залежно від типу використовуваного випромінювання:

- Фотолітографія
- Гранична ультрафіолетова літографія extreme UV lithography EUVL або EUV
- Лазерна літографія Laser lithography
- Рентгенівська літографія X ray lithography
- Електронна проєкційна літографія SCALPEL
- Іонна літографія Ion beam lithography

Сучасна промислова мікро- та нанолітографія використовує, головним чином, оптичний спосіб перенесення малюнка шаблону на поверхню підкладки у зв'язку з чим сам процес часто називають фотолітографією.

Фотолітографія (ФЛ) – метод отримання малюнка на тонкій плівці матеріалу, широко використовується в мікроелектроніці та поліграфії. Це один з основних прийомів планарної технології, що використовується у виробництві напівпровідникових приладів.

Для отримання малюнка у ФЛ використовується світло певної довжини хвилі. Мінімальний розмір деталей малюнка – половина довжини хвилі (визначається дифракційною межею).

Суть ФЛ в наступному. На поверхню оксиду кремнію наноситься шар фоторезиста (полімерний світлочутливий матеріал), і потім на нього накладається фотошаблон – скляна пластинка з малюнком елементів інтегральної схеми.

Пучок світла проходить через фотошаблон і там, де немає чорного кольору, світло потрапляє на фоторезист і засвічує його.

Після цього всі ті ділянки фоторезиста, які не оброблялися світлом, видаляються, а ті, що освітлювалися, піддаються термообробці та хімічному травленню (негативний фоторезист).

Таким чином, на поверхні SiO_2 утворюється малюнок, і пластинка кремнію готова стати основною частиною електронної схеми (рис. 11.3).

З вetchутливі речовини, що змінюють свої властивості, насамперед розчинність, під дією світла.

Ще раз і детальніше про етапи процесу фотолітографії (негативний фоторезист):

На попередньо підготовлену товсту підкладку (часто це SiO_2) наносять тонкий шар матеріалу, з якого потрібно сформуванати малюнок. На цей шар наноситься фоторезист.

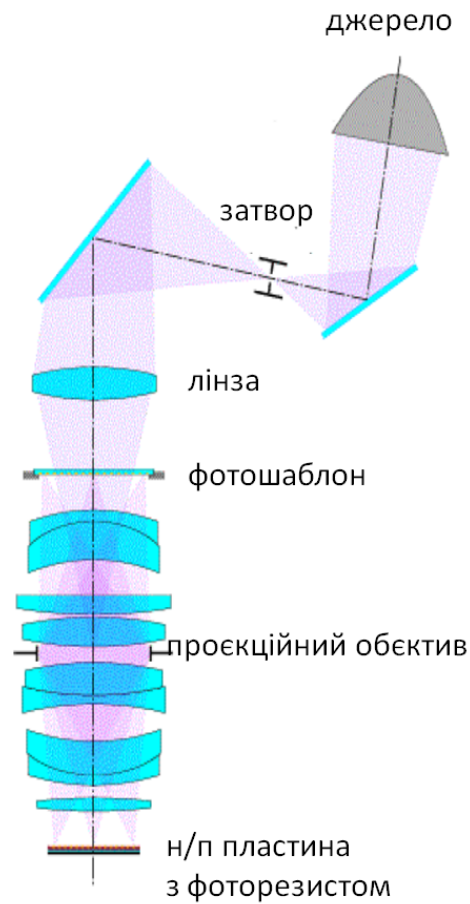


Рис. 11.3. Оптична схема для нанолітографії

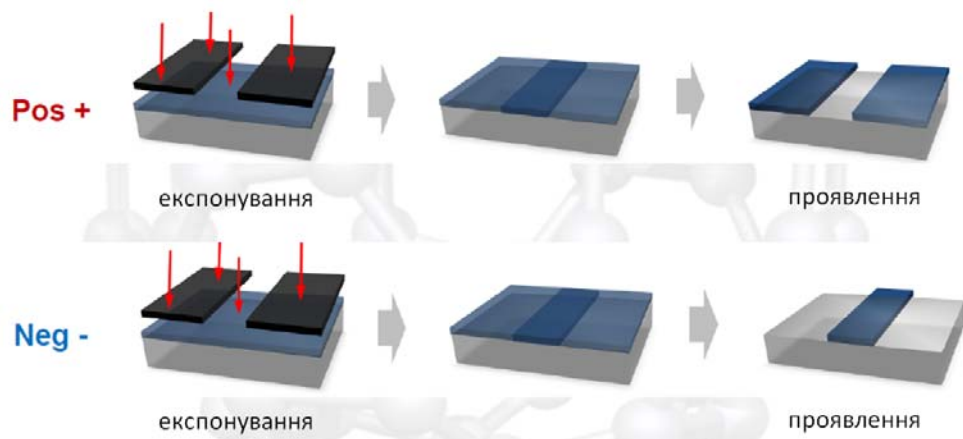


Рис. 11.4. Позитивні та негативні фоторезисти

Проводиться суміщення фотошаблону (рисунок, що не пропускає світло) з фоторезистом та експонування світловим потоком через фотошаблон (контактним або проекційним методом). Неопромінені ділянки фоторезиста змінюють свою розчинність і можна видалити хімічним способом. Звільнені від фоторезиста ділянки також видаляються. Заключна стадія видалення залишків фоторезиста (рис. 11.5).

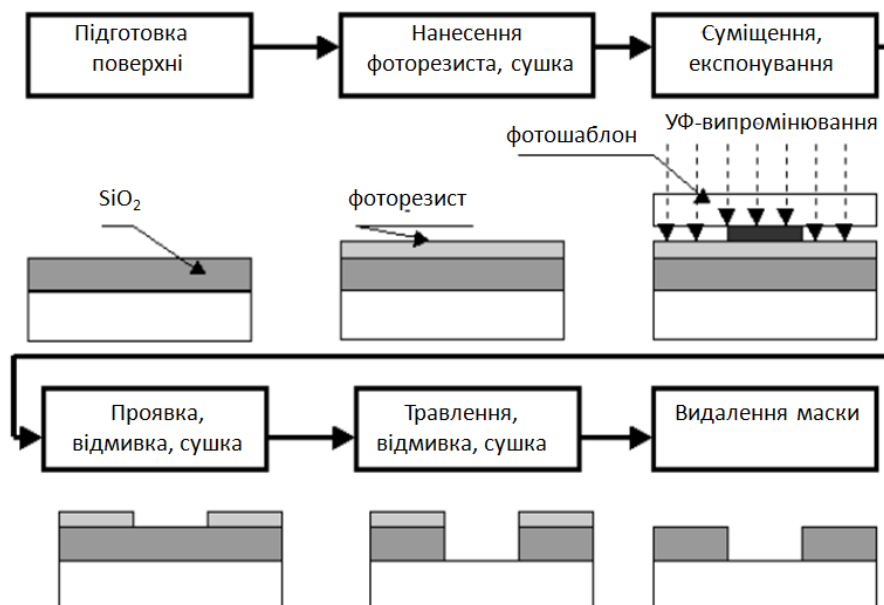


Рис.11.5. Етапи процесу нанолітографії

11.3. Стадії процесу фотолітографії

Суть процесу фотолітографії зводиться до того, що на оброблювану поверхню наноситься фоторезист, який експонується світлом через фотошаблон із заданим малюнком. Далі проекспоновані ділянки фоторезиста видаляються у проявнику. Малюнок, що вийшов на фоторезисті, використовується для таких технологічних етапів планарної технології, як травлення, електроосадження вакуумне напилення та інші. Після проведення одного з цих процесів залишки фоторезиста видаляються знімачем (спеціальна речовина).

Травлення

Існують два основні види травлення: рідинне (рідке) та плазмове (сухе).

Рідке травлення застосовують в основному при виготовленні друкованих плат, а також для витравлення видаляючого шару при виготовленні МЕМС, та інших застосувань, де потрібне ізотропне травлення (тобто травлення у всіх напрямках).

Плазмове і особливо глибоке плазмове травлення, застосовують коли необхідно протравити структуру відносно глибоко, зберігаючи при цьому, якомога більший вертикальний кут нахилу стінок.

Очистка і підготовка поверхні

За наявності на пластині забруднень, вона може бути відмита в ході двоступінчастого процесу очищення ацетоном, для усунення органічних забруднень і подальше полоскання в ізопропанолі для видалення ацетону, що залишився.

Очищення підкладки. Нанесення резиста

Багатостадійне очищення підкладки:

- Видалення органічних сполук
- Видалення металів
- Видалення залишків розчинників та ін. сполук – деіонізована вода

- Сушіння пластини – не можна допускати висихання води на пластині самої по собі (очищення паром, гаряча вода, сушіння з обдуванням)
- Нанесення праймеру для покращення адгезії.

Резист зазвичай наноситься за допомогою центрифугування:

- Швидкість обертання від 1000 до 10000 об/хв.
- Швидкість обертання, час, кількість резиста визначаються для кожного типу резиста, необхідної товщини, типу підкладки тощо.

Сушка резиста (зазвичай не більше 100 градусів)

Нанесення фоторезиста

Існує три основних методи для нанесення фоторезиста:

- Центрифугування
- Занурення у фоторезист
- Аерозольне розпилення

Найбільш широко поширений метод нанесення фоторезистів на поверхню – центрифугування. Цей метод дозволяє створювати однорідну плівку фоторезиста і контролювати її товщину швидкістю обертання пластини (близько кількох тисяч обертів на хвилину). Як правило, використовується при роботі з великими круглими пластинами.

При використанні непридатних для центрифугування поверхонь, наприклад для покриття невеликих поверхонь, використовується нанесення зануренням у фоторезист. Недоліками цього є велика витрата фоторезиста і неоднорідність одержуваних плівок.

При необхідності нанести резист на складні поверхні використовується аерозольне розпилення, проте товщина плівки при такому методі нанесення також не є однорідною.

Попередня сушка

Після нанесення резиста необхідно провести його попередню сушку. Для цього зразок витримується кілька хвилин у печі, при температурі 100 - 120 С. Цей етап необхідний для випаровування розчинника, що міститься у фоторезисті, що сприяє поліпшенню адгезії, виключенню прилипання до фотошаблону, можливості нанесення другого шару фоторезист і має позитивний вплив у деяких інших аспектах.

Експонування

Процес експонування полягає у засвіченні фоторезиста через фотошаблон, світлом видимого або ультрафіолетового діапазону. Найбільш стандартними довжинами хвилі експонування у фотолітографії є і-лінія (365 нм), h-лінія (405 нм) та g-лінія (436 нм).

У разі фотолітографії у жорсткому ультрафіолеті використовуються довжини хвиль близько 13.5 нм (УФ лазер) та спеціальні фоторезисти.

Основними параметрами експонування є:

- Довжина хвилі
- Час експонування
- Потужність джерела випромінювання

Прояв фоторезиста та обробка поверхні

Фоторезист знімають спеціальною рідиною – знімачем і поверхня піддається травленню, іонній імплантації або електроосажденню.

Зняття фоторезиста

Фінальним етапом процесу фотолітографії є зняття фоторезисту. Для видалення фоторезиста з обробленої поверхні використовують спеціальну рідину – знімач.

Фотошаблони

Є скляною пластиною з нанесеним на її поверхні маскувальним шаром покриття, що утворює трафарет з прозорими і непрозорими для оптичного випромінювання ділянками.

Підкладку фотошаблону виконують зі скла. В якості матеріалу маскуючого шару використовуються срібна емульсія, оброблений іонами резист оксид заліза, германій, хром або його оксид, оксид європію та інші.

До фотошаблонів пред'являється комплекс вимог, яких, насамперед, слід зарахувати такі:

- Висока оптична щільність маскуючого матеріалу;
- Товщина маскуючого матеріалу не більше 100 нм;
- Відбивна здатність не вище 15%;
- Висока роздільна здатність;
- Мала мікродфектність, стійкість до стирання;

Фоторезисти

Позитивні – сульфоефіри орто- нафтохінондіазиду як світлочутлива речовина, феноло або крезолоформальдегідні смоли як плівкоутворювач. Принцип дії цих резистів полягає в деструкції діазогрупи та заміни на інші функціональні групи під дією світла. В результаті плівка набуває розчинності у лужних розчинниках.

Тобто неопромінена частина залишається недоторканою.

Негативні циклоолефінові каучуки, що використовують як зшиваючі агенти, діазиди; шари полівінілового спирту з солями хромових кислот або ефіри коричної кислоти полівінілциннамат.

Неопромінений фоторезист добре розчиняється в органічних розчинниках (толуол, хлорбензол) тобто видаляється.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ткач О.П., Наноматеріали і нанотехнології в приладобудуванні: навч. посіб. Суми. – Сумський державний університет, 2014. – 127 с.
2. Основи технології виготовлення елементів мікро- та наносистемної техніки: навч.посіб. уклад. Ю. В. Діденко, Д. Д. Татарчук. – Київ, КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 113 с.
3. Cao G. Nanostructures & Nanomaterials. Synthesis, Properties & Applications / Guozhong Cao. – Imperial College Press, 2004. – 448 p.
4. Gerlach G. Introduction to Microsystem Technology / Gerald Gerlach, Wolfram Dotzel. – John Wiley & Sons Inc, 2008. – 377 p.
5. Петров В.В., Крючин А.А., Куницький Ю.А. В.М. Рубіш, А.С. Лапчук, С.О. Костюкевич. Методи нанолітографії . – К.: Наук. думка, 2015. – 262 с.
6. Шпак А.П., Куницький Ю.А., Коротченков О.О., Смик С.Ю. Квантові низькорозмірні системи. – Київ: Академперіодика, 2003. – 308 с.
7. Шпак А.П., Куницький Ю.А., Смик С.Ю. Діагностика наносистем. – Київ: Академперіодика, 2003. – 149 с
8. Волков С.В., Ковальчук Є.П., Огенко В.М., Решетняк О.В. Нанохімія. Наносистеми. Наноматеріали. – Київ: Наукова думка, 2008. – 424 с
9. Gaponenko S.V. Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals. – Cambridge, 1998. – 218 с.
10. Мудрий С.І. Фізика кластерів та наносистем. Навч. посібн.– Львів: ЛНУ, 2010. – 450 с.

Навчальне видання

Поп
Михайло Михайлович

– доцент кафедри прикладної
фізики фізичного факультету
ДВНЗ "УжНУ",

Біланич
Віталій Степанович

кандидат фіз.-мат. наук
– кафедри прикладної фізики
фізичного факультету ДВНЗ
"УжНУ"
кандидат фіз.-мат. наук, доцент

Навчальний посібник

Фізика та технології наноструктур

для студентів вищих навчальних закладів
III - IV рівнів акредитації
Спеціальність: прикладна фізика і наноматеріали

Формат 60×84/16. Умовн. друк. арк. 3,95. Зам № 1. Наклад 100 прим.
Видавництво УжНУ "Говерла". м. Ужгород, вул Капітульна, 18. Тел.: 3-32-48.
*Свідоцтво про внесення до державного реєстру
видавців, виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції –
Серія 3т № 32 від 31 травня 2006 року*