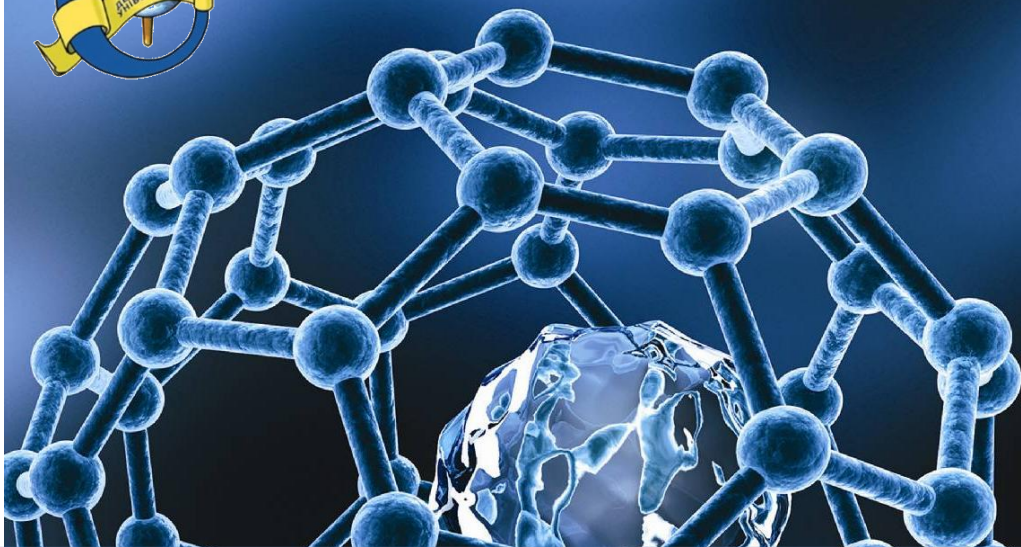
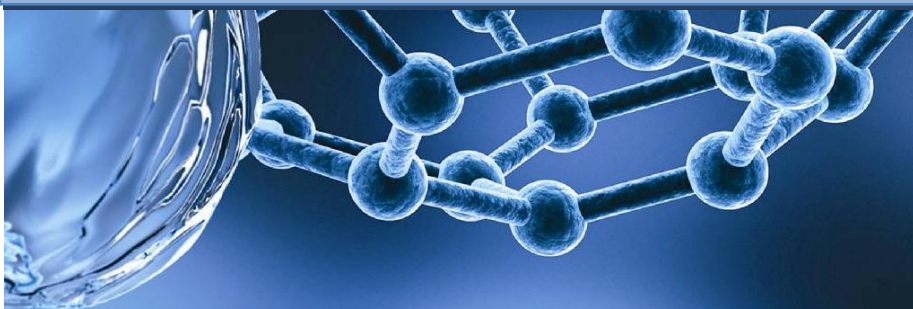




І. Ю Проценко, Н. І. Шумакова



Наноматеріали і нанотехнології
в електроніці
Підручник



**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

І. Ю. Проценко, Н. І. Шумакова

**НАНОМАТЕРІАЛИ І НАНОТЕХНОЛОГІЇ
В ЕЛЕКТРОНІЦІ**

Підручник



Суми
Сумський державний університет
2017

УДК 621.382(075.8)
П5 7 57

Рецензенти:

А. І. Салтикова – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики та методики навчання фізики Сумського державного педагогічного університету імені А. С. Макаренка

;

Ю. М. Лопаткін – доктор фізико-математичних наук, професор Сумського державного університету

*Рекомендовано до видання вченою радою
Сумського державного університету
як підручник
(протокол № 00 від .06.2017 року)*

Проценко І. Ю., Наноматеріали і нанотехнології в електроніці
П57 підручник. – Суми : Сумський державний університет, 2017 –
155 с.
ISBN

У підручнику розглянуті питання сучасного матеріалознавства. У першій частині проаналізовані методи отримання та властивості алмазних, алмазоподібних і споріднених з ними матеріалів, а також ультрадисперсних та наноалмазів. У другій частині розглянуті актуальні питання наноматеріалознавства: фулерени, нанотрубки, фотонні кристали, нанодроти та інші.

Підручник адресований студентам ВНЗ та аспірантам електронних спеціальностей університетів.

УДК 621.382(075.8)

ISBN 966-657-044-0

© Проценко І. Ю., Шумакова Н.І., 2017
© Сумський державний університет, 2017

ЗМІСТ

	С.
1 Загальна інформація	7
2 Історія розвитку нанотехнологій	9
ЧАСТИНА 1 АЛМАЗНІ ПЛІВКИ ТА АЛМАЗОПОДІБНІ МАТЕРІАЛИ.....	12
ВСТУП	12
РОЗДІЛ 1 АЛОТРОПНІ ФОРМИ КАРБОНУ ТА МАТЕРІАЛИ НА ЙОГО ОСНОВІ	15
1.1 Класифікація алотропів карбону.....	15
1.2 Графіт – один з алотропів карбону	17
1.3 Загальна характеристика алмазу	20
1.4 Історія розвитку хімічного синтезу алмазу.....	23
1.5 Методи одержання штучних кристалів алмазу	27
1.6. Карбін	38
1.7. Графен.....	40
РОЗДІЛ 2 АЛМАЗОПОДІБНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ КАРБОНУ	42
2.1 Принципи і методи формування алмазоподібних плівок.....	42
2.1.1 Термохімічні методи осадження	45
2.1.3 Комбіновані розряди	51
2.1.4 Методи одержання АПП в атмосфері.....	52
2.2 Методи одержання гідрогенізованих аморфних алмазоподібних а-С:Н-плівок	53
2.3 Методи одержання ультрадисперсних алмазів (УДА) і наноалмазів (НА).....	55
РОЗДІЛ 3 МАТЕРІАЛИ, СПОРІДНЕНІ З АЛМАЗОПОДІБНИМИ.....	59
3.1 Методи отримання.....	59
3.2 Хімічний склад і кристалічна структура	64
3.2.1 Нітрид титану.....	64
3.2.2 Карбід вольфраму	68
Семінарські заняття.....	69
ЧАСТИНА 2 НАНОСТРУКТУРНІ МАТЕРІАЛИ	76
РОЗДІЛ 4 ФУЛЕРЕНИ І МАТЕРІАЛИ НА ЇХ ОСНОВІ ..	76

4.1	Загальна інформація та історія відкриття фулеренів	76
4.2	Методи одержання фулеренів	82
4.3	Природні фулерени	90
4.4	Похідні фулеренів.....	91
4.4.1	Фулерити	91
4.4.2	Фулериди	100
4.4.3	Гіперфулерени	101
4.5	Властивості й застосування фулеренів та їх похідних.....	102
Розділ 5 НАНОТРУБКИ: ВЛАСТИВОСТІ І ЗАСТОСУВАННЯ		109
5.1	Загальна характеристика вуглецевих нанотрубок.	109
5.1.1	Піподи.....	114
5.2	Методи синтезу ВНТ [7, 10–12].....	116
5.3	Невуглецеві НТ	120
5.4	Властивості НТ	122
5.5	Нанопристрої на основі ВНТ.....	125
Розділ 6 ФОТОННІ КРИСТАЛИ, НАНОМЕМБРАНИ І НАНОДРОТИ.....		133
6.1	Уявлення про фотонні кристали, наномембрани і нанодроги.....	133
6.2	Методи одержання 2D-НК та НД.....	136
6.3	Застосування ФК і НД.....	143
Висновки		145
Задачі і вправи		146
Список використаної літератури		146

ПЕРЕДМОВА

1 Загальна інформація

Термін «нанотехнології» (нано- 10^{-9} м) означає технологію здійснення технічних процесів на молекулярному рівні. Нанотехнології допускають збирання окремих вузлів надточних приладів і цілі молекули з окремих атомів.

Поряд із цим підкреслюємо, що термін «нанотехнології» ще не сталим і не має вичерпного визначення. Різні наукові школи, інститути пов'язують із цим терміном різні завдання, але всі вони зводяться до спільної основи.

Нанотехнологія (НТ) – технологія, об'єкти взаємодії та маніпулювання якої мають геометричні розміри $\sim 1,0$ нм, тобто мова йде про нанооб'єкти (звернемо увагу, що є певна аналогія між мікро- та нанотехнологіями).

Оскільки будь-яке науково-технічне досягнення своєю основою має дослідження *нових матеріалів і структур*, то розвиток НТ спирається передусім за все, на дослідження наноматеріалів як основу майбутніх досягнень. Перехід від мікро- до нанотехнологій має не кількісний (мікро \rightarrow нано), а якісний характер (маніпуляція речовиною \rightarrow маніпуляція молекулами). Наноіндустріальна революція вже привела і ще приведе до корінних перетворень світу внаслідок вирішення багатьох глобальних проблем.

На цей час розрізняють три фундаментальні напрями розвитку НТ, тісно пов'язані між собою:

- виготовлення електронних схем (зокрема об'ємних) з активними елементами, розміри яких сумірні з розмірами атомів або молекул;
- розроблення та виготовлення наномашин із розміром порядку молекули;
- створення шляхом маніпулювання атомами й молекулами різних нових матеріалів.

Зазначені фундаментальні напрями містять у собі більш вузькі напрями:

- тунельну мікроскопію (АСМ, СТМ, МСМ), що маніпулює над атомами і молекулами;
- наноелектроніку, що вирішує проблеми конструювання нанометрової елементної бази для ЕОМ, польових транзисторів, мініатюрних датчиків;
- нанооптику, що створює наноласери;
- наномедицину, що вирішує проблеми доставки доз ліків у певні місця організму, проектування наноінструментів і т. д.;
- комп'ютерне моделювання міжатомної взаємодії;
- наноматеріалознавство, що вирішує проблеми створення нових матеріалів (фулерити, фулериди, інші надтверді речовини) і структур (нанодроги, наногетероструктури, наноплівкові композиції, мембрани).

У США, Європі, Японії в науці настав до момент великих нанотехнологічних відкриттів, що будуть стосуватися всіх сфер людської діяльності. Виникне необхідність перегляду взаємовідношень людини і світу і з матеріально-технічної, і з філософсько-соціальної точок зору. Тому виникла гостра потреба в корекції системи освіти. Необхідна підготовка науково-технічного персоналу і науковців, освітній рівень яких у галузі нанотехнологій буде безпосередньо впливати на місце держави у світовій економіці, а отже, й на добробут суспільства.

Найбільше уваги цьому питанню приділяють у США. Університети та інститути по всій країні створюють спеціальні освітні програми для студентів, семінари – для викладацького складу. Існують курси лекцій для школярів («НТ дітям»). Реалізуються масштабні програми підготовки відповідних фахівців. Подібні освітні програми реалізуються і в Європі, причому більшу частину їх розробили університети Німеччини.

2 Історія розвитку нанотехнологій

Батьком нанотехнології можна вважати грецького філософа Демокрита. Близько 400 р. до н. е. він уперше для опису найменшої частинки речовини почав використовувати слово «атом», що в перекладі з грецької означає «неподільний». Перелічимо основні події, що були попередниками НТ (таблиця 1).

Таблиця 1 – Історія розвитку нанотехнологій

Дата	Подія в історії науки
1	2
1905 р.	Швейцарський фізик Альберт Айнштайн опублікував працю, в якій доводив, що величина молекули цукру становить приблизно 1 нанометр
1931 р.	Німецькі фізики Макс Кнолл і Ернст Руска створили електронний мікроскоп, що вперше дозволив досліджувати наноб'єкти
1959 р.	Американський фізик Річард Фейнман уперше опублікував працю, в якій оцінив перспективи мініатюризації
1968 р.	Альфред Чо і Джон Артур, співробітники наукового підрозділу американської компанії Bell, розробили теоретичні основи нанотехнології під час оброблення поверхонь
1974 р.	Японський фізик Норіо Танігучі ввів у науковий обіг термін «нанотехнології» (від грецького слова «нанос»), яким запропонував називати механізми, розміром менші за один мікрон
1981 р.	Швейцарські фізики Герд Бінніг і Генріх Рорер створили атомно-силовий мікроскоп

1985 р.	Американські фізики Роберт Керл, Гарольд Крото і Річард Смоллі запропонували технологію, що дозволяє точно вимірювати предмети, діаметром один нанометр
1986 р.	Нанотехнологія стала відома широкому загалу. Американський футуролог Ерк Дрекслер опублікував книгу, в якій передбачав, що нанотехнологія незабаром почне активно розвиватися
1989 р.	Дональд Ейглер, співробітник компанії ІВМ, виклав назву своєї фірми атомами ксенону
1998 р.	Голландський фізик Сез Деккер створив транзистор на основі нанотехнологій
1999 р.	Американські фізики Джеймс Тур і Марко Рід визначили, що окрема молекула здатна поводитися так само, як молекулярні ланцюжки
2000 р.	Адміністрація США підтримала Національну ініціативу в галузі нанотехнології (National Nanotechnology Initiative). Нанотехнологічні дослідження одержали державне фінансування. Тоді з федерального бюджету було виділено 500 млн доларів. У 2002 сума асигнувань була збільшена до 604 млн доларів. У подальшому в «ініціативу» заплановано вкласти 710 млн доларів

В Україні ряд учених також проводили і проводять досить масштабні дослідження в галузі НТ. Це насамперед В. Покропивний, О. Харламов та ін. (ІПМ НАНУ, м. Київ), сфера наукових інтересів яких стосується в галузі фотонних кристалів, нанотрубок та наномембран; С. Свечніков (ІНПП НАНУ, м. Київ), який керує

дослідженнями в галузі нових нетрадиційних матеріалів для опто- і мікроелектроніки; В. Нацик і А. Прохвятилов (ФТІНТ НАНУ м. Харків), під керівництвом яких досліджуються структура і фізичні властивості фулеритів; А. Пугачов (НТУ «ХПІ», м. Харків), наукові дослідження якого присвячені структурі та фізичним властивостям плівкових фулеритів; велика група дослідників властивостей фулеритів з Інституту надтвердих матеріалів НАНУ; В. Дроздов (ПУДПУ ім. Ушинського, м. Одеса), під керівництвом якого вивчаються основні закономірності формування та керування системою нанометрових атомарних кластерів як основної складової наноприладів.

У процесі вивчення курсу ми більшою чи меншою мірою будемо ознайомлюватися з основними науковими результатами різних шкіл, зокрема українських.

Підручник «Наноматеріали і нанотехнології в електроніці» складається з двох частин: «Алмазні плівки і алмазоподібні матеріали» та «Фулерени, нанотрубки, мембрани і нанодроти», тобто буде реалізовуватися така схема викладення:

$$\text{АП} \rightarrow \text{НА} \rightarrow \text{АПМ} \rightarrow \text{Ф} \rightarrow \text{НТ} \rightarrow \text{М} \rightarrow \text{НД}.$$

Таким чином ми детально розглянемо лише один напрямок, пов'язаний з наноматеріалознавством, а питання про електронні схеми із активними елементами, розміри яких сумірні з розмірами атомів, та про виготовлення наномашин повинні бути предметом розгляду в інших спецкурсах.

ЧАСТИНА 1

АЛМАЗНІ ПЛІВКИ

ТА АЛМАЗОПОДІБНІ МАТЕРІАЛИ

ВСТУП

Сукупність фізико-хімічних та електрофізичних властивостей дозволяє зайняти алмазу провідне місце серед напівпровідників, хоча на сьогодні технологія одержання моно- і полікристалів алмазу ще далека від досконалості.

Унікальні фізико-хімічні властивості алмазу стимулюють дослідників до вдосконалення відомих і пошуку нових методів одержання матеріалів, подібних за властивостями до природного алмазу, для створення елементів електроніки з граничними робочими параметрами. Особливу увагу привертають алмазоподібні плівки (АПП), що мають дуже високу твердість (до 100 ГПа), низьке зношення, малий коефіцієнт тертя, високі питомий опір, коефіцієнт теплопровідності, хімічну інертність і корозійну стійкість, велику прозорість в ІЧ-діапазоні та ін.

Уперше АПП були одержані С. Айзенбергом та ін. (США) під час осадження вуглецю з пучка іонів. Плівки склалися з атомів С з алмазною гібридизацією валентних електронів (sp^3 -гібридизація), але розміри областей кристалографічного упорядкування мали величину порядку 10 нм (тому вони одержали назву а-С плівок, де а – аморфна фаза).

АПП, які одержують методами хімічного осадження з газоподібних вуглеводнів, активованих різними видами плазми (радіочастотна, мікрохвильова), містять значну кількість водню і складаються з декількох фаз (дрібнодисперсної алмазної, графітної, полімерної), але за рядом властивостей близькі до алмазу (їх називають

алмазоподібними гідрогенізованими плівками (АПП) і позначають а-С:Н).

У загальному випадку в АПП може реалізуватися в різному співвідношенні: sp^3 -, sp^2 - та sp -гібридація, що відповідає алмазному, графітовому або карбіновому зв'язку. Необхідно відзначити, що відношення Н/С не може бути критерієм віднесення плівок до типу АПП чи АППП, оскільки поряд із величиною Н/С необхідно враховувати співвідношення типу зв'язків $sp^3:sp^2:sp$. Якщо sp^3 -гібридація дає малий внесок, то одержані плівки можуть бути графітними або карбіновими.

Велика зацікавленість проявляється також до гранульованих АПП, що складаються з окремих мікрокристалів (повна аналогія між суцільними і острівцевими металевими плівками зі своїми методами одержання та комплексом властивостей).

Ультрадисперсні алмази (УДА) – це композиційні матеріали нового покоління з особливими трибологічними та оптичними властивостями, матеріали для монохроматорів рентгенівських променів та ін. Однією з проблем є питання управління функцією розподілу УДА за розмірами. У разі зменшення температури підкладки (T_p) збільшується пересичення пари і, як наслідок цього, зменшуються розміри УДА. Існує оптимальна температура, за якої ростуть кристали алмазу.

Термодинамічні характеристики нанорозмірних частинок, їх магнітні й електричні властивості значно відрізняються від властивостей частинок мікронного розміру. Наприклад, температура плавлення зменшується на 40 К (Pb) або 400 К (Cu, Ag), зменшується також температура Дебая, змінюються теплоємність, параметри і, навіть, тип кристалічної ґратки. Температура спікання нанопорошків зменшується на 400–600 К, значно збільшується пластичність нанокристалічних керамік.

Поряд із монокристалічними алмазними плівками (АП), отриманими за низького тиску з газової фази, становлять

інтерес для електроніки полікристалічні алмазні плівки (ПАП).

Тонкі шари алмазних і алмазоподібних речовин на різних підкладках зазвичай використовують у мікроелектроніці як напівпровідники (н/п) та ізолятори завдяки їх специфічним електричним, хімічним та фізичним властивостям.

РОЗДІЛ 1

АЛОТРОПНІ ФОРМИ КАРБОНУ ТА МАТЕРІАЛИ НА ЙОГО ОСНОВІ

1.1 Класифікація алотропів карбону

Карбон – це хімічний елемент IV групи періодичної системи (2-й період), порядковий номер 6. Елемент карбон $^{12}_6\text{C}$ має на останній оболонці 4 електрони (електронна формула $1s^2 2s^2 2p^2$). Для карбону можлива sp^3 -, sp^2 - і sp -гібридація, і внаслідок цього він утворює різні алотропні модифікації, що відрізняються будовою кристалічних ґраток і гібридацією атомів.

Явище існування хімічного елемента у вигляді двох або декількох простих речовин, різних за властивостями й будовою, називається алотропією, а самі прості речовини – алотропними формами (модифікаціями). Елемент карбон (загальна хімічна назва вуглець) утворює декілька простих речовин, або алотропних видозмін, що обумовлюються різною кількістю атомів у молекулі або різною кристалічною будовою твердих тіл. Модифікації елемента карбону подано нижче, але точну їх кількість назвати неможливо унаслідок різноманітності форм зв'язування атомів карбону між собою. У незбудженому стані розподіл електронів у атома карбону має такий характер: $1s^2 2s^2 2p^2$. У валентному (збудженому) стані – $1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$ – містить чотири неспарених електрони і не має ні вільних орбіталей, ні неподільних пар електронів. Залежно від числа σ -зв'язків координаційне число атома карбону може дорівнювати чотирьом (sp^2 -гібридація) і двом (sp -гібридація). Тип гібридації карбону визначає структурну форму відповідного алотропу, що ілюструє таблиця 1.1.

Таблиця 1.1 – Алотропні форми карбону

Карбон			
sp^3	sp^2	sp	
Алмаз	Графіт	Карбін	Фулерени
Кубічний, гекса- гональний (лонсдейліт)	Гексаго- нальний, ромбо- едричний	α -карбін β -карбін	C_{60} , C_{70} , C_{120} і т. д.
sp^3, sp^2, sp Змішані форми карбону		$sp^n (1 < n < 3)$ Проміжні форми карбону	
Аморфний вуглець, скловуглець, сажа, алмазоподіб- ний вуглець	$1 < n < 2$ Цикло [N]- вуглеці, $N = 18, 24,$ $30, \dots$	$2 < n < 3$ Фулерени C_x , $x = 60, 70, 84,$ \dots Вуглецеві цибулини, вуглецеві нанотрубки	
	Якщо $N \Rightarrow \infty,$ $n \Rightarrow 1$	Якщо $x \Rightarrow \infty,$ $n \Rightarrow 2$	

Така електронна будова атома карбону і положення його на шкалі електронегативності (середина) зумовлюють унікальні властивості цього елемента. Саме цим зумовлено існування декількох алотропних форм карбону та численної кількості різноманітних органічних сполук. Майже всі модифікації карбону мають неметалевий характер.

У природі існує два стабільних нукліди (ізотопи): ^{12}C (98,89 %) і ^{13}C (1,11 %). Під впливом космічних променів у земній атмосфері утворюється деяка кількість β -радіоактивного нукліда (ізотопу) ^{14}C . За вмістом ^{14}C у рослинних рештках роблять висновок про їх вік.

1.2 Графіт – один з алотропів карбону

Графіт – темно-сіра непрозора речовина, алотропна форма вуглецю. На відміну від алмазу графіт добре проводить електричний струм і тепло та дуже м'який. Як і в алмазі, у графіті кожен атом вуглецю утворює один з одним чотири зв'язки. Однак ці зв'язки не рівнозначні. Три з них є σ -зв'язками, утвореними в результаті перекривання sp^2 -орбіталей атомів вуглецю. Усі вони розміщуються в одній площині під кутом 120° , утворюючи безперервну плоску сітку, що складається з правильних шестикутників, у кутах яких знаходяться атоми вуглецю. Четвертий π -зв'язок утворюється за рахунок перекривання пелюстків p -орбіталей вище й нижче від площини, в якій розміщені атоми вуглецю. π -зв'язок утворює суцільну електронну хмару по всьому шару атомів вуглецю, як і у разі металевого зв'язку. Вуглецеві шари графіту пов'язані дуже слабкими силами міжмолекулярної взаємодії. Ці особливості будови графіту й обумовлюють такі його властивості, як електропровідність, шаруватість тощо. Особливості кристалічної структури графіту та незначна величина сил зчеплення між його шарами зумовлюють ковзання шарів один відносно одного навіть за малих

значень напружень зсуву в напрямку ковзання. Зовнішній вигляд зразка графіту подано на рис. 1.1.

Зміщення шарів у ромбоєдричній формі може досягати у природних графітах 30 %, у штучних – воно практично не спостерігається. Відстань між будь-якими сусідніми атомами вуглецю в площині шару дорівнює 0,1415 нм, між сусідніми шарами – 0,3354 нм. На рисунку 1.2 подано кристалічну ґратку графіту.



Рисунок 1.1 – Зовнішній вигляд зразка графіту

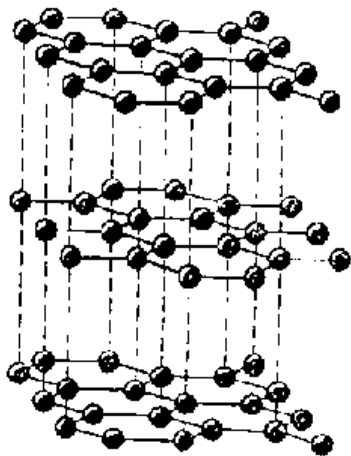


Рисунок 1.2 –
Кристалічна ґратка
графіту

Така будова приводить до анізотропії фізичних властивостей графіту в напрямках паралельному і перпендикулярному до зламу.

Електропровідність алотропних модифікацій вуглецю дуже відрізняється за абсолютною величиною. Алмаз є діелектриком, причому його електроопір однаковий в усіх напрямках кристала. Це пов'язано з тим, що всі валентні електрони входять до чотирьох рівноцінних σ -зв'язків, а вільні π -електрони, що утворюють хмарку, відсутні.

На відміну від алмазу в монокристалі графіту є σ -зв'язки та π -електронні хмарки, що утворюють електронні шари, паралельні моношарам вуглецевих атомів, і зумовлюють електропровідність металевого типу в напрямку, паралельному шарам.

У напрямку, перпендикулярному до шарів, графіт поводить себе як напівпровідник, провідність якого визначається позитивно зарядженими дірками. У зв'язку з цим електропровідність графіту в паралельному напрямку приблизно на два–три порядки перевищує провідність у напрямку, перпендикулярному до нього.

Теплове розширення графіту анізотропне, як і багато його інших фізичних властивостей. Анізотропія характеризується відношенням коефіцієнтів розширення зразка у паралельному й перпендикулярному напрямках зламу. Це відношення для різних графітів знаходиться в межах від 1 до 30.

Розрізняють:

- графіт аморфний (скупчення графіту, що складаються з рентгеноаморфних агрегатів); розмір зерен в аморфному графіті менше ніж 0,001 мм;
- графіт лускатий; лускаті графіти за діаметром кристалів поділяють на великолускаті (0,1–1,0 мм) та дрібнолускаті (0,001–0,1 мм);
- графіт зернистий; у зернистого графіту розмір кристалів такий, як у дрібнолускатого, однак вони не орієнтовані;

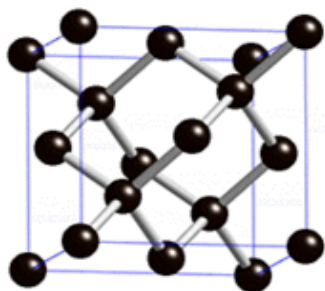
- графіт кристалічний (агрегати графіту, що складаються з кристалічних індивідів);
 - графіт пластинчастий (агрегати графіту, що складаються з великолускатих індивідів);
 - графіт штучний (графіт, одержаний при нагріванні вугілля (антрациту) до $2\ 200\text{--}25\ 000\ ^\circ\text{C}$ в електричній печі).
- Визначені природні різновиди графіту не бувають бездоганно чистими. Вони містять домішки мінералів-супутників.

1.3 Загальна характеристика алмазу

Одержання нових функціональних матеріалів із покращеними властивостями забезпечує швидкий розвиток сучасної науки і техніки. Таким представником перспективних матеріалів є алмаз, що має цілий набір неперевершених механічних, оптичних, теплофізичних, електричних, хімічних і трибологічних властивостей. Природний алмаз, який добувають у різних державах світу, використовують в основному для виготовлення ювелірних виробів, а наявність дефектів у природних алмазах обмежує їх сфери застосування.

Алмаз – безбарвний прозорий мінерал класу самородних неметалів, тверда кристалічна кубічна алотропна видозміна карбону. Основні відмінні риси алмазу – найвища серед мінералів твердість, найбільш висока теплопровідність серед всіх твердих тіл $900\text{--}2\ 300\ \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, великі показник заломлення і дисперсія. Атоми карбону в структурі алмазу зв'язані міцним ковалентним зв'язком із чотирма сусідніми атомами, розміщеними у вершинах тетраедра (рис. 1.3а), з малою міжатомною відстанню ($0,154\ \text{нм}$), що обумовлює специфічну його властивість – унікальну твердість (10 за шкалою Мооса). Зовнішній вигляд нешліфованих алмазів показано на рис. 1.3б. Більшість кристалів вибірково поглинає електромагнітне випромінювання в ІЧ-області

($\lambda = 8\text{--}10$ мкм) та УФ-області ($\lambda = 0,3$ мкм). Вони називаються алмазом першого типу. Кристали алмазу другого типу прозорі при $\lambda = 0,22\text{--}1\ 000$ мкм. Різниця спектроскопічних властивостей обумовлена ймовірно наявністю домішок.



а



б

Рисунок 1.3 – Структура алмазу (а) і зовнішній вигляд нешліфованих алмазів (б)

Алмаз є діелектриком. В алмазу дуже низький коефіцієнт тертя по металу на повітрі – всього 0,1, це пов'язано з утворенням на поверхні кристала тонких плівок адсорбованого газу, що відіграють роль своєрідного мастила. Коли такі плівки не утворюються, коефіцієнт тертя зростає і досягає 0,5–0,55. Висока твердість обумовлює виняткову зносостійкість алмазу на стирання. Для алмазу також характерні найвищий (порівняно з іншими відомими матеріалами) модуль пружності та найнижчий коефіцієнт стиснення. Енергія кристала становить 10^5 Дж/г-ат, енергія зв'язку – 700 Дж/г-ат – менше ніж 1% від енергії кристала. Температура плавлення алмазу становить 3 700–4 000 С. На повітрі алмаз згорає при 850–1 000 °С, а в струмені чистого кисню горить

слабо-блакитним полум'ям при 720–800 °С, повністю перетворюючись в кінцевому підсумку на вуглекислий газ. При нагріванні до 2 000 °С без доступу повітря алмаз переходить у графіт за 15–30 хвилин. Середній показник заломлення безбарвних кристалів алмазу в жовтому кольорі дорівнює приблизно 2,417, а для різних кольорів спектра він варіюється від 2,402 (для червоного) до 2,465 (для фіолетового). Здатність кристалів розкладати біле світло на окремі складові називається дисперсією. Для алмазу дисперсія дорівнює 0,063. Одним із важливих властивостей алмазів є люмінесценція. Під дією сонячного світла та особливо катодних, ультрафіолетових і рентгенівських променів алмази починають світитися різними кольорами. Під дією катодного і рентгенівського випромінювання світяться всі різновиди алмазів, а під дією ультрафіолетового – лише деякі (на рис. 1.4 показана люмінесценція алмазів).



Рисунок 1.4 – Люмінесценція алмазів

Рентгенолюмінесценцію широко використовують на практиці для вилучення алмазів із породи. Великий показник заломлення разом із високою прозорістю й достатньою дисперсією показника заломлення (гра кольору) робить алмаз одним із найдорожчих дорогоцінних каменів (поряд із смарагдом і рубіном, які «змагаються» з алмазом за ціною). Алмаз у природному вигляді не вважається красивим. Красу додає алмазу огранювання, що створює умови для багатократних

внутрішніх віддзеркалень. Огранований алмаз називається діамантом.

1.4 Історія розвитку хімічного синтезу алмазу

У 1694 році італійські вчені Дж. Аверані і К.-А. Тарджоні під час спроби сплавити кілька дрібних алмазів в один великий виявили, що при сильному нагріванні алмаз згорає, як вугілля. У 1772 році Антуан Лавуазьє установив, що при згорянні алмазу утворюється діоксид вуглецю. У 1814 році Гемфрі Деві та Майкл Фарадей остаточно довели, що алмаз є хімічним «родичем» вугілля і графіту.

Відкриття нашттовхнуло вчених на думку про можливість штучного створення алмазу. Перша спроба синтезу алмазу була зроблена в 1823 році засновником Харківського університету Василем Каразіним, який під час сухого перегонання деревини при сильному нагріванні отримав тверді кристали невідомої речовини. У 1893 році професор К. Д. Хрущов під час швидкого охолодження розплавленого срібла, насиченого вуглецем, також отримав кристали, які дряпали скло і корунд. Його досвід був успішно повторений Анрі, що замінив срібло на залізо та одержав муасаніт. Пізніше було встановлено, що в цих дослідках синтезувався не алмаз, а карбід кремнію (муасаніт), який має дуже близькі до алмазу властивості.

У 1879 році шотландський хімік Джеймс Хенней виявив, що під час взаємодії лужних металів з органічними сполуками відбувається виділення вуглецю у вигляді лусочок графіту, і припустив, що при проведенні подібних реакцій в умовах високого тиску вуглець може кристалізуватися у формі алмазу. Після ряду експериментів, у яких суміш парафіну, кістяного масла і літію тривалий час витримували в запаяній нагрітій до червоного розжарювання сталевій трубі, йому вдалося отримати декілька кристалів, які після незалежного

дослідження були визнані алмазами. У науковому світі його відкриття не було визнане, оскільки вважали, що алмаз не може утворюватися за таких низьких тисків і температур. Повторне дослідження зразків Хеннея, проведене в 1943 році із застосуванням рентгенівського аналізу, підтвердило, що отримані кристали є алмазами, однак професор К. Лонсдейл, яка проводила аналіз, знову заявила, що експерименти Хеннея є містифікацією.

У лютому 1953 року групі фізиків шведської енергетичної компанії ASEA під час проведення чергового досліду із синтезу алмазу із графіту при тиску $8 \cdot 10^8$ МПа і температури 2 500 °С із витримкою 2 хвилини вдалося отримати перші у світі штучні алмази.

У грудні 1954 році вчені фірми «Дженерал Електрик К» створили штучні алмази розміром близько 0,8 мм. Згодом вони розробили міру типу «БЕЛТА».

Після цього синтез алмазів був організований у ряді країн – Бельгії, Англії, Японії та ін. У 1961 році в Інституті надтвердих матеріалів АН УРСР була відпрацьована промислова технологія синтезу алмазів. Процес здійснювався за температури 1 800–2 500 °С і тиску більше ніж 510^2 МПа за наявності каталізаторів – хрому, нікелю, заліза, марганцю, платини, кобальту чи інших металів. Згодом було встановлено, що алмази утворюються під час кристалізації вуглецю в розплаві металу-каталізатора.

Синтез алмазу проводили в камері типу «сочевиця» об'ємом кілька кубічних сантиметрів. Нагрівання здійснювали індукційним методом або прямим пропусканням електричного струму. При зближенні пуансонів реакційна суміш графіту з нікелем (а також із шаруватим пірофілітом) стискається, при цьому в камері розвивається тиск вище від $5 \cdot 10^2$ МПа. У результаті відбувається перекристалізація гексагональної кристалічної ґратки графіту в кубічну структуру алмазу. Розмір кристалів алмазу залежить від часу синтезу, оскільки з часом реакції 3 хвилини утворюються кристали

масою близько 10 мг, а 30 хв – 70 мг. Найбільш міцні кристали розміром до 0,5–0,8 мм, більші – мають невисокі фізико-механічні властивості. Крім описаного методу, розроблено ще ряд способів вирощування алмазів.

У 1963 році В. Ж. Еверсолом (США) був запатентований спосіб вирощування алмазів із газової фази (з метану, ацетилену або інших вуглеводнів) за тиску нижче від 10^3 МПа. Суть методу створення перенасиченої вуглецем газової фази, що утворюється, при цьому надмірна поверхнева енергія на межі графіт – повітря сприяє формуванню зародків алмазів. За тиску нижче атмосферного їм вдалося отримати «на приманку» з алмазу ниткоподібні кристали синтетичного алмазу з газової фази. Швидкість росту кристалів дуже низька – близько 0,1 мкм/рік.

У 1961 році в США фірмою «Елайд Хемікал і Дю Пон» був запропонований вибуховий метод отримання синтетичних алмазів. При спрямованому вибуху відбувається миттєве підвищення тиску до $200 \cdot 10^2$ МПа і температури до 2 000 °С, при цьому в графіті утворюються дрібні (до 10–30 мкм) синтетичні алмази. В Інституті надтвердих матеріалів АН УРСР була відпрацьована подібна технологія отримання штучних алмазів, що одержали назву АВ.

У США фірмою «Дженерал Електрик К⁰» в 1970 році був розроблений метод отримання великих синтетичних кристалів алмазів ювелірної якості «на приманку» у вигляді пластин. Однак вартість вирощування таких алмазів набагато вище, ніж видобуток природних. Основні центри виробництва синтетичних алмазів – США («Дженерал Електрик К⁰»), ПАР («Де Бірс»), Англія, Японія (на рис.1.5 зображений штучний алмаз).

У світі випускаються синтетичні алмази таких видів: АСО – алмази звичайної міцності; АСР – алмази підвищеної міцності; АСВ – алмази високої міцності; АСК і АСС – алмази монокристалічні. Розмір алмазів АСО, АСР

і АСВ становить 0,04–0,63 мм. Крім того, випускаються дві марки мікропорошків АСМ і АСН із розміром зерен 1–60 мкм. Монокристалічні синтетичні алмази АСК і АСС мають розмір зерен до 1 мм.

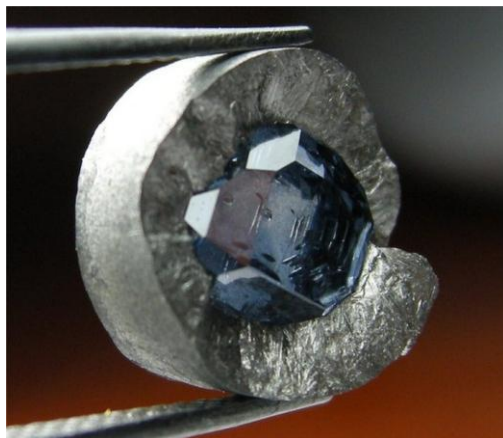


Рисунок 1.5 – Штучний алмаз

Експлуатаційні властивості шліфувальних порошків із синтетичних алмазів залежать від форми зерен, характеру їх поверхні та механічної міцності. Найбільш розвинена поверхня характерна для алмазів АСО, а найменш розвинена – для алмазів АСС. Механічна міцність алмазів АСС наближається до міцності природних алмазів.

Синтетичні алмази широко використовують для виробництва алмазно-абразивного інструменту (рис. 1.6): брусків, кіл шліфувальних і відрізних, паст для шліфування, склорізів, різців, бурових коронок, доліт і т. п. На цей час більше ніж 80 % потреби в технічних алмазах покривається за рахунок синтетичних. Близько 200 років намагаються створити синтетичні алмази. Десятки лабораторій у різних країнах продовжують пошуки більш раціональної та ефективної методики вирощування алмазів як для технічних потреб, так і для ювелірних цілей.



Рисунок 1.6 – Фрези з багатошаровим алмазним наконечником і напиленням

Невирішених проблем у цій галузі дуже багато, проте кожен день наближає нас до мети і не виключено, що незабаром будуть винайдені економічні способи одержання синтетичних алмазів будь-якої форми, розміру, кольору та якості. Природні дорогоцінні камені в десятки, а іноді й у сотні разів коштують дорожче від своїх синтетичних аналогів, незважаючи на те, що синтетичні камені за якістю й кольором часто значно перевищують природні.

1.5 Методи одержання штучних кристалів алмазу

Історія розвитку методів одержання штучного алмазу описана в попередньому підрозділі, але необхідно зазначити, що хоча алмаз та графіт давно відомі як алотропні форми карбону, але виникало питання про здійснення прямого переходу графіту в алмаз. Оскільки кристалічні ґратки цих алотропів карбону різні, то здавалосяб, що необхідно просто здійснити поліморфний перехід однієї кристалічної ґратки в іншу.

Дійсно, історія синтезу почалася з моменту, коли на основі термодинамічних розрахунків була побудована О. І. Лейпуським (1939 р) та Мак-Квіном і Банді (1984) діаграма стану вуглецю. Із часом вид діаграми вуглецю постійно уточнювався, але на діаграмі, поданій на рис. 1.7, не відображені інші форми вуглецю, такі як лонсдейліт, карбін, фулерен та ін. За своєю суттю це діаграма стану системи «графіт – алмаз». І після цього були одержані перші кристали методом високих тисків і температур (4 000 К і 8 Гпа). Трьома роками пізніше під час нагрівання до ~ 1 200 К в атмосфері вуглеводню за зниженого тиску було реалізоване хімічне осадження з газової фази. Цей метод, що дозволяє вирощувати зразки алмазу значних розмірів (більше ніж 12 мм).

Прийнято вважати, що перетворення графіту на алмаз – це поліморфний перехід, оскільки одна кристалічна ґрадка атомів карбону перетворюється на іншу. Але поліморфний перехід являє собою перехід від однієї кристалічної ґрадки до іншої однієї й тієї самої ж хімічної сполуки. Перетворення графіту на алмаз – це хімічний процес, що відбувається зі зміною валентного стану карбону, природи хімічного зв'язку (розриваються ковалентні π -зв'язки карбону в графіті та утворюються нові σ -зв'язки С-С в алмазі) та структури вуглецевого скелету. З іншого боку, алмаз та лонсдейліт є однією хімічною сполукою карбону у формі двох різних сполук (поліморфів). Тому їх перетворення можна трактувати як фазовий перехід однієї кристалічної ґрадки в іншу без зміни валентного стану карбону і природи С-С зв'язків, тобто як суто фізичний процес.

Розглядаючи питання синтезу алмазу, неможливо не наголосити на то факті, що, хоча графіт та алмаз утворені атомами одного елементу – карбону, це різні хімічні речовини. Тому отримати алмаз, як і будь-яку іншу хімічну сполуку, можна різними шляхами із найрізноманітніших вихідних сполук (а не лише з графіту).

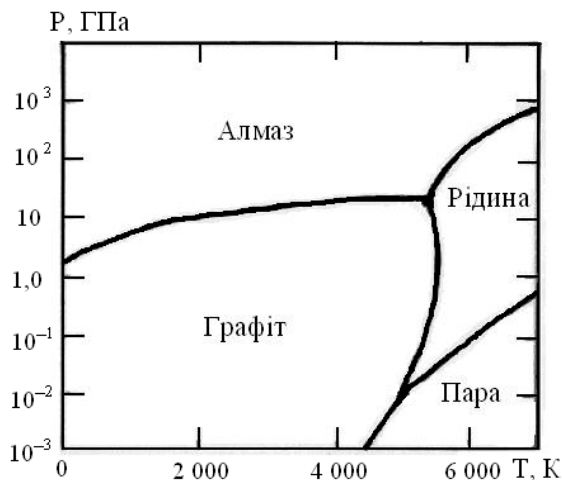


Рисунок 1.7 – Діаграма стану карбону

Розглянемо більш детально методи синтезу алмазу. На сьогодні відомо шість таких методів: хімічне осадження з газової фази (cvd – chemical vapour deposition); метод високого тиску і високих температур (НРНТ – high pressure high temperature); детонаційний синтез; гідротермальний синтез; ультразвуковий синтез і фізичне осадження з газової фази (PVD – physical vapor deposition). На цей час перші два методи дозволяють отримувати кристали розміром більше ніж 1 мм, інші три – порошки розміром декілька мкм, а останній дозволяє отримувати плівки, але не дуже високої якості. Необхідно підкреслити, що хімічним осадженням можна отримати, навіть великою кількістю, лише полікристалічні плівки. Установили такий розподіл між методами одержання штучних алмазів: детонаційним, гідротермальним і ультразвуковим методом отримують порошки, що застосовують як затравку в інших методах (високий тиск, хімічне і фізичне осадження) або для самостійного використання; для хімічного осадження монокристалічних плівок використовують і

монокристалічні підкладки, які вирощують методом високого тиску.

Типовим вихідним середовищем для хімічного синтезу алмазу є плазма метану з воднем, що нагріває підкладку до 600 – 1 200 °С і є джерелом частинок для осадження алмазної плівки. До температури 1 500 К алмаз є стабільною фазою вуглецю при тиску вище від 1,4 ГПа, тому при перекристалізації алмазу при більш низьких тисків утворюється термодинамічно стійкий графіт.

Тривимірні структури можна формувати при використанні лазерного чи йонного опромінення, травлення каталітично активними металами, реактивним травленням за допомогою масок. Є перспективним метод одержання алмазних структур із готових форм – метод репліки. Розглянемо детально деякі сучасні та найпоширеніші методи синтезу алмазів.

Першим способом отримання штучних алмазів є метод, наближений до природного виникнення алмазів, це поєднання дуже високого тиску й високої температури. Нижче наведена одна з лабораторних установок з отримання кристалів алмазу з максимально наближеною до передбачуваної природної схеми виникнення алмазів у товщі земної кори.

Лабораторна установка з отримання штучних алмазів являє собою прес високого тиску (рис. 1.8). У корпус преса вставляється робочий циліндр. У цьому циліндрі передбачені отвори для циркуляції холодоагенту і подавання води під тиском. У цей корпус вставляється камера, виготовлена з карбіду танталу, в якій розміщують заготовку графіт, що перетворюється на алмаз. Передбачене також підведення мідних шин для подання електричного струму до робочої камери. Технологія отримання алмазу відбувається кількома етапами.

Спочатку, після установки циліндра в прес високого тиску, подається вода й відбувається процес попереднього стиснення графіту тиском води, приблизно до 2–3 тисяч

атмосфер. Другим етапом подається холодоагент і заморожується вода до температури -12°C . При цьому відбувається додаткове стиснення графіту до 20 тисяч атмосфер за рахунок розширення льоду. На наступному етапі подається потужний імпульс електричного струму тривалістю 0,3 секунди і на завершальному етапі розморожують лід і виймають алмази.

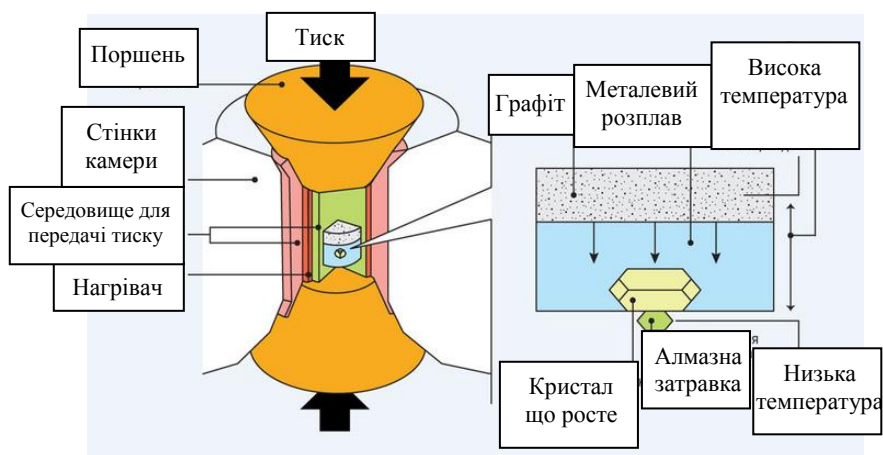


Рисунок 1.8 – Установа для отримання штучних кристалів алмазу

Отримані подібним чином алмази в основному брудного кольору, мають пористу структуру, форма кристалів тетраедрична. Здебільшого вони міцніше і за природні алмази і в основному використовуються для технічних цілей.

Другим способом, можливо, технологічно простим, але складним за апаратним оформленням, є спосіб нарощування кристалів алмазу в середовищі метану (CH_4). При цьому методі кристал алмазу нагрівають до температури $1100\text{--}1250^{\circ}\text{C}$ і обдувають метаном. Тиск у робочій камері може бути невеликим, порядку 0,1

технічної атмосфери. Це тиск в основному служить для недопущення проникнення в камеру атмосферного кисню. Необхідно пам'ятати, що починаючи з 1 200 °С, алмаз починає свій перехід у стан графіту (без доступу кисню).

Процес нарощування кристала алмазу відбувається на розпеченій поверхні алмазу шляхом додавання атомів вуглецю до кристалічної ґрадки затравного кристала алмазу. Кількість виділеного вуглецю (алмазу) 0,2 % від поверхні затравного кристала за одну годину.

Форма кристалів, одержаних подібним способом, кубічна на відміну від природної тетраедричної, колір чорний, міцність порівнянна з природними алмазами.

Третім способом отримання алмазів є метод вибуху.

При цьому способі отримують дуже дрібний алмазний пил для виробництва заточувальних каменів, абразивів. Застосовують або вибух «звичайної» вибухової речовини, або вибух дроту великим імпульсом струму. Для отримання щільної детонаційної хвилі необхідна мембрана, що розривається зі швидкістю звуку в тому металі, з якого виготовлена мембрана (для заліза це – 5 000 м/сек.).

«Підігритий» графіт, що знаходиться на так званій «пательні», в момент проходження детонаційної хвилі перетворюється на кристали алмазу. Цей спосіб дає вихід продукції набагато більший у відсотковому відношенні від кількості графіту, ніж спосіб високого тиску. Кристали отримують безбарвні, найчистішої води, прозорі, але дуже дрібні (30–50 мкм). Форма кристалів тетраедрична, міцність порівнянна з природними алмазами.

Сутність цього способу отримання алмазів полягає в тому, що при підриві вибухової речовини в замкненому просторі детонаційна хвиля під час удару з перешкодою на примезованому шарі створює одночасно і високий тиск, і високу температуру. Тиск може досягати понад 300 000 атм, температура-десятки тисяч градусів. На жаль

(чи на щастя), все це за часом укладається в мільйонні частки секунди, і розміри (ширина) детонаційної хвилі не перевищують 10–30 мікронів (рис. 1.9).

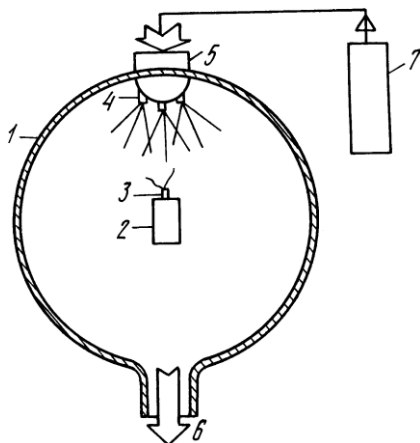


Рисунок 1.9 – Схема установки для отримання штучних кристалів алмазу: 1 – вибухова камера; 2 – капсула-детонатор; 3, 4 – блок форсунок для розпилення рідини; 5 – ввід охолоджувальної рідини; 6 – вивід алмазної шахти; 7 – нагрівач рідини

У момент розриву мембрани ударна хвиля набуває «щільності» і свого роду такої якості, як гомогенність. Деякі кристалики алмазів, одержані подібним способом, можуть мають в діаметрі до 50 мкм. Велике значення в цьому способі має підкладка на якій розміщеній підігрітій графіт, і товщина робочого шару. Товщину графіту не рекомендується перевищувати за 60 мкм.

Цікаві експерименти щодо «вторинному» пресування отриманих алмазів тим самим способом вибуху, за принципом порошкової металургії. У цьому разі в алмазному виробництві можна отримати кристали різного розміру і маси з алмазного порошку. У переважній більшості кристали мутного кольору, відзначається

крихкість отриманих вторинних кристалів алмазу. Міцність набагато нижча за природну.

У четвертому способі отримання алмазів застосовують каталізатори.

Застосування каталізаторів в алмазному виробництві значно допомагає знизити величину тиску й температуру. Кристали алмазу утворюються в роздільному шарі між розпеченим графітом і плівкою металу- каталізатора. За відповідного вибору технологій можна отримувати до 50 грамів технічних алмазів за один технологічний цикл.

Найкращим каталізатором є залізо, потім – нікель, родій, паладій, платина. З'являються на межі переходу графіт – каталізатор, кристали алмазу, що продовжують своє зростання при незмінних умовах у робочій камері до того часу, поки плівка з металу каталізатора продовжує з'єднуватися з графітом.

Ріст кристалів продовжується і в самому легувальному металі за рахунок проникнення атомів вуглецю через тонку плівку металу. Штучні алмази, отримані подібним способом, являють собою дуже дрібні кристали (30–200 мкм). Отримані за низьких температур кристали алмазів мають квадратну форму будови кристалів, чорного кольору, за міцністю дорівнюють або перевищують природні. Кристали отримані за високих температур і великих тисків, мають октаедричну форму, колір різний – жовтий, синій, зелений, білий, прозорі й непрозорі кристали. За міцністю дорівнюють або перевищують природні алмази. Вплив каталізаторів на колір очевидний. Домішка нікелю в кристалах алмазу додає алмазу зеленуватих тонів, присадки берилію надають алмазам синього забарвлення.

На рис. 1.10 подано діаграму стану системи «графіт – алмаз» з областями отримання алмазу різними методами.

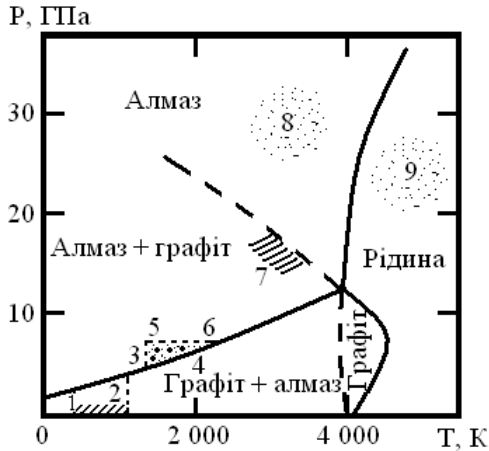
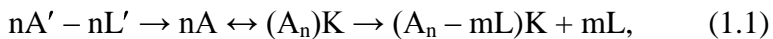


Рисунок 1.10 – Діаграма стану системи «графіт – алмаз» з областями отримання алмазу різними методами: 1 – газофазовий синтез; 2 – гідротермальний синтез; 3, 4 – синтез із графіту з використанням металів-каталізаторів; 5 – синтез з приєднанням сульфатів, карбонатів, гідроксидів; 7 – прямий перехід графіту в алмаз за статичного тиску; 8 – синтез з використанням вибухових методів; 9 – синтез із використанням нових детонаційних сполук

Розглянемо хімічний синтез алмазу. Синтез алмазу – це не лише фізичне укладання атомів карбону в певному порядку, а й утворення ковалентних σ -зв'язків атомів С, що перебувають у стані sp^3 -гибридизації, тобто хімічний процес. Під час синтезу алмазу та графіту в умовах надвисокого тиску (НВТ) відбувається не лише перебудова однієї кристалічної ґратки в іншу, а й зміна типу гібридизації валентних електронів карбону ($sp^2 \rightarrow sp^3$).

Ця зміна супроводжується розривом π -зв'язків та утворенням нових ковалентних σ -зв'язків між атомами карбону. Утворення будь-яких поліуглецевих сполук, зокрема й алмазу, проходить за наявності каталізаторів за поліконденсаційним механізмом:



де A' – вихідні вуглецеві молекули; A – мономер поліконденсації; K – каталізатор; L, L' – легкі молекули (H_2, H_2O, CO, CO_2 та ін.) при утворенні мономера поліконденсації та полівуглецевої речовини; $(A_n - mL)$; n, m – стехіометричні коефіцієнти.

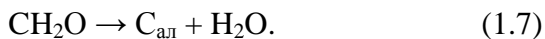
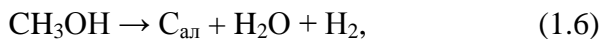
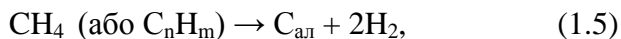
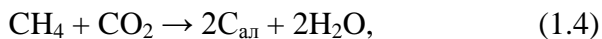
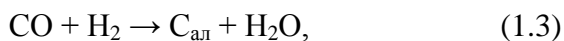
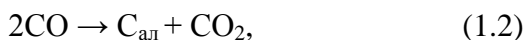
У процесі (1.1) можливо виділити три стадії:

- утворення мономера поліконденсації (в деяких випадках ця стадія відсутня, оскільки мономерам поліконденсації є вся початкова речовина, наприклад C_2H_2, CH_2O та ін.);

- зворотна стадія полімеризації, коли з мономера поліконденсації на каталізаторі утворюється полікаталізаторний комплекс $(A_n)K$;

- стадія поліконденсації, в якій із полімерного продукту A_n внаслідок відщеплення легких молекул L утворюється полівуглецева сполука тієї чи іншої складності, що залишається на каталізаторі.

За механізмом (1.1) алмаз може бути отриманий із найрізноманітніших сполук:



Кожна з перелічених (1.2–1.7) реакцій може бути здійснена в однакових кінетичних умовах як sp^3 -поліконденсація (sp^3 ПК) з утворенням алмазу, в інших умовах – як sp^2 - або sp -поліконденсація (sp^2 -ПК або sp -ПК) з утворенням графіту або карбіну. Також можуть бути отримані й інші моновалентні та гетеровалентні поліуглецеві сполуки (наприклад, α -С:Н-плівки, фулерени та ін.).

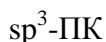
Для того щоб відбулося утворення алмазу та паралельно не отримувався графіт, повинні бути створені умови, що забезпечать такі співвідношення швидкостей утворення ($v_{ут}$) та деструкції ($v_{дес}$) алмазу і графіту:

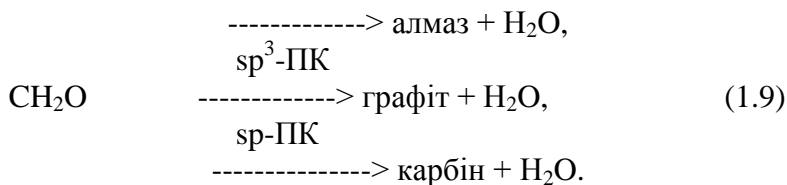
$$\begin{aligned} v_{ут}(\text{ал}) > v_{ут}(\text{гр}), & \quad v_{дес}(\text{ал}) < v_{дес}(\text{гр}), \\ v_{ут}(\text{ал}) > v_{дес}(\text{ал}), & \quad v_{ут}(\text{ал}) < v_{дес}(\text{гр}), \quad \dots, \quad (1.8) \end{aligned}$$

де швидкість деструкції відповідає швидкості конверсії відповідної поліуглецевої сполуки під час взаємодії з парами води, діоксидом карбону або водню. Процеси конверсії є зворотними для реакцій (1.2–1.7).

Як відомо, різні хімічні реакції реалізуються лише за наявності відповідних умов (стехіометричних, термодинамічних та кінетичних). При цьому основними для протікання реакції є кінетичні умови, оскільки за їх відсутності, навіть коли є відповідні стехіометричні та термодинамічні умови, реакції не відбуваються. До кінетичних умов входять наявність та природа каталізатора, а також інші фактори, що визначають особливості механізму реакції.

Наступна схема наглядно демонструє можливість отримання алмазу, графіту та карбіну (основних моновалентних алотропів карбону) із одного й того самого вихідного мономера поліконденсації:





Стехіометричні умови цих трьох напрямів поліконденсації однакові. Як показує розрахунок, сприятливі та близькі термодинамічні умови. Відрізняються лише кінетичними умовами, унаслідок цього різні напрями поліконденсації формальдегіду, які приводять до утворення алмазу, графіту та карбіну, визначаються лише останніми умовами. за наявності необхідних каталізаторів та інших факторів, що обумовлюють детальний механізм поліконденсаційного процесу, реалізується той чи інший напрям поліконденсації схеми (1.9).

Таким чином, тривимірні алмазні структури мають широку перспективу використання: для голок у сканувальній зондовій мікроскопії; катодів для польової емісії електронів; шаблонів для рентгенівської літографії; алмазних скальпелів для хірургії; для створення фотонних кристалів; для роботи в космосі, агресивних середовищах, створення фотонних пристроїв та інше.

1.6. Карбін

Карбіни – кристалічна лінійна модифікація карбону. В карбіні спостерігається лінійне розміщення атомів у вигляді ланцюжків. Він має дві модифікації: з кумульованими зв'язками $=C=C=C=$ (β -карбін) і полііновими зв'язками $(-C\equiv C-)_n$, (α -карбін).

На початку 60-х років ХХ ст. хіміки В. В. Коршак, Ю. П. Кудрявцев, А. М. Сладков і В. І. Касаточкін каталітичним окисненням ацетилену синтезували «одновимірний» полімер вуглецю і назвали його карбіном

(корінь «карб» від *carboneum* – вуглець, а закінчення «ін» прийняте в органічній хімії для речовин, що містять потрійні зв'язки). Атоми вуглецю з'єднані в ланцюжок одинарними і потрійними зв'язками, що чергуються. За зовнішнім виглядом карбін: чорний дрібнодисперсний порошок, що напівпровідникові властивості.

Історія хімії знає багато прикладів, коли яку-небудь речовину, отриману в лабораторії, виявляти потім у природі. Так сталося і з карбіном. У журналі «*Science*» було опубліковане повідомлення, що в кратері Ріс, розміщеному недалеко від Мюнхена, науковці знайшли мінерал, який складається практично з чистого вуглецю. На здивування, його структура анітрохи не нагадувала алмаз, ні графіт. А ось із карбіном у нього багато подібного, і насамперед – однакова структура елементарної комірки. Отже, параметри граней ґратки різні, але величини їх кратні. Крім того, речовина з кратера Ріс сірого кольору. Такі розбіжності легко пояснюються хоча б із тієї точки зору, що порівнювані сполуки – полімери, властивості яких значною мірою залежать від ступеня полімеризації. До того ж якщо це не алмаз і не графіт, то це не що інше, як природний карбін. Так воно й виявилось. Дифракція рентгенівських променів у вуглеці, знайденому в Баварії, і у вуглеці, синтезованому в лабораторії, практично однакова.

Нещодавно вітчизняні вчені з графіту за допомогою лазерного променя ідентифікували мікрочастинки білого карбіну. Науковці спробували перетворити карбін на алмаз за перевіреною на графіті схемою, але це не вдалося. Теоретичні розрахунки свідчать про найбільшу термодинамічну стійкість цієї форми елементарного вуглецю. Крім того, очікується, що ниткоподібний кристали карбіну виявляться найміцнішими матеріалами на Землі. Завдяки властивостям цієї структури їй пророкують широке використання в майбутньому в мікроелектроніці, оптиці, мікрохвильовій та електричній

технології, конструкції джерел струму медицині. В усіх цих сферах ключове значення має висока стабільність фізичних і хімічних властивостей. У зв'язку з цим становлять інтерес зміна поверхні карбіну в атмосфері повітря впродовж декількох років, після синтезу, а також його модифікація в умовах надвисокого вакууму. Електропровідність карбіну помітно зростає при освітленні. На цьому ґрунтуються перші практичні кроки з використання нового матеріалу в техніці. Карбінові фотоелементи надійні аж до 500 °С, перевершуючи інші подібні прилади.

1.7. Графен

Графен – двовимірний алотропний форма вуглецю, його атоми об'єднані в гексагональну кристалічну ґратку. За допомогою їх утворюється шар, товщина якого – один атом (рис. 1.11). Відкрили цю речовину Андрій Гейм та Костянтин Новосьолов у 2004 році, а у 2010 році ці вчені отримали Нобелівську премію з фізики. Ця речовина може зробити революцію в індустрії електроніки й дозволить створювати легкі, міцніші від сталі матеріали та надпотужні високочастотні електронні пристрої.

А. Гейм заявив, що він «бачить паралелі із ситуацією, що склалася близько 100 років тому, коли були відкриті полімери». Пройшов якийсь час і полімери почали використовувати у вигляді пластмаси, й вони відіграють важливу роль у житті людей. З того часу на графен робить ставки сучасна наноелектроніка як альтернативу кремнію в інтегральних мікросхемах. Учені прогнозують, що тоді комп'ютери зможуть працювати швидше в мільйони разів.

Графен – це перший представник класу двовимірних матеріалів. Властивості будь-якого матеріала визначаються не лише його хімічним складом, а й розміщенням атомів, наприклад, як у графіті та алмазі. Графен має велику механічну міцність і дуже високу теплопровідність, що

можна використати в різних галузях електроніки, наприклад для створення суперконденсаторів, транзисторів.

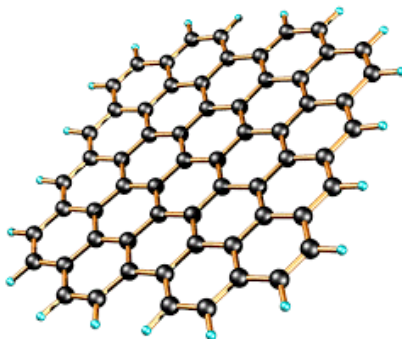


Рисунок 1.11 – Атомна структура графену

Але, крім графену, є, наприклад, шаруватий нітрид бору, що має подібну структуру, лише половина атомів замінена на атоми бору, а інша – азоту. Властивості при цьому будуть зовсім іншими. Так графен – напівметал з електронною провідністю, а нітрид бору – широкозонний ізолятор. Має також перспективу дисульфід молібдену, або шарувата комбінована структура – шар графену, шар нітриду бору, а потім знову шар графену. Електрони при цьому будуть «тунелювати» з графену в графен через нітрид бору, і виникає комбінація, якої немає в природі, з новими технічними можливостями.

Графен може застосовуватися як матеріал для сенсорних екранів замість дорогого індію, для створення різноманітних світлодетекторів і навіть сонячних батарей.

За допомогою фільтра з графену планується здешевити процес перетворення морської води на прісну.

РОЗДІЛ 2

АЛМАЗОПОДІБНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ КАРБОНУ

Алмаз має комплекс особливих фізичних, хімічних та механічних властивостей, таких як гарна теплопровідність і діелектрична провідність, висока хімічна інертність та прозорість, надзвичайна твердість. Тому інтерес до алмазу був і залишається високим, вчені-дослідники завжди в пошуку нових методів синтезу алмазу й особливо алмазних плівок, які широко використовуються в хімічній, машинобудівній та інших галузях промисловості, але в електроніці цей матеріал мало застосовувався. Останніми роками ситуація різко змінилася внаслідок двох важливих факторів:

- виявлення ефекту гігантського зростання польової емісії електронів (холодної емісії) із катодів алмазу, для яких має місце аномально низька робота виходу катодів:
- розроблення технології створення алмазоподібних (замість алмазних) вуглецевих плівок, що мають широкий набір фізичних характеристик.

Алмазоподібні плівки (АПП) – це вуглецеві плівки, не зовсім алмазні за структурою. Досягнення в технології створення АПП широко використані у вакуумній електроніці, а саме застосування гострих катодів з алмазоподібним покриттям і радіусом заокруглення десятки ангстремів для генерації електронних потоків.

2.1 Принципи і методи формування алмазоподібних плівок

Як відомо, алмазний стан вуглецю формується в екстремальних умовах високих температур і тиску, а під час синтезу використовують хімічні реакції з каталізатором. Принцип формування АПП на основі

вуглецю інший, у цьому разі застосовують метан CH_4 , якому властива тетраедрична структура, внаслідок синтезу утворюється твердотільна фаза змінного складу C_xH_y . У структурі молекули метану відсутні неподілені пари електронів. Оскільки всі валентні оболонки зайняті, то утворюються 4 хімічних зв'язки шляхом гібридизації орбіталей карбону (sp^3 -гібридизація). Кут тетраедричних зв'язків становить $109^\circ 30'$, енергія зв'язку C-H $E_{\text{зв}} = 415$ кДж/моль (4,3 eV). Молекула метану чи етану може бути вихідною для формування тетраедричної алмазної структури, а молекула етилену – для утворення графіту. Таким чином, поступово видаляючи атоми водню і замінюючи їх атомами карбону, можна зберегти тетраедричну структуру алмазу чи плоску, як у графіту. В реальних умовах утворюється змішана структура sp^3/sp^2 -конфігурації, що при 100 % sp^3 буде відповідати алмазу, а при 100 % sp^2 – графіту.

Алмазоподібні плівки мають унікальні властивості, такі як низький коефіцієнт тертя, високий питомий опір, хімічна інертність і корозійна стійкість, високий коефіцієнт теплопровідності та інші. На цей час існує широкий набір методів одержання АПП, але перспектива їх широкого використання постійно стимулює розвиток нових методів їх одержання. Усі методи ми умовно поділемо на дві групи: вакуумні й атмосферні (рис. 2.1.) За іншою класифікацією виділяють три основних методи отримання АПП, що входять до попередньої класифікації: лазерне чи електронно-пучкове розпилення графіту у водневій чи азотно-водневій атмосфері, стимульоване за допомогою плазми хімічне осадження з газів, піролітичні процеси створення АПП.

Для всіх методів відомі загальні умови, що дозволяють конденсувати переважно алмазну фазу карбону. До таких умов відносять: високий ступінь нерівноважності середовища; наявність у газовому середовищі

вуглецевмісних речовин і значної кількості атомарного водню; температура підкладки від 80 до 1 600 К та ін.

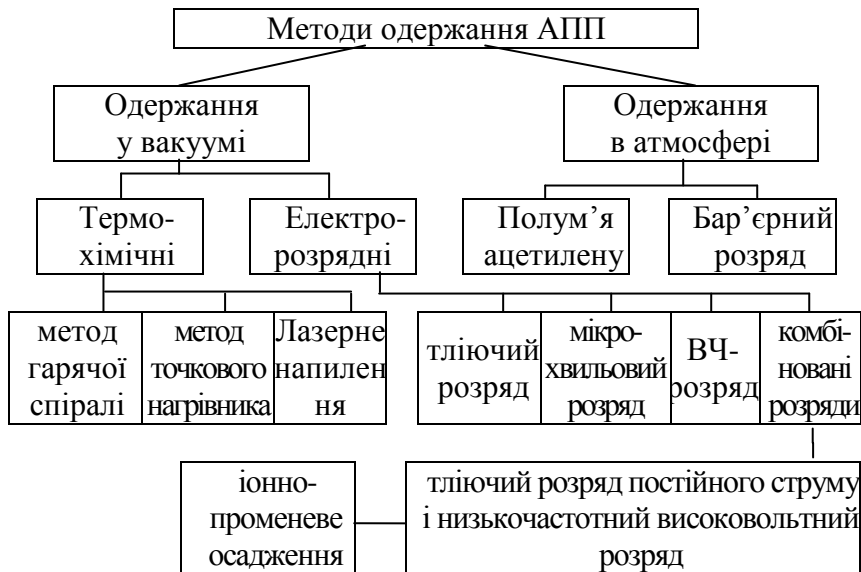


Рисунок 2.1 – Класифікація методів одержання АПП

Робоча суміш містить гази CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 (0,1–15 об. %), водень (10–99 об. %), аргон (0,1–80 об. %), інколи – кисень (до 0,5 об. %), іноді застосовують суміш N_2 і H_2 . Джерело вуглецю повинно забезпечити потік атомів або іонів карбону з густиною струму $0\text{--}10 \text{ mA/cm}^2$ з енергією частинок не більше ніж 100 еВ. Матеріалом підкладки можуть бути: кварц, скло, скловуглець, Al_2O_3 , Ge, Si, Mo, Ti, Nb, Ni, GaAs, NaCl та ін. При одержанні АПП необхідно враховувати вплив не лише складу вихідної суміші (джерела вуглецю) та умов осадження плівки, а також матеріалу підкладки на структуру і склад одержаних плівок.

2.1.1 Термохімічні методи осадження

Суть цих методів одержання АПП полягає в такому. Наприклад, у реакторі з гарячою спіраллю суміш метану (3–7 %) з воднем подається в реактор, температура якого 870–1 070 К і підтримується тиск 9–13 кПа. Нагрівник із W-спіралі встановлюється над підкладкою (0,4–0,5 см), яку нагрівають до 1 170–2 470 К. Між підкладкою і нагрівником створюється різниця потенціалів 100 В. У результаті розпаду метану в атмосфері водню відбувається конденсація АПП на підкладку.

У методі точкового нагрівника роль точкового джерела відіграє контакт між двома графітовими **стрижнями**, через які пропускається електричний струм. За температури підкладки до 400 К і тиску атомів карбону 10^{-3} – 10^{-2} Па АПП осаджуються зі швидкістю 0,1–1,0 нм/с. При осадженні атомів карбону з низькою енергією структура плівки слабовпорядкована і близька до графітної.

Метод лазерного напилення завдяки своїй простоті та відтворюваності результатів набуває все більшого застосування. При густині потоку енергії на поверхню мішені $q \sim 10^9$ Вт/см² метод лазерного напилення за складом та енергією частинок пари близький до методу осадження з іонних пучків.

Серед способів вирощування тонких плівок пучками заряджених частинок певне місце займає розпилення іонним пучком, що передбачає фізичне розпилення мішені, перенесення вибитих частинок до поверхні підкладки та нарощування плівок заданого складу й певної структури.

Фізичне розпилення мішені прискореними іонами відбувається завдяки вибиванню частинок з її поверхні. Потік частинок, що вибиваються з мішені, складається в основному з атомів, включно збуджених та іонізованих, кластерів (багатоатомний або молекулярний комплекс) і електронів. Ефективність розпилення мішені характеризується коефіцієнтом розпилення, що залежить

від енергії, заряду, маси йона, кута його падіння на поверхню мішені, кристалічної будови та атомної маси розпиленого матеріалу, забруднення розпиленої поверхні, шорсткості й пористості, складу залишкового газу, його тиску, температури мішені та деяких інших умов розпилення. Процес перенесення вибитих частинок від мішені до поверхні підкладки та острівців росту шару АПП залежить від середньої енергії частинок, які залишили мішень, їх кутового вильоту, тиску газу, відстані мішень – підкладка і, в деяких випадках, від наявності електричних та магнітних полів, що визначають рух іонізованих атомів із мішені та електронів. Як бачимо, за такої кількості факторів впливу вирощування АПП заданого складу й структури доволі складне.

Сучасний етап розвитку технології вирощування тонких плівок різних структурних модифікацій вуглецю характеризується значною увагою до алмазу як до напівпровідникового матеріалу. Всі процеси вирощування тонких алмазних плівок йонними та електронними пучками можна поділити на три категорії.

До процесів першого типу відносять фізичне розпилення графіту йонним пучком і твердофазове перетворення плівок графіту на алмаз шляхом швидкого нагрівання, зокрема потужним електронним пучком.

До другого типу належать нерівноважні процеси активування, опромінення та перетворення нарощених плівок графіту на алмаз під дією пучка йонів газів низької енергії, що падають на підкладку безперервно з атомами вуглецю, які переносяться з графітової мішені пучком йонів високої енергії.

І, насамкінець, до процесів третього типу можна віднести процеси нарощення алмазу осадженням йонів вуглецю з уповільнених йонних пучків.

Ростові процеси першого типу можна здійснювати розпилюванням йонами та опроміненням електронними пучками. На першій, довжиною ~ 6 годин, стадії частинки,

що вибиваються падаючими на графітову мішень йонами (рис. 2.2), нарощуються на підкладку. Друга стадія (швидка кристалізація) передбачає опромінення вирощених вуглецевих плівок пучком електронів секундної тривалості.

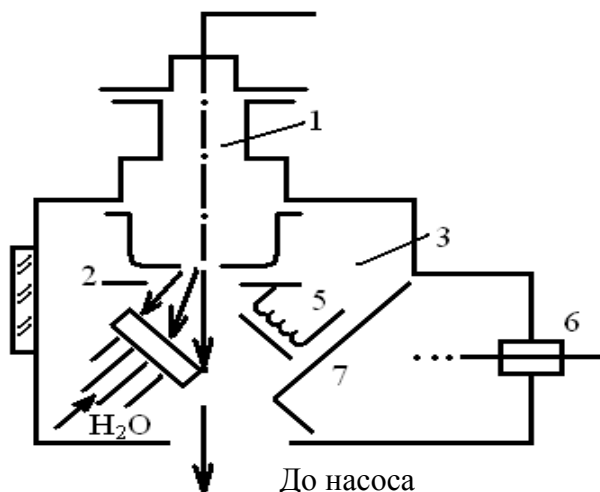
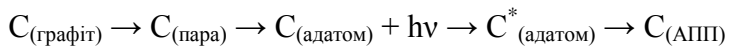


Рисунок 2.2 – Структурна схема розпилення іонним пучком: 1 – плазмове джерело іонів; 2 – прискорювальний електрод; 3 – робоча камера; 4 – тримач графітової мішені; 5 – нагрівник; 6 – привод заслінки; 7 – заслінка

Для оптимізації параметрів процесу нанесення алмазоподібних плівок застосовують активацію підкладки з осадом потоком йонів чи електронів із застосуванням фотоактивації за допомогою магнетронного розпилення графітової мішені. Процес проводиться в атмосфері аргону. Таким чином, для конденсації вуглецю у фазі алмазу бажано застосовувати додатковий енергетичний вплив за допомогою електронного бомбардування чи потоку фотонів із певною довжиною хвилі. Процес утворення АПП можна подати такою схемою:



Необхідно зазначити, що активація атомів вуглецю на підкладці можлива, якщо адатоми зберігають дискретний характер енергетичних рівнів і можливість поглинати фотони резонансного випромінювання, аналогічно як і вільні атоми в газовому середовищі.

Останнім часом для створення провідних АПП застосовують способи легування донорною або акцепторною домішкою. Ступінь легування АПП визначає її провідність, як легуючі домішки найчастіше використовують бор чи азот. При цьому необхідно враховувати, що бор є шкідливим як для довкілля, так і для людини, хоча технологія легування бором відносно проста. Легування азотом значно безпечніше, тому має кращі перспективи застосування.

Потрібно зазначити, що властивості АПП істотно залежать від матеріалу електрода і підкладки, на яку осідає плівка. Деякі дослідники отримують АПП із газової фази в атмосфері азоту з воднем. Джерелом вуглецю є вакуумно-дуговий випарник із графітовим катодом високої чистоти. Для розщеплення речовин застосовують різні методи: газовий ацетиленовий пальник, електричний розряд, термічні методи, лазерне осадження (хімічне, імпульсне тощо). Під дією високої напруги вуглець із катода створює потік вуглецевої плазми, що очищається й осідає на охолоджену підкладку. Схема такої установки наведена на рис. 2.3. Перед цим ми розглядали методи одержання напівпровідникових АПП, а для формування електропровідних плівок пропонується легування їх металевими домішками. Легування плівок металами відбувається безпосередньо у процесі їх росту, а для досягнення стабілізації електрофізичних параметрів АПП впроваджено операцію травлення поверхні плівок із

подальшим відпалюванням структури за температури 400 °С у вакуумі.

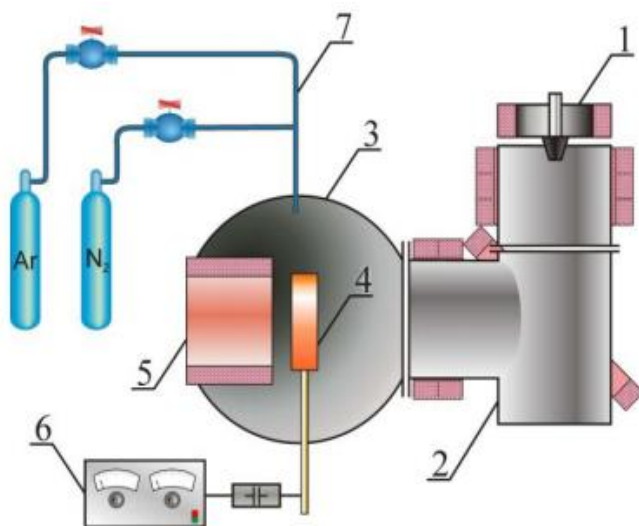


Рисунок 2.3 – Схема установки нанесення АПП осадженням плазми вакуумно-дуговим розрядом:
1 – вакуумно-дуговий випарник; 2 – очисний фільтр;
3 – вакуумна камера; 4 – підкладко тримач; 5 – котушка магнітного поля; 6 – ВЧ-генератор; 7 – система напускання газів

Як вуглевмісну речовину застосовують поліметилсілоксан, а легувальними металами є хром, вольфрам, титан та інші.

2.1.2 Електророзрядні методи

Розглянемо досить поширені електророзрядні методи одержання АПП, а саме метод дугового, високочастотного (ВЧ), тліючого розряду, мікрохвильове випромінювання.

Установка для конденсації АПП дуговим розрядом складається з камери, всередині якої підтримується тиск 1–13 кПа. Позитивний і негативний електроди дугового розряду розміщуються по два боки від підкладки. Після того як розряд запалюється в атмосфері Ag, подається робоча суміш вуглецевмісних газів (метан, етан, ацетон, СО та інші гази), і під дією високої температури електричної дуги відбувається термічний розпад молекул компонентів газової суміші з утворенням вуглецю переважно в алмазній формі, утворюючи АПП на підкладці (параметри розряду: напруга – 20–30 В, струм – 5–100 А).

При осадженні АПП із використанням тліючого розряду в реакторі установлюється низький тиск (10^{-1} – 10^{-3} Па) і через розрядну трубку ($U = 1$ – 4 кВ) пропускають газову суміш. Продукти реакції спрямовуються на підкладку, температура якої до 1 400 К, оскільки за більш високих температур процес неефективний.

Під час використання мікрохвильового випромінювання для осадження АПП застосовують установку, що складається з реакційної камери, мікрохвильового генератора (2,45 ГГц), системи охолодження. Підкладка нагрівається через підкладкотримач, який за допомогою ІЧ-дзеркала нагрівається до температури 870–1 570 К, необхідної для осадження АПП (оптимальна температура – 1 200 К). Температура підкладки може досягати необхідного оптимального рівня лише при утворенні в камері плазми. Після відкачування камери в неї напускають водень до тиску $(1$ – $13) \cdot 10^3$ Па. Через вікно в камеру подають мікрохвильове випромінювання потужністю 50–200 Вт. Водень після іонізації утворює плазму високої густини. Поверхня підкладки очищається під дією високоенергетичних електронів та атомів водню. Оскільки разом із воднем подається й оксид карбону (0,1–5 %), то відбувається його термічний розпад, унаслідок цього на підкладці утворюється АПП.

Часто для одержання АПП використовують ВЧ-розряд. При цьому конденсати утворюються під час осадження з парової фази, що містить вуглецевмісну суміш, при застосуванні тліючого або дугового розряду, який підтримується ВЧ-випромінюванням. Суть цього методу полягає в такому. В реактор подається робоча суміш газів (10^{-3} – 10^3 Па). Одночасно здійснюється нагрівання підкладки до 1 070–1 270 К. Розпад газів відбувається під дією ВЧ-випромінювання, потужність якого 50–1000 Вт, частота – близько 13,5 МГц.

2.1.3 Комбіновані розряди

Методика одержання АПП із застосуванням комбінованих розрядів має два різновиди: йонно-променеве осадження і тліючий розряд постійного струму та низькочастотний високовольтний розряд.

У першому випадку вуглець осаджується з йонних пучків з енергією 20–100 еВ і магнітною сепарацією йонів за масами (тобто застосовується очищення йонного пучка із застосуванням мас-спектрометра). Сформований пучок йонів перед осадженням уповільнюють, що дозволяє здійснювати процес осадження за невисокої температури підкладки – 300 К.

Як різновид цього методу реалізується при опроміненні сконденсованої плівки вуглецю пучком йонів інертного газу (співвідношення $Ar^+/C \approx 5$) з енергії йонів 0–200 еВ і густиною струму $5 \times 10^{-5} - 10^{-4} A/cm^2$.

Відомий також спосіб одержання АПП із використанням комбінованого розряду: тліючий розряд постійного струму плюс низькочастотний (15–20 кГц) високовольтний розряд. У реакторі запалюється тліючий розряд постійного струму (суміш метану, етану (5–35 об. %) та водню), і на один електрод подається низькочастотна напруга до 20 кВ із силою струму 5 мА.

2.1.4 Методи одержання АПП в атмосфері

Здебільшого для одержання АПП застосовують вакуумні методи (плазмові, термохімічні, електророзрядні тощо), що потребують дорогого обладнання, тому цікавими є методи одержання АПП за атмосферного тиску. До таких методів ми відносимо полум'яний метод та метод одержання АПП у бар'єрному розряді.

У першому випадку синтез полікристалічних АПП відбувається зі швидкістю близько 25 нм/с при горінні ацетилену в кисні за атмосферного тиску.

Суть другого методу полягає в такому.

Реакційна камера (рис. 2.4), що складається з двох плоскопаралельних електродів 1 і 2, між якими розміщений діелектричний бар'єр 3 (скляна пластина товщиною 1,5 мм), і вакуумно-уцільненого (6) газового проміжку 4 (товщина 1 мм), через який прокачується (5) реактивний газ (C_2H_2 , $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$, $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ar}$).

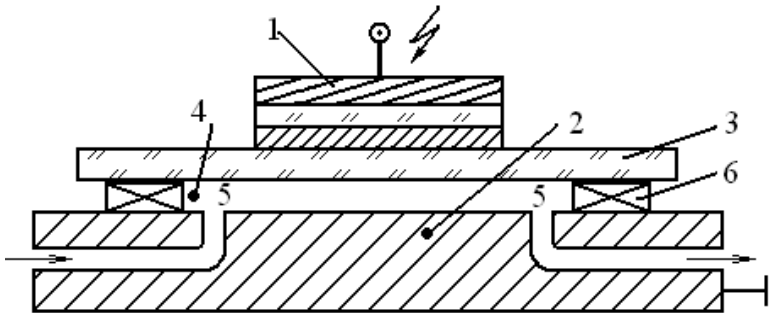


Рисунок 2.4 – Схема нанесення АПП у бар'єрному розряді

Тиск у камері – атмосферний. При подачі на високовольтний електрод однополярних мікросекундних імпульсів напруги 100–200 мкс, амплітуди – від –17 до +17 кВ і частоти повторення 0,2–3 кГц у газовому проміжку

виникає бар'єрний розряд. Реактивний газ дисоціює, а із утворених радикалів на бар'єрі й заземленому електроді осаджується АПП.

2.2 Методи одержання гідрогенізованих аморфних алмазоподібних а-С:Н-плівок

Перші АПП були одержані осадженням із пучка йонів карбону, і ці плівки склалися практично повністю з атомів карбону (α -С-плівки) з алмазною гібридизацією валентних електронів (sp^3 -гібридизація), як і отримані в подальшому іншими методами. Розміри кристалографічно впорядкованих областей цих плівок не перевищували десятків нанометрів. Для покращання властивостей α -С-плівок застосовували різноманітні методи, наприклад, активування різними видами плазми, в якій містилася значна частка водню (до 50 %). Ці покриття складаються із декількох фаз: дрібнодисперсної алмазної, графітової і полімерної. Ці плівки за рядом властивостей близькі до алмазу і їх називають аморфними алмазоподібними гідрогенізованими плівками, або а-С:Н-плівками.

Ці плівки мають унікальні фізичні та фізико-хімічні властивості: висока оптична прозорість, велика мікротвердість, можливість використовувати як захисні покриття в опто- та мікроелектроніці та ін.

Властивості а-С:Н-плівок історично залежать від методу отримання й технологічних параметрів осадження. Зокрема, методом іонно-плазмового розпилення можна отримати плівки товщиною 0,05–0,2 мкм для інфрачервоної спектроскопії (підкладка – Si), для дослідження електрофізичних або оптичних властивостей (ситал або скло, кварц). Під час іонно-плазмового розпилення графітової мішені використовують постійний струм і робочу атмосферу у вигляді аргоно-водневої плазми (у співвідношенні $N_{Ar}:N_C = 7:1$) за тиску $7 \cdot 10^{-1}$ Па.

Плівки а-С:Н отримують плазмово-хімічним методом у плазмі високочастотного розряду при розкладанні газової суміші 10 % CH_4 + 90 % Ar (підкладка – Si , кварц, $T_p \cong 500 \text{ K}$). Товщина плівок, отриманих таким методом, має величину 0,2–1 мкм, а питомий опір за $T = 300 \text{ K}$ – $(10^{-16} - 10^{-19}) \text{ Ом} \cdot \text{м}$. Осадження а-С:Н-плівок відбувається з енергією йонів порядку декількох десятків еВ. За більш низьких енергій і $T_p < 170 \text{ K}$ відбувається утворення полімерно-подібних С:Н-плівок. У цьому разі як робочий газ використовують бутан.

С. П. Бугайов та ін. одержали АПП плівки в бар'єрному розряді й атмосферному тиску: з метану при $\text{H/C} = 1,04$ $\text{sp}^3 = 100\%$, а з суміші 5 % C_2H_2 + 95 % H_2 при $\text{H/C} = 0,73$ sp^3 : $\text{sp}^2 = 68\% : 32\%$. Перевагою бар'єрного розряду є можливість нанесення АПП на легкоплавкі підкладки. У цій роботі представлені також результати дослідження структури і хімічного складу а-С:Н-плівок комплексом методом. Оскільки АПП є в основному аморфними, то застосовують для їх дослідження різноманітні спектроскопічні методи (оже-спектроскопію, раманівську спектроскопію, адсорбційну ІЧ-спектроскопію та інші), а також просвічувальну електронну мікроскопію. Установлено, що плівкове покриття має дрібнодисперсну, аморфну структуру. Дифракційна картина має два дифузних кільця, центри яких дорівнюють міжплощинним відстаням 2,08 і 1,18 Å, що відповідає алмазоподібним плівкам, в яких область когерентного розсіяння електронів не перевищує 5–10 Å. Таким чином, алмазоподібні гідрогенізовані покриття (а-С:Н-плівки), отримані з великими швидкостями (десятки мкм/год) мають типові параметри, характерні для а-С:Н-плівок.

АПП можуть мати не лише традиційно діелектричні властивості, а й електропровідні, якщо в процесі синтезу їх легувати металами. У праці Мокрицького застосовували легування плівок за допомогою магнетронного розпилення мішеней із хрому, міді, вольфраму, титану тощо. При

цьому отримано гідрогенізовані плівки а-С:Н-структури зі швидкістю росту порядку 1 мкм/год і питомим електричним опором 10^{-4} – 10^9 Ом·см залежно від типу домішки та ступеня легування. Ці АПП мають гарну адгезію до підкладок із кераміки, скла, ситалу, полікору, металів, високотемпературних пластмас, високі зносостійкість і твердість. Характер провідності а-С:Н-плівок (за температурною залежністю опору) – напівпровідниковий, а механізм – острівцевий.

Таким чином, АПП можуть бути одержані легуванням їх різними металами за різних методів розпилення, що забезпечує електропровідність від металу до діелектрика.

2.3 Методи одержання ультрадисперсних алмазів (УДА) і наноалмазів (НА)

У попередніх розділах ми розглянули методи одержання АПП. Один із цих методів – одержання в полум'ї ацетилену – успішно застосовують і для одержання плівок з алмазоподібними частинками. Такі плівки одержують на установці, схема якої подана на рис. 2.5. Із метою газифікації графіту підвищують концентрацію водню (для цього вводять додаткове джерело). Збільшуючи температуру полум'я, можна реалізувати утворення УДА навіть за $T_p \leq 870$ К.

Цей метод дозволяє реалізувати режим максимальної температури в полум'ї (тобто режим повного згорання ацетилену в кисні). Максимальний розмір алмазних кристалів 40 мкм, мінімальний – порядку 1 мкм. Для одержання УДА або наноалмазів використовуються динамічні методи створення високих тисків, що базуються на використанні енергії вибуху. Розрізняють дві групи методів динамічного синтезу: детонаційне та ударно-хвильове стискання речовини, що містить вуглець.

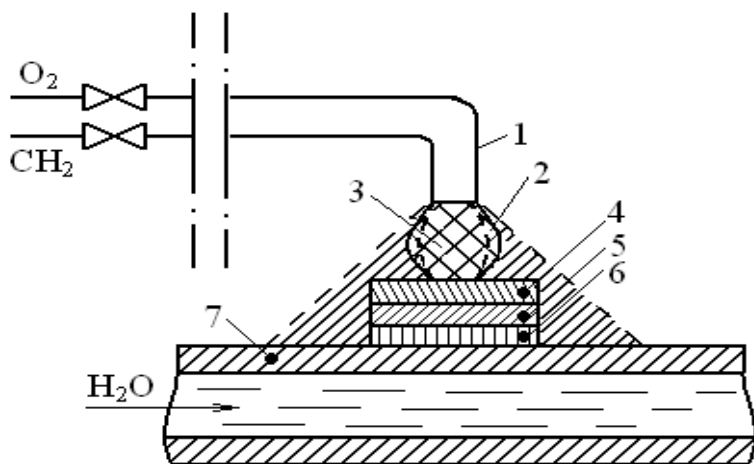


Рисунок 2.5 – Схема установки для одержання плівок з алмазоподібними частинками та УДА: 1 – газовий пальник; 2 – сопло; 3 – факел полум'я; 4 – підкладка; 5 – шар нікелю; 6 – шар паяння; 7 – теплообмінник

При детонаційному стисканні вуглець знаходиться у вибуховій речовині, і це дозволяє одержувати УДА, а при ударно-хвильовому синтезі – в основному НА або алмази мікронних розмірів, якщо використовувати для стискання вихідний вуглецевографітний матеріал (графіт або сажу). Особливість структури НА в цьому разі полягає в тому, що вони двофазні: в першому випадку алмазолонсдейлітна суміш, а в другому – суміш алмазу і α -С-фази. Різновид детонаційного методу, полягає в тому, що вибухова речовина має від'ємний кисневий баланс, тобто речовина (суміш тротилу і гексогену) розкладається з виділенням вільного вуглецю.

Один із методів вирощування УДА базується на так званих температурних ефектах. Для цього використовують пучок іонів Ga^+ (прискорювальна напруга 50 кВ), що фокусується на відносно велику площу суцільної АПП. У

результаті теплової дії йонів відбувається перекристалізація АПП і виростають УДА розміром 30–100 нм. Як зазначалося у вступі, АПП мають унікальні фізико-хімічні властивості: по-перше, надзвичайно велику питому провідність – від 10^3 до 10^8 Ом⁻¹·м⁻¹ із напівпровідниковим характером стрибкової провідності р-типу. Крім того, багато дослідників відзначають велике значення мікротвердості – від 10 до 30 ГПа при товщинах порядку 1 мкм (в окремих випадках наводиться значення $H_{\mu} = 35$ і 44,4 ГПа).

Велику увагу дослідники приділяють оптичним властивостям АПП. Це обумовлено реальним використанням їх як покриттів оптичних елементів із Si та Ge. Раніше відзначалося, що спектр комбінаційного розсіювання а-С- та і-С-плівок істотно відрізняється (рис. 2.7). Причина цього полягає у відсутності зв'язку С-Н у і-С-плівках, характерного для плівок а-С.

Ці самі ж автори спостерігали ефект просвітлення від 50 до 90 % плівок а-С:Н на Si та Ge в інтервалі хвильових чисел 4 000 – 1 000 см⁻¹.

О. О. Дорошенко та ін. спостерігали в АПП, одержаних іонно-променевим методом, електрооптичні та електрострикційні властивості, квадратичні за електричним полем, що пояснюється дією електричного поля на діелектричну проникливість і деформацією плівки. Однак розділити внески авторам не вдалося. Відомо також, що резистори на АПП порівняно із ситаловою підкладкою більш стабільні та довговічні.

Дослідження вольт-амперної характеристики вольфрамового гострого катоду показали, що після осадження на нього АПП значно збільшується струм емісії і покращується стабільність роботи внаслідок зменшення роботи виходу. На цей час широкомасштабні дослідження дозволяють установити умови, за яких на різних підкладках можна вирощувати а-С-, а-С:Н- та і-С-плівки.

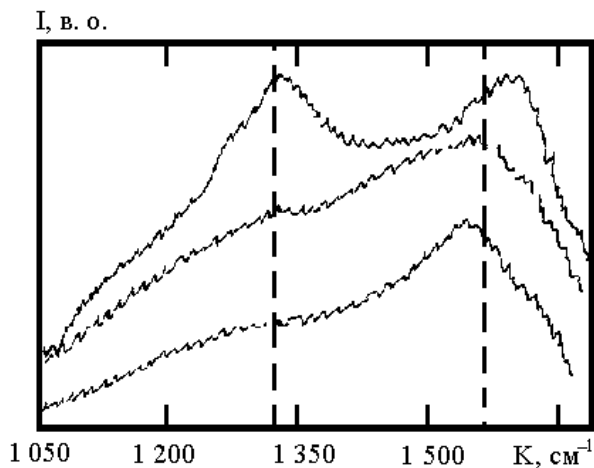


Рисунок 2.7 – Спектри комбінаційного розсіювання для плівок a-C (1, 2) та i-C (3)

Ці умови визначаються процесами на поверхні підкладки і плівки, що залежать від температури, густини потоку й енергії нейтральних та іонізованих частинок (C, C_xH_x, Ar, H₂, H, O₂, електронів, фотонів). Найбільш перспективними системами осадження можна вважати системи з комбінованими розрядами, що дозволяють незалежно регулювати всі технологічні параметри процесу. Необхідно відзначити їх складний взаємний зв'язок, що створює експериментальні труднощі їх оптимізації.

РОЗДІЛ 3 МАТЕРІАЛИ, СПОРІДНЕНІ З АЛМАЗОПОДІБНИМИ

До алмазоподібних матеріалів (порошків, плівок, покриттів відносять не лише матеріали на основі карбону з кристалічного решіткою ґраткою, подібною до алмазу, а й багато інших матеріалів, до складу яких не входить карбон. Традиційно до алмазоподібних матеріалів належать усі матеріали, що мають дуже велику твердість, тобто подібну до алмазу (алмаз за шкалою Мооса (мінералогічною) має максимальну твердість 10).

До матеріалів із високою твердістю можна віднести нітриди перехідних металів – Ti, Nb, Zr та ін.; бориди – Ti, Zr, Y, W; карбіди – W, Zr та ін. Більш детально ми розглянемо методи одержання та властивості матеріалів, споріднених з алмазоподібними, на прикладі нітридів, боридів та карбідів металів.

3.1 Методи отримання

Умовно всі методи отримання матеріалів, споріднених з алмазоподібними, можна класифікувати на фізичні (термічне випаровування, йонне осадження) та хімічні (осадження з газової фази, термічне розкладання, нітрування). Їх можна узагальнити у вигляді таблиці 3.1.

Розглянемо фізичні методи осадження матеріалів.

Термічне випаровування. У зв'язку з високою температурою плавлення більшості карбідів, нітридів та боридів цей метод використовують рідко. Суть методу полягає в електронно-променевому або лазерному випаровуванні речовин (наприклад, боридів, нітридів) при одночасному нагріванні підкладки до 920–1 870 К.

Таблиця 3.1 – Основні методи отримання плівок (покриттів)

Метод	Основний різновид	Сполука
Фізичні методи		
Термічне випаровування	Активоване реактивне розпилення (АРР)	Нітриди, карбіди
	Електронно-променеве нагрівання	Бориди, карбіди
	Лазерне оброблення	Нітриди, карбіди
Іонне осадження	Іонно-дугове розпилення Магнетронне розпилення (МР) Іонно-променева оброблення Імплантація	Нітриди, карбіди Нітриди, бориди, карбіди Нітриди, бориди Нітриди, бориди, карбіди
Хімічні методи		
Осадження з газової фази	Плазмово-активовані процеси	Нітриди, бориди, карбіди
Термічне розкладання	Газоподібні та конденсовані прекурсори (сполуки)	Нітриди, бориди
Азотування (нітрування)	Низькотемпературні методи, імплантація	Нітриди

Іонне осадження (PVD або технологія плазмо-активованих процесів. Існує декілька різновидів йонного осадження:

- йонно-дуговий розряд (ЙДР);
- магнетронне розпилення (МР);
- йонно-променеве оброблення (ЙПО).

Йонно-дуговий розряд утворюється в атмосфері азоту чи вуглецевій атмосфері (метан, етан та ін.). Найчастіше використовують реактивні середовища з $\text{Ar} + \text{N}_2$ при одержанні нітридів або $\text{Ar} + \text{C}_n\text{H}_m$ (метан, етан) – при одержанні карбідів за тиску 10^{-3} мм рт. ст. Також використовують металеві катоди (Ti, Ir, Mo, W, Cr) залежно від поставленого завдання.

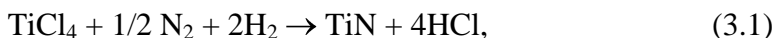
При *магнетронному* розпиленні можна використовувати не лише катоди з металів і сплавів, а й катоди з різних сполук (TiN, ZnN та ін.). До того ж температуру підкладки можна знизити до 370–470 К. Ці фактори значно розширюють можливості одержання плівок в аморфному і нанокристалічному станах.

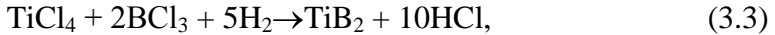
Існує багато варіантів магнетронного розпилення: розпилення при постійному струмі, височастотне розпилення і т. д. Однак ступінь іонізації, кінетична енергія іонів та швидкість осадження майже в усіх випадках нижчі, ніж при йонно-дуговому розпилюванні (ЙДР).

При йонно-променевому обробленні відбувається вибивання атомів мішені за рахунок бомбардування її поверхні йонними пучками. На рисунку 3.1 подана схема йонно-стимульованого осадження нітридних плівок.

Перейдемо до розгляду хімічних методів осадження.

Осадження з газової фази. Традиційно CVD-технологія (хімічне осадження) пов'язана з високотемпературними газовими реакціями таких типів:





і давно застосовується для одержання зносостійких захисних шарів, плівок і покриттів. Здебільшого випадків температурний інтервал осадження CVD-плівок становить 1 173–1 373 К, швидкість осадження – 0,03–0,2 мкм·хв⁻¹.

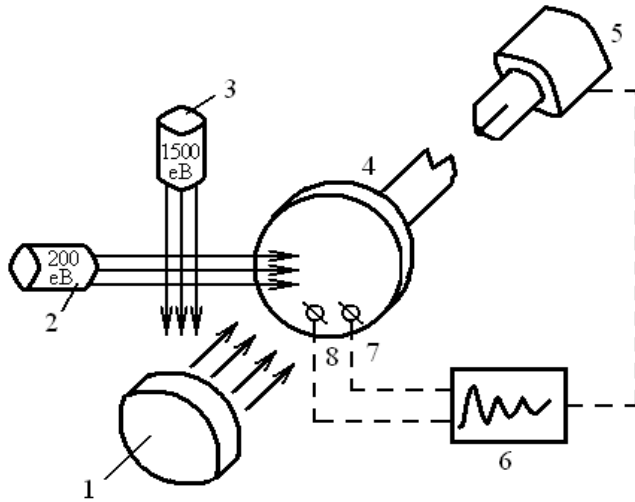


Рисунок 3.1 – Схема бінарного йонно-стимульованого осадження нітридних плівок: 1 – мішень (Ti, Zr, Hf); 2 – джерело йонів азоту або суміші йонів аргону та азоту для підкладки; 3 – джерело йонів аргону, ксенону, неону або азоту для мішені; 4 – підкладка; 5 – механізм кутового обертання; 6 – фіксатор координат; 7 – лічильник густини струму; 8 – лічильник швидкості осадження

Пошук можливостей зниження температури процесу, обумовлений в основному чином вимогами електроніки та машинобудування, привів до створення різних варіантів фізично стимульованих режимів, у яких використовуються

плазмова і лазерна техніка, електронний циклотронний резонанс. Для цих варіантів характерні такі особливості:

- температура осадження знижується до 500–800 К;
- швидкість осадження становить $10^{-3} - 0,2 \text{ мкм} \cdot \text{хв}^{-1}$;
- використовуються металоорганічні прекурсори тиску тетрадиметил(етил)амідів – $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$, $\text{Ti}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$ та ін., що мають високий тиск пари;
- порівняно зі звичайною CVD-технологією ці методи вимагають особливих приладів, тому їх використання здебільшого економічно доцільне лише в електроніці.

Вищеописаними методами можна отримати за відносно низьких температур (500–700 К) такі нітриди: TiN , Zr_3N_4 , Hf_3N_4 , VN , Nb_3N_4 та Ta_3N_5 .

Термічне розкладання. Термоліз газоподібних і конденсованих прекурсорів для одержання плівок використовують доволі рідко. Щодо плівок нітриду і карбонітриду титану, то можна отримувати термічним розкладанням металоорганічних сполук типу тетрадіалкіламідів титану.

Осадження плівок боридів титану, цирконію і гафнію термолізом гідридів бору можна провести за досить низьких температур розкладання (400–550 К) і при цьому відбувається утворення як аморфних, так і кристалічних плівок, що мають достатню металічну провідність. Остання властивість особливо важлива для використання цих плівок в електроніці як дифузійних бар'єрів.

Нітрування. Нітрування можна провести різними методами:

- йонною і лазерною імплантацією азоту в тонкі металеві плівки або поверхневі шари;
- низькотемпературним (673 К) нітруванням гідразином.

Водночас порівняно з методами осадження з газової фази і термічного розкладання метод нітрування не має особливих переваг.

3.2 Хімічний склад і кристалічна структура

Склад і структура плівок та покриттів деякою мірою залежать від методу їх отримання. Необхідна товщина плівок обумовлює застосування відповідних методів їх дослідження. Особливо це стосується вивчення складу і дефектності, для цього застосовують багато методів: РФА, електронну оже-спектроскопію (ЕОС), сканувальну та просвічувальну електронну мікроскопію (СЕМ, ПЕМ), спектроскопію оберненого резерфордівського розсіювання (СОРР), електронний мікронзондовий аналіз (ЕМА), вторинну йонну мас-спектроскопію (ВІМС), сканувальну тунельну та атомно-силову мікроскопію (СТМ, АСМ), електронний циклотронний резонанс (ЕЦР) та ін. Здебільшого для достовірності результатів застосовують два і більше методів. Склад та структуру плівок нітридів і карбідів розглянемо на прикладі нітриду титану та карбиду вольфраму.

3.2.1 Нітрид титану

У процесі становлення технології отримання нітриду титану використовували різні методи: конденсацію плівок Ті в атмосфері азоту, хімічні методи, метод імплантації йонів N^+ у масивний матеріал чи тонку плівку (див. таблицю 3.2). На цей час набули великого поширення декілька варіантів йонно-плазмового осадження: АРР, йонне розпилення, плазмове осадження та осадження з йонних пучків. Із цих чотирьох методів ефективним є метод плазмового осадження, в основу якого покладений принцип генерації за допомогою вакуумно-дугового розряду плазмового потоку. Дані таблиці 3.2 дають уявлення про фазовий склад покриттів Ті залежно від параметрів осадження методом плазми вакуумного дугового розряду (ПВДР).

Таблиця 3.2 – Фазовий склад покриттів Ti залежно від умов осадження

p_N , Па	I, А	U, В	Фазовий склад
0	60	50	α -Ti
0	60	200–250	α -Ti
0,08	60	200	δ -TiN + α -Ti
0,56	60	190	δ -TiN
0,08	140	100	δ -TiN + α -Ti
0,30	75	250	δ -TiN + ϵ -Ti ₂ N + α -Ti
0,56	60	210	α -Ti

На основі електроннографічних і рентгенографічних даних були встановлені типи й параметри ґродок деяких нітридів титану: ϵ -Ti₂N має тетрагональну ґратку з $a = 0,4943\text{--}0,4946$ нм; TiN_x; TiN_y, TiC_yN_x мають ГЦК-ґратку з параметрами $a = 0,444$; 0,431 та 0,425 нм.

Здебільшого синтез плівок супроводжується утворенням надстехіометричних сполук (тобто x і y – не цілі числа). Необхідно відзначити, що різні методи іноді дають різні результати відносно складу плівок. Домішка кисню – одна з найпоширеніших домішок, наявність якої залежить від «вакуумної гігієни». Наприклад, на рис. 3.2 показана концентраційна залежність домішкових елементів від парціального тиску кисню. Залежність побудована за результатами досліджень, отриманих методом оже-електронної спектроскопії.

Аналіз свідчить про те, що при парціальному тиску кисню вище $\sim 10^{-4}$ Па (загальний тиск $\sim 10^{-1}$ Па) спостерігаються зниження концентрації азоту й підвищення вмісту кисню.

Структура. Структура нітриду титану досліджена досить детально. Відзначено зменшення періоду ґратки при відхиленні від стехіометрії як для звичайних, так і для

плівкових зразків нітриду титану. Абсолютні значення періодів ґраток у плівках зазвичай більші, ніж у масивних зразках. Характерно, що період ґратки залежить від товщини плівки.

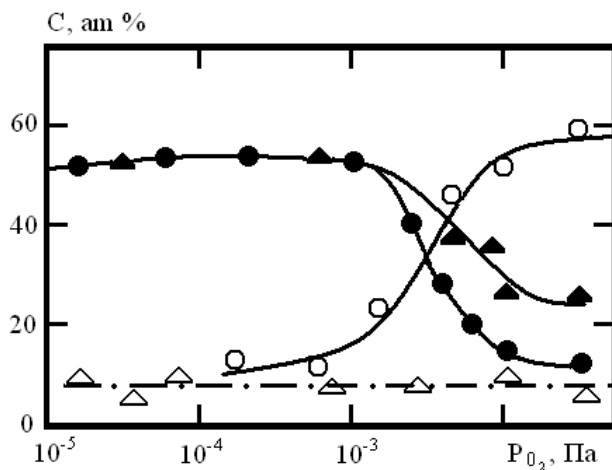


Рисунок 3.2 – Залежність концентрації кисню (1), азоту (2), вуглецю (3) і титану (4) на поверхні плівок TiN від парціального тиску кисню

Морфологія структурних особливостей плівок TiN може бути охарактеризована як стовпчата і хаотична з широкою гамою проміжних варіантів.

Акцентуємо увагу на деяких властивостях плівок TiN. Зміна електроопору (ρ) в області гомогенності не є монотонною. Збільшується ρ при відхиленні від стехіометрії в менший бік ($n < 1$), що пов'язано з розсіюванням носіїв на структурних вакансіях у неметалевій ґратці. Значне зростання ρ при $n > 1$ обумовлене переходом до сполук із неметалевою провідністю. У таблиці 3.3 подана інформація про електропровідність нітридів титану.

Таблиця 3.3 – Питомий опір і мікротвердість деяких нітридів

Нітрид	Метод отримання	$\rho \cdot 10^8$, Ом · м	Метод отримання	H_{μ} , ГПа	Товщина, мкм
Ti_xN ($x \approx 2$)	МР	~200	–	–	–
$TiN_{0,86}$	Електронний циклотронний резонанс	45	Йонно-дуговий розряд	$21,2 \pm 0,5$; ~28	20 -25 5
$TiN_{0,98}$	APP	110	МР	~24	5
$TiN_{1,06}$	APP	82	Вакуумне осадження	$32,4 \pm 3,7$	5
TiN_x ($x \approx 1$) (монокр.)	МР	18	–	–	–

Нітриди титану в області гомогенності мають різний колір: $TiN_{<0,5}$ – металево-сірий; $TiN_{<0,8}$ – яскраво-жовтий; $TiN_{0,95-0,97}$ – золотаво-жовтий; $TiN_{>1,0}$ – коричневий.

Твердість плівок TiN залежить від багатьох факторів, насамперед від методу отримання плівки, стехіометричного відношення Ti/N , товщини плівки тощо. Так, твердість TiN може мати значення (17–35) ГПа.

Дослідження структури і властивостей TiN -плівок і покриттів засвідчили, що їх службові характеристики визначаються хімічним і фазовим складом, мікроструктурою, кристалографічною орієнтацією, дефектами кристалічної ґратки тощо.

3.2.2 Карбід вольфраму

Систематичні дослідження умов утворення плівкових карбідів вольфраму (α - W_2C , β - W_2C і WC) та їх кристалічної структури проведені в праці В. М. Ієвлева

Синтез карбідів здійснювався шляхом термовідпалювання або при фотонному обробленні (ФО) плівкових систем W/C , $C/W/C$, $C/W/W/C$. Кристалічну структуру і фазовий склад досліджували методами ПЕМ і рентгенографії. Товщина багат шарових зразків мала такі значення: 0,1 (W/C , $C/W/C$) та 0,5 мкм (W/C і $C/W.../W/C$). Аналіз елементного складу здійснювали методом ОЕС.

Оскільки фазові перетворення при двох методах відпалювання майже ідентичні, то можна говорити лише про субструктурні відмінності – щодо при двох методів термооброблення. Наведені в таблиці 3.4 дані дозволяють зрозуміти, в чому полягає відмінність фазового складу при ФО чи швидкому термічному відпалюванні.

Таким чином, при ФО фаза WO_3 не утворюється, а при швидкому термообробленні ($\tau_b \cong 2c$) фаза ОЦК W не повністю карбідизується, хоча при збільшенні τ_b до 10 с з'являється карбід WC разом із W_2C (відзначимо, що при ФО вдається синтезувати однофазний нанокристалічний карбід WC). Рентгенографічні дослідження дозволяють визначити тип і параметри ґратки карбідних фаз. Фаза W_2C має дві поліморфні модифікації з орторомбічною (часто її називають ромбічною) ($a = 0,472$; $b = 0,603$ та $c = 0,518$ нм) та гексагональною ($a = 0,299$ та $c = 0,472$ нм) ґратками. Оскільки у цих двох фазах міжплощинні відстані практично однакові, то їх ідентифікацію необхідно здійснювати шляхом додаткового аналізу інтенсивностей дифракційних ліній. Карбід WC має гексагональну ґратку з параметрами $a = 0,291$ та $c = 0,284$ нм.

Таблиця 3.4 – Фазовий склад при термо- і фотонному обробленні

Багаточастинова система	Режим синтезу, Дж · см ⁻²	Фазовий склад	T _п , К	Час відпалювання, с	Фазовий склад
W/C	260 450 450	W ₂ C W ₂ C WC	–	–	–
C/W/C	–	–	970 1270 1350 1350	2 2 2 10	W W+W ₂ O ₃ W+W ₂ C W ₂ C+W C
C/W/.../W/C	200 260 260	W ₂ C W ₂ C WC	–	–	–

Якщо узагальнити результати досліджень, то можна подати таку послідовність утворення карбідних фаз:



Поряд з цим, у товстих плівкових системах спостерігаються деякі відхилення від цієї схеми.

Семінарські заняття

Семінар на тему «Алмазні та алмазоподібні матеріали на основі вуглецю»

1. Історія розвитку хімічного синтезу алмазів, сировина та умови синтезу.
2. Методи і суть механізму синтезу алмазів.

3. Будова та структурні характеристики полікристалічних алмазних плівок.
4. Загальна характеристика методів одержання АПП, їх класифікація і характерні особливості.
5. Особливості електрохімічних і електророзрядних методів одержання АПП.
6. Особливості атмосферних методів одержання АПП, умови синтезу, вихідна сировина, будова реакційної камери.
7. Емісійні властивості алмазоподібних плівок.
8. Одержання гідрогенізованих аморфних алмазоподібних a-C:H-покриттів.
9. Застосування легувальних елементів для синтезу АПП та їх вплив на провідні властивості плівок.
10. Одержання ультрадисперсних та наноалмазів, особливості технології.

Список літератури:

1. Н. Д. Самсоненко, Н. И. Носанов, С. Н. Самсоненко и др. Поликристаллические алмазные пленки, выращиваемые методом химической транспортной реакции на чужеродных подложках // Proceedings of 4th International Symposium on Diamond Films and Related Materials.- Kharkov : NSC «КНІРНТ», 1999.-Р. 27-35.
2. И. И. Аксенов, В. Е. Стрелецкий Синтез безводородных пленок алмазоподобного углерода // Алмазные пленки и пленки родственных материалов.– Харьков: ННЦ ХФТИ, 2001. – С. 97–105.
3. Ю. П. Топоров, Л. Л. Буйлов, А. Е. Алексенко и др. Эмиссионные свойства алмазных пленок // Алмазные пленки и пленки родственных материалов.- Харьков ННЦ ХФТИ, 2002. – С. 157–161.
4. А. И. Калиниченко, В. Е. Стрельницкий Образование ta-C в термоупругих пиках ионов углерода //

Алмазные пленки и пленки родственных материалов. – Харьков ННЦ ХФТИ, 2003. – С. 147–152.

Задачі та вправи

Задача 1. Викласти фізико-хімічні основи методу йонно-стимульованого осадження нітридних плівок.

Задача 2. Електроннографічні дослідження ГЦП-фази W_2C свідчать, що найбільш інтенсивні лінії (002) і (110) мають міжплощинні відстані 0,235 і 0,177 нм. На основі цих даних оцінити величину параметрів a і c ГЦП-градки.

Задача 3. Згідно з даними [1] плівковий нітрид титану має ГЦК-градку з параметром $a = 0,424$ нм, причому радіус іона Ti має величину $r^+ = 0,147$ нм. Виходячи з цих даних, оцінити величину радіуса (r^-) іона азоту.

Задача 4. Виходячи з даних [3], зазначити фізичні й хімічні методи отримання нанокристалічних нітридів і карбідів.

Список літератури:

1. М. А. Васильев, В. Е. Панарин, А. А. Ткачук Покрyтия из TiN , осадженные методом вакуумного дугового разряда (обзор) // Металлофиз. новейшие технолог. – 2000. – Т.22, № 11. – С. 58–71.

2. В. М. Иевлев, О. В. Сербин, С. Б. Кущев и др. Синтез пленок карбидов W при быстром фотонном отжиге пленочных гетероструктур W/C // Алмазные пленки и пленки родственных материалов. – Харьков : ННЦ ХФТИ, 2003. – С. 302–309.

3. Р. А. Андриевский Синтез и свойства пленок фаз внедрения // Успехи химии. – 1997. – Т.66, № 1. – С. 58.

Семінар на тему: Матеріали, споріднені з алмазоподібними

1. Загальна характеристика і класифікація матеріалів, споріднених з алмазоподібними.
2. Фізичні методи осадження матеріалів, споріднених з АПП, їх особливості та умови синтезу.
3. Хімічні методи осадження матеріалів, особливості і умови синтезу.
4. Застосування магнетронного розпилення і йонно-променевого оброблення для отримання матеріалів, споріднених з АПП.
5. Отримання, будова і властивості плівок титан нітриду.
6. Структурні особливості плівок нітриду титану.
7. Умови утворення та фазовий склад плівок карбідів вольфраму.
8. Умови синтезу та структурні особливості плівок карбідів вольфраму.
9. Тонкоплівкові термопечатні матриці та безнакальні катоди.
10. Пристрій на поверхневих акустичних хвилях.

Список літератури:

1. А. Ф. Беянин Выращивание магнетронным распылением пленок алмазоподобных материалов и применение слоистых структур на основе этих пленок в устройствах электронной техники // Алмазные пленки и пленки родственных материалов. – Харьков : ННЦХФТИ, 2003. – С. 67–73; 77–85; 89–92; 92–97; 97–100.

Список використаної і рекомендованої літератури до частини 1

1. Proceedings of 4th International Symposium on Diamond Films and Related Materials. – Kharkiv : ННЦ ХФТИ, 1999. – 367с.
2. Алмазные пленки и пленки родственных материалов // Сборник докладов 12-го Международного симпозиума «Тонкие пленки в электронике». – Харьков : ННЦ ХФТИ, 2001. – 342с.
3. Алмазные пленки и пленки родственных материалов // Сборник докладов 5-го Международного симпозиума «Алмазные пленки и пленки родственных материалов». – Харьков : ННЦ ХФТИ, 2002. – 317с.
4. С. Н. Самсоненко, И. В. Сельская, Н. Д. Самсоненко и др. Структура и структурные характеристики поликристаллических алмазных пленок // Сборник докладов 12-го Международного симпозиума МСПЭ-12. – Харьков : ННЦХФТИ, 2001. – С. 35–37.
5. Труды Третьего международного симпозиума «Вакуумные технологии и оборудование». – Харьков : ННЦ ХФТИ, 1999. – 170с.
6. В. Ю. Долматов Опыт и перспективы нетрадиционного использования ультрадисперсных алмазов взрывного синтеза // Сверхтвердые материалы. – 1998. – №4. –С.77–81.
7. А. А. Дорошенко, В. И. Семенович, С. И. Хандожко и др. Характер колебательных спектров алмазоподобных пленок // Сверхтвердые материалы. – 1993. – № 4. – С. 15–20.
8. В. Г. Литовченко Алмазоподібні вуглецеві плівки – основа створення електронних приладів нового покоління // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. –Т.5, №1. – С. 9–15.
9. А. В. Костановський, Л. А. Жиляков, А. А. Пронкин, А. В. Кириллин Получение тонких

алмазных пленок при магнетронном распылении графитовой мишени // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2008. – Т.6, №3. – С. 911–917.

10. О. М. Семеній, М. М. Рожицький Вплив матеріалу підкладки електродів для нанесення алмазоподібних плівок на якість біоаналізу // Восточно-Европейський журнал передових технологій. – 2013. – Т 64, № 4/8. – С. 38–42.

11. В. А. Мокрицкий, С. М. Ротнер, С. В. Завьялов Технология получения легированных алмазоподобных пленок // Труды Одесского политехнического университета. – 1999. – Вып.3. – С.1–5.

12. С. П. Бугаев, А. Д. Коротаев, К. В. Оскомов, Н. С. Сочугов Свойства алмазоподобных пленок, полученных в барьерном разряде при атмосферном давлении // ЖТФ. – 1997. – Т.67, №8. – С. 100-104.

13. В. Д. Андреев, Ю. И. Созин Структура кристаллитов ультрадисперсных алмазов // Сверхтвердые материалы. – 1998. – № 4. – С. 67–69.

14. Г. П. Богатырева, Ю. И. Созин, Н. А. Олейник Структура, субструктура, фазовый состав ультрадисперсных алмазов АДС и УДА // Сверхтвердые материалы. – 1998. – № 4. – С. 5–9

15. В. В. Даниленко, И. А. Петруша, Г. С. Олейник и др. Эволюция структуры компакта при спекании нанодисперсных алмазов в условиях высоких давлений // Сверхтвердые материалы. – 1998. – №4. – С. 53–61.

16. А. А. Смехнов Формирование состава поверхности ультрадисперсных алмазов // Сверхтвердые материалы. – 1998. – № 1. – С. 33–39.

17. Р. А. Андриевский Синтез и свойства пленок фаз внедрение // Успехи химии. – 1997. – Т.66, № 1. – С. 57–76.

18. М. А. Васильев, В. Е. Панарин, А. А. Ткачук Покрyтия из нитрида титана, осажденные методом

вакуумного дугового разряда (обзор) // Металлофиз. новейшие технол. – 2000. – Т.22, № 11. – С. 58–71.

19. В. М. Иевлев, О. В. Сербин, С. Б. Кущев и др. Синтез пленок карбидов W при быстром фотонном отжиге пленочных гетероструктур W/C// Алмазные пленки и пленки родственных материалов. – Харьков : ННЦ ХФТИ, 2003. – С. 302–309.

ЧАСТИНА 2 НАНОСТРУКТУРНІ МАТЕРІАЛИ

РОЗДІЛ 4 ФУЛЕРЕНИ І МАТЕРІАЛИ НА ЇХ ОСНОВІ

4.1 Загальна інформація та історія відкриття фулеренів

Фулерени – одна з кількох [алотропних модифікацій карбону](#). Найвідоміший фуллерен – молекула C_{60} , яка має ідеальну форму [футбольного м'яча](#). У попередніх розділах розглянуто такі алотропні модифікації карбону:

- алмаз (sp^3 -гібридизація);
- лонсдейліт (sp^3 -гібридизація);
- графіт (sp^2 -гібридизація);
- аморфний вуглець;
- карбін – лінійна форма (sp -гібридизація);
- графен.

У цьому розділі подана інформація про фулерени та їх похідні, вуглецеві нанотрубки й інші матеріали на основі фулерену:

- вуглецеві нанотрубки (sp^2 -гібридизація);
- фулерени, зокрема C_{60} , C_{70} та ін. (sp^2 -гібридизація).

Відмітимо, що в 1984 р. Л. Палатник та ін. спостерігали нову модифікацію карбону з металевою провідністю, яку вони назвали γ -C. Параметр ґратки γ -C $a = 0,357$ нм і утворюється він у процесі низькотемпературного відпалювання аморфних плівок C, які в процесі отримання опромінювалися іонами аргону. γ -C стійкий до температури 1070 °C, а при подальшому нагріванні переходить у графіт. Історія відкриття фулерена виявилася ефектною і повчальною: у ній пересіклися геометричні міркування, квантово-хімічний розрахунок й астрономічні

спостереження, що передували лабораторному хімічному експерименту.

Починаючи з 1966 року Е. Донс, А. Бочвар, Г. Крото та ін. дослідники передбачали, що С може формувати об'ємні замкнені структури у вигляді багат шарових кластерів, які потім почали називати *фулеренами* (Ф). Відзначимо найбільш важливі моменти історії відкриття фулеренів.

По-перше, деякі лінії у спектрах червоних гігантів (астрофізичні дослідження 80-х ХХ ст.) можна було пояснити виходячи з гіпотези про існування відносно стійких кластерів С із декількох десятків атомів (виявлені смуги в спектрах зірок свідчили про існування чисто вуглецевих молекул різного розміру).

У 1985 англійські вчені Харольд Крото і Річард Смоллі почали проводити дослідження вже в «земних» умовах. Вони вивчали мас-спектри випарювань графіту, одержаних під ударом лазерного променя, і виявили, що в спектрах є два сигнали, інтенсивність яких набагато вища, ніж усіх інших. Сигнали відповідали масам 720 і 840, що свідчило про існування великих агрегатів з вуглецевих атомів – C_{60} і C_{70} . Мас-спектри дозволяють установити лише молекулярну масу частинки і не більше того, однак цього виявилось досить, щоб фантазія вчених запрацювала. Під час подальших досліджень до них приєднався Роберт Керл. У підсумку була запропонована структура багатогранника, зібраного з п'яти- і шестикутників.

По-друге, як стійка модифікація (фаза) карбону фулерен був відкритий у 1991 році (Г. Крото, Р. Смоллі і Р. Керл, Великобританія, Нобелівська премія з хімії в 1996 р., рис. 4.1). Спочатку в мас-спектрах спостерігався характерний пік для C_{60} . Було висунуто припущення, що кластер має форму усіченого ікосаедра, який складається із 12 п'ятикутників і 20 шестикутників. Атоми С утворюють своєрідний каркас.



Рисунок 4.1 – Нобелівські лауреати Г. Крото, Р. Керл і Р. Смоллі

Фулерен C_{60} є найсиметричнішим і найбільше вивченим із сімейства фулеренів. Товщина сферичної оболонки – 0,10 нм, радіус молекули C_{60} – 0,357 нм. Доведено, що за кімнатної температури молекули C_{60} обертаються навколо осі рівноваги з частотою 1012 об/с. При зниженні температури обертання сповільнюється. Фулерени відрізняються високою хімічною інертністю стосовно процесу мономолекулярного розпаду. Молекула C_{60} зберігає свою термічну стабільність до 1 700 °С. Однак у присутності кисню, зокрема на відкритому повітрі, окиснювання цієї форми вуглецю спостерігається за значно більш низьких температур.

У 2000 р. був винайдений найменший із фулеренів – кластер C_{20} , у якому зв'язок С–С утворює лише п'ятикутники, а шестикутники відсутні. Приклади моделей фулеренів показано на рисунку 4.2.

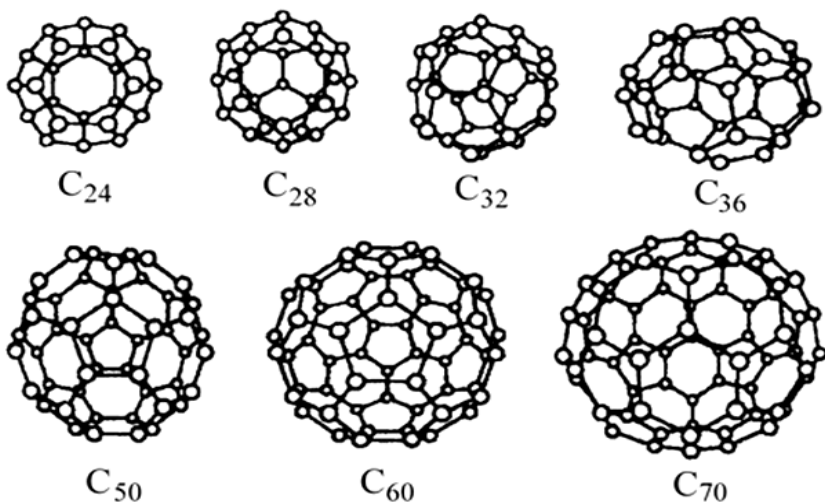


Рисунок 4.2 – Моделі фулеренів

Дослідження показали, що фулерени становлять ціле сімейство:

C_{20} , C_{28} , C_{32} , C_{50} ; C_{60} , C_{70} , C_{82} , C_{96} ; C_{240} , C_{540} , C_{960} і т. д.

___Малі___ || __Середні___ || ___Гіганти___ |

Виявлено, що високу стабільність має також і молекула C_{70} , форма якої замкнений – сфероїд. У цей час встановлено, що елементарний вуглець здатний утворювати складні увігнуті поверхні, які складаються з п'яти-, шести-, семи- і восьмикутників. Найбільш стабільними є ті фулерени, для яких виконується правило ізольованих пентагонів, тобто кожний пентагон оточений п'ятьма гексагонами. Першим представником цього сімейства є фулерен C_{60} , другим – фулерен C_{70} (рис. 4.3). Усі наступні фулерени мають хоча б один ізомер, що підлягає правилу ізольованих пентагонів.

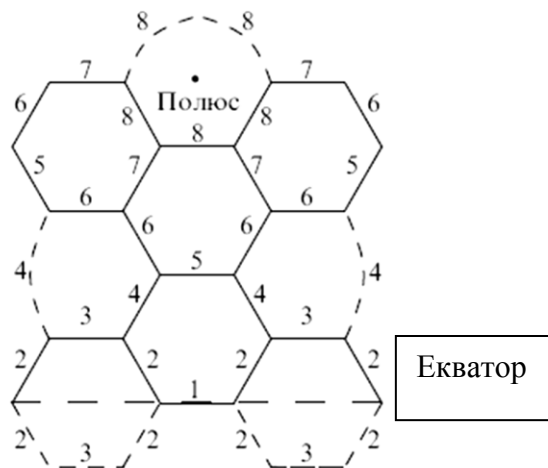


Рисунок 4.3 – Структура та зв'язки в молекулі C_{70}

Згідно з рекомендаціями IUPAC, фулерени визначаються як замкнені сферичні багатогранники, побудовані з тричі координованих атомів карбону, які мають 12 пентагональних і $(n/2 - 10)$ гексагональних граней, де $n > 20$. Інші замкнені сферичні багатогранники, побудовані з тричі координованих атомів карбону, називають квазіфулеренами.

Одним із сімейств складних і незвичайних вуглецевих кластерів є *тороїдальні* форми карбону. Такого виду молекули були експериментально зафіксовані в 1992 році. Вони являють замкнені поверхні, що складаються з вуглецевих багатокутників (п'яти-, шести- і семикутників). Наявність у їх сполуці п'ятикутників спричиняє позитивне скривлення поверхні, у той час як семикутники, навпаки, забезпечують негативну кривизну.

Подібні молекули мають досить складну форму. Вони можуть містити різну кількість атомів (від 80 до декількох тисяч, рис. 4.4).

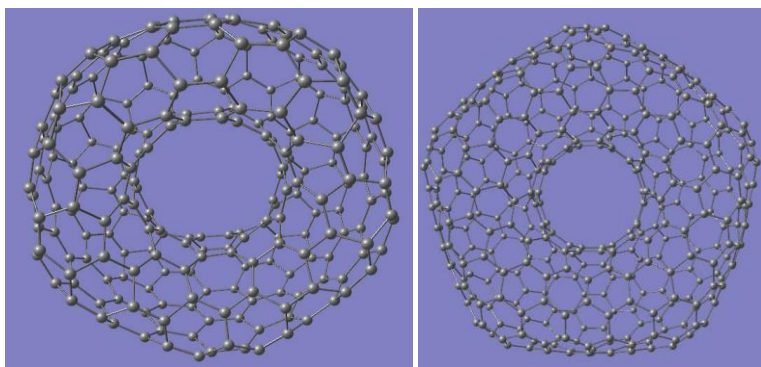


Рисунок 4.4 – Фулерен C_{240} (а) та C_{400} (б)

Свою назву фулерени одержали за прізвищем архітектора Бакмінстера Фулера, який сконструював купол і павільйон США на виставці у Монреалі у 1967 році у вигляді сполучених пентагонів та гексагонів (рис. 4.5).

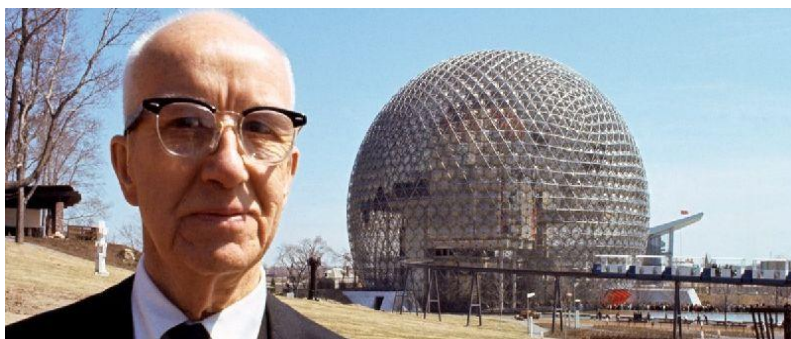


Рисунок 4.5 – Бакмінстер Фулер

А. Ейлер одержав формулу для різних поверхонь:

$$N_n \cdot 6 - n = 12s, \quad (4.1)$$

де n – розмірність; N_n – кількість багатокутників розмірності n ; s – характеристика кривизни поверхні.

Оскільки для кулі $s = 1$ і для площини $s = 0$, то з формули випливає, що для утворення сферичної поверхні (поверхні фулерену) необхідно 12 пентагонів ($n = 5$) та довільну кількість гексагонів ($n = 6$).

4.2 Методи одержання фулеренів

Якийсь час фулерен був доступним лише в кількостях, достатніх для спектральних досліджень, але не хімічних. Одержати фулерен у помітних кількостях вдалося Д. Хаффману і В. Кретчмеру в 1990 р. Принципова схема їх установки подана на рис. 4.6.

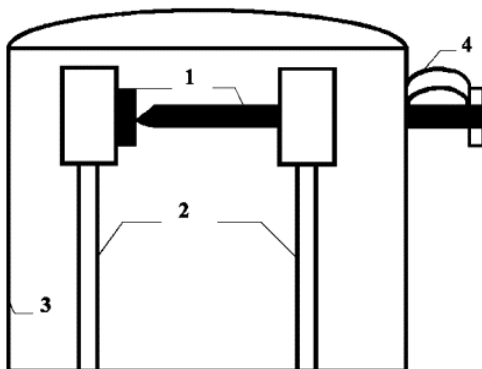


Рисунок 4.6 – Схема установки В. Кретчмера та ін.: 1 - графітові електроди; 2 - мідна шина (охолоджується); 3 - мідний кожух, 4 - пружини

Установка працює таким чином. Розпилення графіту відбувається під час пропускання $I = 100 - 200$ А за $U = 10 - 20$ В ($\omega \cong 60$ Гц). За допомогою пружини регулюється інтенсивність дуги і швидкість розпилення графіту (швидкість досягає 10 г/год). У результаті горіння дуги впродовж декількох годин поверхня кожуха 3 покривається сажею, яку зчищають і впродовж 3 годин кип'яють у толуолі.

Унаслідок чого одержуємо 1 г конденсату, що складається із C_{60} (90 %) та C_{70} (10 %). Описаний спосіб одержання фулерену з тими чи іншими технологічними варіаціями на сьогодні все ще залишається основним. Вміст фулеренів у сажі, яка утворюється, досягає 44 %.

Для одержання фулеренів найчастіше використовують такі методи: розпилення (сублімація) графіту та піроліз вуглеводнів. Для того щоб розпилити графіт, його необхідно нагріти до температур вищих за 2 000 К. Для цього використовують такі методи нагрівання:

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

Найбільш ефективний спосіб одержання фулеренів ґрунтується на термічному розкладанні графіту (рис. 4.7). За оптимальних умов генерації молекул фулеренів нагрівання графіту повинне бути помірним, у результаті чого продукти його розпаду будуть складатися із фрагментів, що є елементами структури молекул фулерена. При цьому руйнуються зв'язки між окремими шарами графіту, але не відбувається розкладання вуглецю, що випаровується, на окремі атоми. За цих умов випаровується графіт, пара складається із фрагментів, що включають шестикутні конфігурації атомів вуглецю. Із цих фрагментів і відбувається збірка молекули C_{60} й інших фулеренів. Для розкладання графіту при одержанні фулеренів використовується як електричне нагрівання графітового електрода, так і лазерне опромінення поверхні графіту.

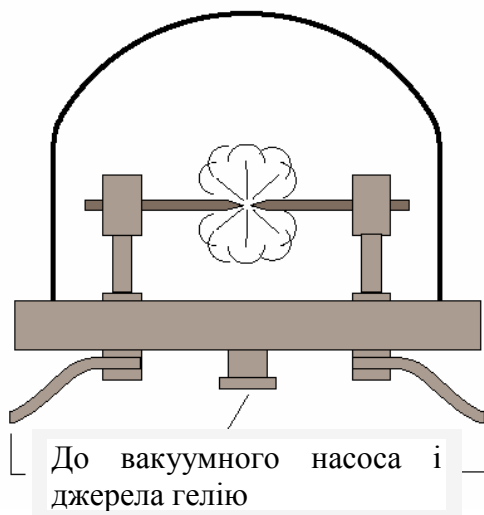


Рисунок 4.7 – Схема установки термічного розкладання графіту

На рисунку 4.8 схематично показано об'єднання двох фрагментів під час синтезу фулерену. Великий фрагмент, що складається із семи шестикутників (30 атомів), згортається в об'ємну структуру, так що штрихові лінії замикають відповідні сторони п'ятикутника. Далі фрагмент, що складається із двох шестикутників (10 атомів), утворить з більшим фрагментом шестикутник (замикається стрілками) і два п'ятикутники (замикаються штриховими лініями). Таким способом із цих фрагментів створюється частина кластера C_{60} , що містить 40 атомів, шість замкнених п'ятикутників і десять замкнених шестикутників. Фулерен C_{60} можна одержати із цього фрагмента шляхом додавання до нього ще двох фрагментів, що становить подвійні шестикутники.

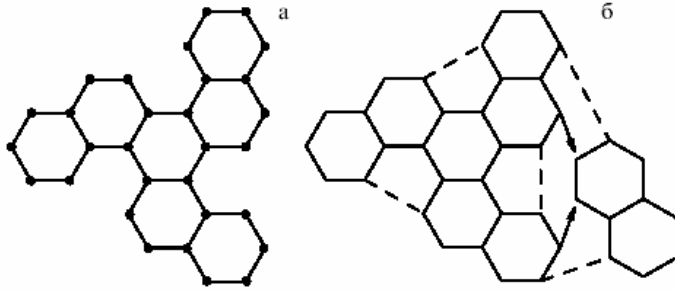


Рисунок 4.8 – Можливий шлях синтезу молекули C_{60} із фрагментів графіту: фрагмент графіту, що може бути основою для синтезу половини фулерену C_{60} (а) та можливий спосіб формування частини замкненого кластера вуглецю із фрагментів графіту (б)

Процес проводиться в буферному газі гелії. Основна роль гелію, очевидно, пов'язана з охолодженням фрагментів, які мають високий ступінь коливального порушення, що перешкоджає їх об'єднанню в стабільні структури. Крім того, атоми гелію несуть енергію, що виділяється при об'єднанні фрагментів. Перевага гелію перед іншими типами буферного газу пов'язана з характерною для цього атома високою ефективністю гасіння коливально збуджених молекул.

Зазначимо, що, крім розглянутих проблем одержання фулерену, в полі зору науковців перебуває питання про механізм його утворення. Вважається, що такого роду дослідження були започатковані Дж. Гізом (США) у 1991 р. Суть моделі Гіза, після доповнення її ідеями інших дослідників, може бути подана схемою, яка одержала назву «шлях фулерену». Вузловим моментом є утворення фулерену C_{20} , який є термодинамічно стійким.

Вважається, що C_{20} утворюється за схемою $C_{10} + C_{10}^* \rightarrow C_{20}$ (за $T < 2\,300\text{ K}$), де C_{10}^* – метастабільний Ф. Після утворення C_{20} ріст фулерену здійснюється за рахунок приєднання C_{10} , а після C_{30-40} – за рахунок приєднання C_2 .

На рисунку 4.9 це схематично показано. Хоча це не кінцевий варіант «шляху фулерену».

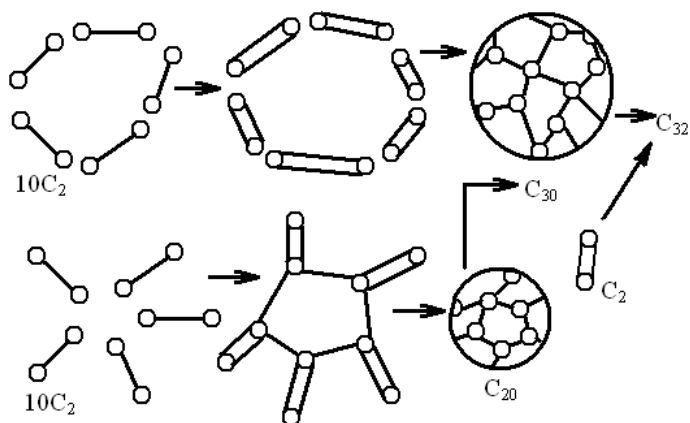


Рисунок 4.9 – Можливий «шлях фулерену»

Найбільш зручний і значно поширений метод екстракції фулеренів із продуктів термічного розкладання графіту (фулереновмістної сажі), а також подальшої сепарації й очищення фулеренів ґрунтується на використанні розчинників і сорбентів. Цей метод передбачає кілька стадій. На першій стадії фулереновмістну сажу обробляють за допомогою неполярного розчинника, за який використовують бензол, толуол та інші речовини. При цьому фулерени, що мають значну розчинність у зазначених розчинниках, відокремлюються від нерозчинної фракції, вміст якої у фулереновмістній фазі становить звичайно 70–80 %. Випаровування одержаного таким чином розчину фулеренів приводить до утворення чорного полікристалічного порошку, що є сумішшю фулеренів різного сорту.

Мас-спектр подібного продукту показує, що екстракт фулеренів на 80–90 % складається із C_{60} і на 10–15 % – із C_{70} . Сепарація фулеренів, що входять до складу екстракту, базується на принципі рідинної хроматографії. Екстракт

фулеренів, розчинений в одному з розчинників, пропускається через сорбент (алюміній, активоване вугілля), з якого фулерени потім екстрагуються чистим розчинником.

Якщо для одержання чистого C_{60} можна обмежитися використанням електродугового розрядника, то одержання вищих фулеренів вимагає наступної досить складної процедури екстракції. Цей спосіб дозволяє не лише відокремити C_{60} від C_{70} , а й нагромадити більші за масою фулерени, що рідко трапляються C_{76} , C_{84} , C_{90} і C_{94} . Ці процеси йдуть паралельно одержанню фулерену C_{60} , відділення якого дозволяє збагатити суміш вищими фулеренами. Відзначимо, що масова частка вищих фулеренів C_{76} , C_{84} , C_{90} і C_{94} у вихідному вуглецевому конденсаті, що використовується для одержання фулеренів C_{60} і C_{70} , не перевищує 3–4 %. Цей метод дозволяє вимити із цього конденсату фулерени C_{60} і C_{70} й одержати таким способом екстракт, що містить вищі фулерени.

Продуктивність кращих хроматографічних установок не перевищує декількох міліграмів за годину, що явно недостатньо для забезпечення потреб дослідників. Вартість вищих фулеренів, (C_{76} , C_{84}) на світовому ринку становить тисячі доларів за грам, що робить їх важкодоступними для наукових лабораторій. У зв'язку з цим відбувається інтенсивний пошук нових, більш дешевих методів одержання вищих фулеренів.

Також цікавими є кінетика і механізм утворення фулеренів у дуговому розряді (рис. 4.10) за присутності водню і кисню. Передбачається, що в каналі дуги водень і вуглець перебувають в атомарному стані. У міру віддалення від каналу за зниження температури газу спочатку відбувається утворення малих (до 10 атомів) чисто вуглецевих комплексів. Вуглецеві комплекси, що надалі ростуть, служать ядрами частинок сажі.

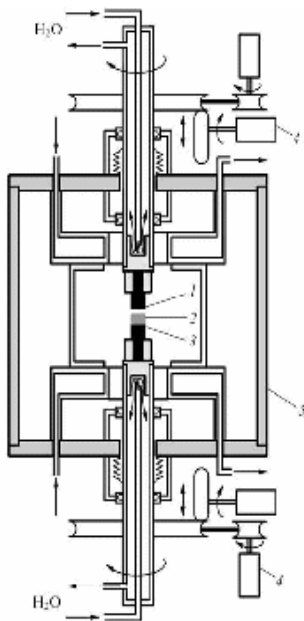


Рисунок 4.10 – Схема електродугової установки для синтезу фулеренів:

- 1 – графітовий анод;
- 2 – катодний осад;
- 3 – графітовий катод;
- 4 – пристрій для переміщення анода і катода;
- 5 – камера

Підвищення виходу фулеренів можливе в системах із подачею дрібнодисперсного вуглецю при регулюванні параметрами дугового розряду. Найбільших успіхів у цій галузі досягла фірма Міцубісі, якій вдалося налагодити промисловий випуск фулеренів методом спалювання вуглеводнів у плазмі. Вартість таких фулеренів становить близько 5 \$/грам (2005 рік), що ніяк не вплинуло на вартість електродугових фулеренів.

На рисунку 4.11 схематично показано пристрій установки з дуговим плазмотроном, що живиться постійним струмом. Плазма в цій установці генерується в дуговому розряді між катодом 1 із вольфраму та кільцевим водоохолоджувальним анодом 2 із міді, що струмінь плазми утворюється за рахунок подання в плазмотрон інертного газу через отвори 3 в катоді і 4, 5 – в аноді. Живлення дуги здійснюється від потужного джерела постійного струму 7, а конденсація з плазмового струменя вуглецевих наночастинок відбувається у

водоохолоджуваній камері 8, в якій розміщений змінний збірник 9. Дрібнодисперсна газопилова суміш ацетиленової сажі з інертним газом утворюється в камері 10. Ця суміш інjektується в зону дуги через отвір 6; для цього також можуть використовуватися отвори 3, 4, 5.

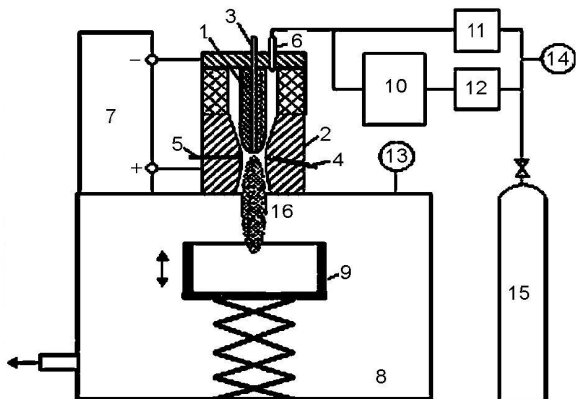


Рисунок 4.11 – Схема установки для одержання фулеренів дуговим плазмотроном

Необхідно зазначити, що високу вартість фулеренів визначає не лише їх низький вихід при спалюванні графіту, а й складність виділення, очищення й розділення фулеренів різних мас із вуглецевої сажі. Звичайний підхід полягає в такому: сажу, одержану під час спалювання графіту, змішують із толуолом або іншим органічним розчинником (здатним ефективно розчиняти фулерени), потім суміш фільтрують чи відділяють на центрифугі, а розчин, який залишився, випаровують. Після видалення розчинника залишається темний дрібнокристалічний осад - суміш фулеренів (фулерит).

До складу фулериту входять різні кристалічні утворення: дрібні кристали з молекул C_{60} і C_{70} і невелика кількість вищих фулеренів (до 3 %).

Розділяють суміші фулеренів на індивідуальні молекулярні фракції за допомогою рідинної хроматографії на колонках і рідинної хроматографії високого тиску (РХВТ). Остання використовується в основному для аналізу чистоти виділених фулеренів, оскільки аналітична чутливість методу РХВТ дуже висока (до 0,01 %). Нарешті, останній етап – видалення залишків розчинника з твердого зразка фулерену. Він здійснюється шляхом витримування зразка за температури 150–250 °С в умовах динамічного вакууму (близько 0,1 тора).

4.3 Природні фулерени

Перше повідомлення про виявлення природних земних фулеренів було зроблено у 1992 році. Вони були виявлені у так званих шунгітових породах (шунгітах), що залягають біля селища Шуньга в Карелії. Поклади шунгіту були знайдені в найдавніших шарах земної кори. За словами вчених, ці поклади сформувалися в той час, коли на нашій планеті не існувало жодних живих організмів. Як же тоді утворився шунгіт? У пошуках відповідей на це запитання виникло кілька гіпотез. За однією з них шунгіт – це осколок гігантського метеорита, можливо, частини зруйнованої давньої планети, на якій могли існувати кисневі форми життя.

Крім теорії про космічне походження шунгіту, є й інші, більш «земні». За однією з них, шунгіт – це порода вулканічного походження. Інша теорія, до якої більш схиляються вчені, засвідчує утворення шунгіту з органічних донних осадів. Ці осади ущільнювалися, припадаючи новими нашаруваннями, занурювалися в надра землі, де під впливом високої температури та тиску перетворилися з часом на шунгітову породу. Можливо, справжнє походження шунгіту все ще чекає на своє відкриття, в той час як триває дослідження дивовижних властивостей цієї породи.

Шунгіт – це природний композит із таким мінеральним складом: 70 % вуглецю; 30 % золи, з якої: 40–50 % – оксид силіцію, 12–25 % – оксид алюмінію, інша частина мінеральної золи містить оксиди понад 20 макро- і мікроелементів: феруму, магнію, купруму, сульфуру, калію, натрію, кальцію, ніколу, молібдену, вольфраму та інших. Шунгіт є природним фільтром, здатним затримувати на своїй поверхні понад 94 % різних шкідливих домішок із води.

Шунгітову воду п'ють, застосовують при готуванні їжі, використовують у косметичних цілях, роблять інгаляції, компреси та ванни. Нею корисно поливати квіти і давати тваринам, її лікувальні властивості допомагають зняти похмільний синдром. Для профілактики корисно щодня випивати 3 склянки води, настояної на мінералі.

4.4 Похідні фулеренів

4.4.1 Фулерити

Фулерити – молекулярні кристали, продукти об'ємної полімеризації сферичних вуглецевих молекул фулеренів C_{60} і C_{70} за тиску понад 90 тисяч атмосфер і температури більшої ніж $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Отриманий матеріал повністю зберігає жорстку структуру фулеренів, які під час полімеризації з'єднуються між собою міцними алмазоподібними зв'язками (рис. 4.12). Це призводить до появи просторових каркасів, що мають аномально високу жорсткість і твердість. Уперше твердий фулерит спостерігали В. Кретчмер і Д. Хаффман у травні 1990 року в одній із лабораторій Інституту ядерної фізики у м. Гейдельберг (Німеччина). Фулерит є також алотропною формою чистого вуглецю, що принципово відрізняється як від алмазу, так і від графіту. Є відомості щодо можливості утворення фулеритів у природних умовах (фулерити додано до класифікації мінералів, до класу самородних елементів групи вуглецю). Фулерит має високий ступінь

кристалічного порядку молекули C_{60} , за кімнатної температури конденсується в структуру зі щільним пакуванням, де кожна молекула має 12 найближчих сусідів.

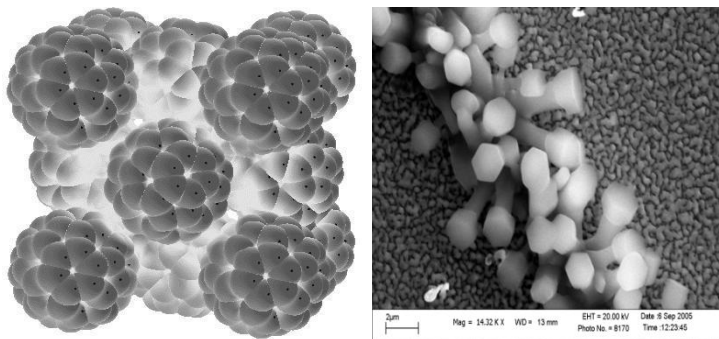


Рисунок 4.12 – Структура фулериту

Відомі дві щільно упаковані структури – гранецентрована кубічна (ГЦК) і гексагональна ґратка. У кристалічному фулериті молекули фулеренів утворюють ГЦК-ґратку. Оскільки 60-атомна молекула має діаметр 0,71 нм, розміри елементарної комірки ГЦК-ґратки значні: кожна сторона куба дорівнює 1,42 нм, а відстань між найближчими сусідами становить близько 1 нм. У кристалах, що складаються з атомів і мають ГЦК-ґратку, сторона куба зазвичай не перевищує 0,4 нм, а відстань між найближчими сусідами – 0,3 нм.

Згідно з даними В. Кретчмера та ін. фулерит C_{60} за кімнатної температури має ГЦК- або ГЦП-ґратку з параметрами $a = 1,417$ нм та $a = 0,990$ і $c = 1,675$ нм. Деякі автори, зокрема Ю. Созін і М. Кацай (ІНТМ НАНУ, м. Київ), поставили під сумнів результат В. Кретчмера та ін. і можливість існування ГЦП-фази в C_{60} . Основним запереченням було те, що на рентгенограмах відсутня сильної інтенсивності лінія (101) ГЦП і практично не

фіксувалася лінія (100). У зв'язку з цим деякі автори спробували розшифрувати дифракційну картину від фулериту (рис. 4.13) у рамках кубічної сингонії (ГЦК-гратка із $a_{\text{сер}} = 1,419$ нм).

Із цього приводу можна зробити такі зауваження.

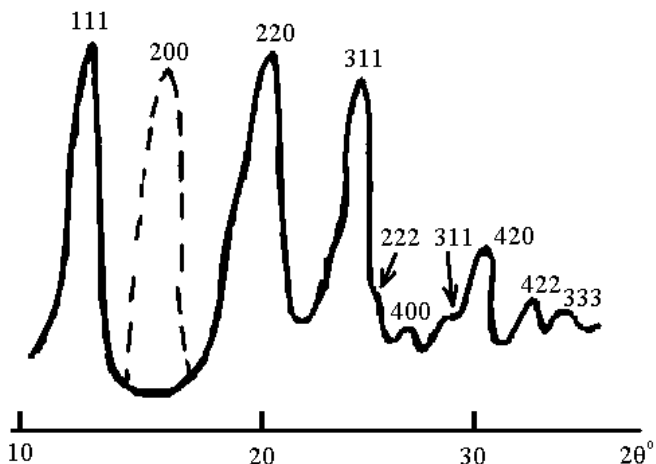


Рисунок 4.13 – Дифракційна картина від фулериту C_{60}

Як і у випадку інтерпретації у рамках гексагональної сингонії привертає увагу повна відсутність лінії (200) і практична відсутність ліній (222) і (311), а також відносно великі значення параметра ґратки $a_{400} = 1,440$ і $a_{420} = 1,435$ нм стосовно до $a_{\text{сер}}$. Але подальші дослідження засвідчили, що лінія (200) проявляється в експериментах, в яких C_{60} перебував під тиском. Це дозволило противникам існування ГЦП-фази заявити, що ГЦК-фаза C_{60} за кімнатної температури недосконала, що і спричинює зникнення лінії (200), зменшення інтенсивності інших ліній і відхилення двох міжплощинних відстаней d_{400} , d_{420} від рівноважного значення. На наш погляд, ці аргументи досить переконливі.

Подальші дослідження кристалічної структури показали, що за зниження температури до $T = 260$ К відбувається структурний фазовий перехід до простої кубічної (ПК) ґратки з $a = 1,410$ нм (рис. 4.14). Цей перехід спостерігається як у масивному фулериті, так і тонких плівках товщиною 3–30 нм. Плівкові зразки одержували методом конденсації у вакуумі 10^{-3} Па під час випарування із кварцевого тигля монокристаликів C_{60} (маса одного такого кристалика $\sim 10^{-3}$ г) за $T_{\text{п}} = 290\text{--}400$ К. Із рисунка 4.14 випливає, що результати для тонких плівок майже повністю відповідають аналогічним для масивних полікристалічних зразків і дуже мало відрізняються від даних для масивних монокристаликів C_{60} .

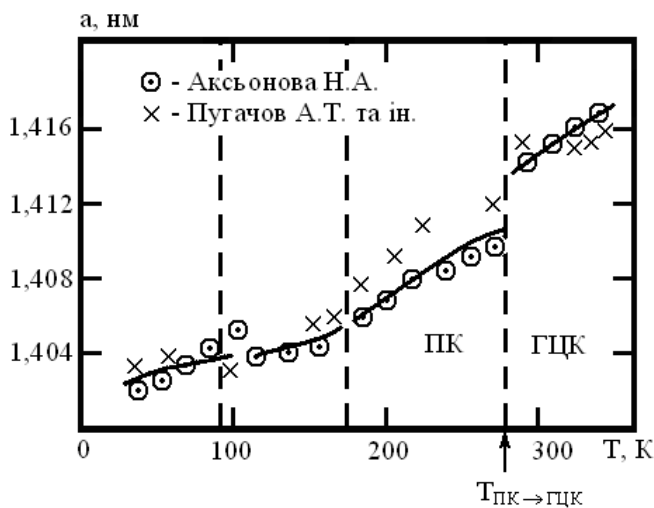


Рисунок 4.14 – Температурна залежність параметрів ГЦК і ПК ґраток фулериту C_{60} :
 О – масивні зразки; х – тонкі плівки

Фазовий перехід за $T = 260$ К має структурний характер, за якого відбувається зміна обертання молекул C_{60} у вузлах

гратки: в ГЦК-фазі це – орієнтаційно-розупорядковане обертання, а в ПК-фазі – упорядковане. Унаслідок упорядкування молекул виникає два енергетичних стани, що відрізняються взаємною орієнтацією сусідніх молекул (пентагонні (Р) та гексагонні (Н) орієнтації). Такі особливості орієнтаційного упорядкування C_{60} призводять до переходу в склоподібний стан за $T_0 \cong 155$ К (початок переходу) і $T_g = 95$ К (кінець скління). В інтервалі 260–155 К концентрація Р і Н конфігурацій приблизно однакова.

Але за подальшого зниження температури концентрація гексагонів зменшується і за $T_g = 95$ К вони практично зникають (за $T \leq 95$ К співвідношення Р- і Н-конфігурацій становить 80:20). Таким чином, формується фаза скла, в якому обертання молекул заморожені в енергетично більш вигідних пентагонних конфігураціях. Структурні аномалії проявляються на температурній залежності термічного коефіцієнта лінійного розширення α (рис. 4.15), теплоємності, мікротвердості та ін. характеристик.

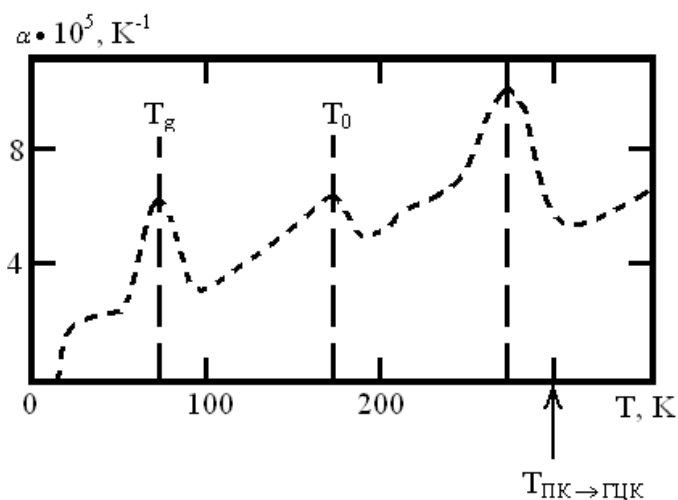


Рисунок 4.15 – Залежність α від температури для фулериту C_{60}

Із точки зору електричних властивостей вони самі різноманітні. Наприклад, фулерит – діелектрик із $\Delta\varepsilon = 2$ eВ (тобто слабкий н/п), але фулериди на основі ендофулеренів – н/п, метали або надпровідники (якщо ендофулерен утворився на основі C_{60} і лужного металу, наприклад, Me_3C_{60} , де Me – K, Rb, Cs) із $T_C = 1,9\text{--}40$ К. Це перші органічні напівпровідники, які за рядом надпровідних характеристик нагадують високотемпературні надпровідники типу YBaCuO. Плівка Cu_nC_{60} має $T_C > 77$ К (1994 р.)

Отже, відзначимо також, що Ф – термічно стабільні в інертному середовищі до 1 700 К, при окисненні одна молекула C_{60} може приєднати до 12 атомів кисню. Атоми в C_{60} зв'язані між собою ковалентним зв'язком sp^2 за допомогою валентних електронів (стан електронів такий самий як і їх стан у графіті). Молекули C_{60} взаємодіють між собою силами Ван-дер-Ваальса.

Методом ЯМР доведено, що молекули C_{60} , займаючи певні місця в гранецентричних ґратках, за кімнатної температури постійно обертаються навколо положення рівноваги з частотою 10^{12} , s^{-1} . Таке обертання є значною перешкодою, якщо потрібно визначити положення атомів карбону в самій молекулі C_{60} . Але в міру зниження температури обертання молекул сповільнюється і за дуже низької температури повністю припиняється.

Твердість фулеритів порівняна з твердістю алмазу, а модуль всебічного стиску фулеритів доходить до 1 300 ГПа, істотно перевищуючи цю характеристику алмазу (445 ГПа). Одночасно було виявлено, що швидкість подовжніх акустичних хвиль у фулеритів надзвичайно висока: 19,5–22,3 км/с за відносно невеликої швидкості поперечних хвиль – 7–8,5 км/с (ці значення зазвичай розрізняються не більше ніж удвічі). Кристал фулериту має густину $(1,7\text{--}2) \cdot 10^3$ кг/м³, що значно менше від густини графіту $(2,3 \cdot 10^3$ кг/м³) і тим більше алмазу $(3,5 \cdot 10^3$ кг/м³).

Фулерит не відрізняється високою хімічною активністю. Молекула C_{60} зберігає стабільність в інертній атмосфері аргону до температур близько 1200 К. Однак за наявності кисню вже за 500 К спостерігається значне окиснення з утворенням CO і CO_2 . Фулерити достатньо легко розчиняються в неполярних розчинниках. Твердий фулерит є напівпровідником із шириною забороненої зони 1,5 еВ.

Властивості фулеритових плівок. Фулерити привертають усе більшу увагу як новий клас молекулярних матеріалів, що можуть стати компонентами нанорозмірних приладів. Структура та властивості фулеритових плівок, які отримують за різних технологічних умов можуть істотно відрізнятись. Численні дослідження свідчать про наявність сильної кореляції між кристалічною структурою фулеритових плівок C_{60} та їх оптичними й електричними властивостями.

Властивості фулеритових плівок можуть змінюватися залежно від методу їх отримання. Методом імпульсної лазерної мас-спектрометрії були досліджені властивості фулеритових порошоків і плівок, нанесених різними способами. Досліджували три типи зразків: вихідний порошок фулериту чистотою 99,92 %, фулеритові плівки, нанесені методом термічного осадження (ТО-плівки) і фулеритові плівки, нанесені за допомогою надзвукового молекулярного пучка інертних газів, збагачених молекулами C_{60} (НМП-плівки). Результати засвідчили, що в мас-спектрах плівок, нанесених на алюмінієву фольгу термічним осадженням і методом надзвукового молекулярного пучка, під час десорбції лазерним випромінюванням незалежно від довжини хвилі ($\lambda = 259$ і 518 нм) спостерігається невелика зміна розподілу масових піків в області димарів C_{120} порівняно з вихідним порошком фулерену. Для фулеритових плівок, нанесених на кремнієву підкладку методом НМП, під дією лазерного випромінювання з довжиною хвилі $\lambda = 259$ нм також

спостерігається невелика зміна розподілу масових піків в області димарів C_{120} . Для $\lambda = 518$ нм розподіл масових піків в області димарів зсувається помітно в бік менших мас так, що максимум інтенсивності припадає на масове число 102 ат. од.

Застосування фулеритових плівок. Відомо, що тонкі плівки C_{60} з товщиною від 10 до 100 нм можуть сприяти адгезії між тонкою плівкою Au, нанесеній на слюду, осажену з розчину еластомеру полідиметилсилаксану (ПДМС). Така молекулярна адгезія покращує видалення золотої плівки зі слюди та забезпечує новий підхід, що виключає використання звичайних клейових шарів. Шар фулериту може бути використаний для видалення органічних моношарів і тонких плівок, а також двовимірних полімерів, які попередньо сформовані на поверхні золота і мають товщину моношару. Використання цього молекулярного шару забезпечує новий шлях для передачі полімерних плівок із металевих підкладок до інших поверхонь. Для того щоб перевірити можливість використання адгезивних властивостей фулеритів як засіб для передачі органічного матеріалу, були введені тестові шари тонких плівок порфірину аж до рівня моношару між золотом і фулеритовим шаром, як показано на рис. 4.16 а. Процес передачі було реалізовано з (неполімеризованих) шарів порфірину товщиною від 0,5 до 5 і 15 нм накладенням фулериту. Цей процес схематично показано на рис. 4.16, де шар порфірин/ C_{60} /ПДМС (полідиметилсилоксан) формується на поверхні золота.

Загальна мета їх підходу полягає в тому, щоб відшарувати органічний шар (тонку плівку порфірину) від плівки золота. Плівки фулериту з товщиною від 5 до 100 нм наносилися за допомогою сублимації на золото з використанням швидкості осадження 1 нм/хв. Зразки були згодом вилучені з надвисокого вакууму й опорний шар (ПДМС) з товщиною ≈ 1 мкм осаджували із розчину на зразки. Механічне відшарування ПДМС-шару видаляє

золото зі слюди, як показано на рис. 4.16 б, зазначаючи, що адгезійні властивості виникають з фулеритового шару.

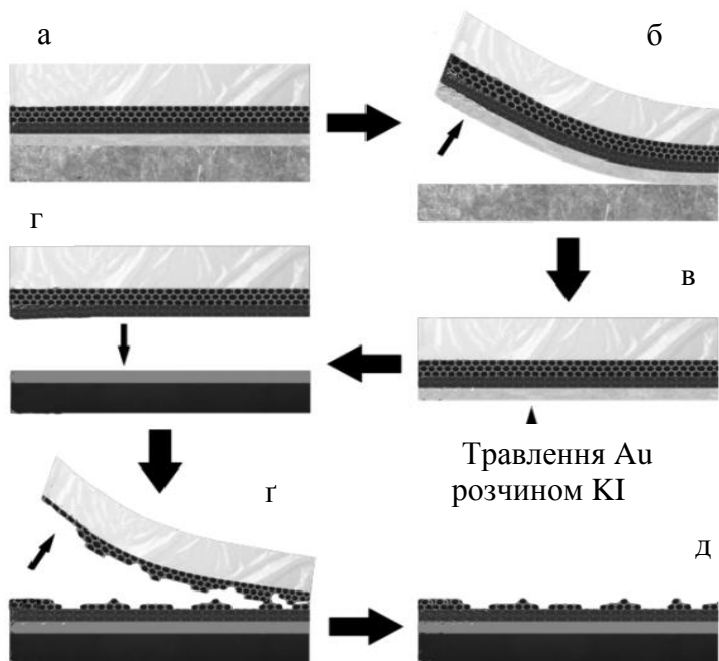


Рисунок 4.16 – Схематичне зображення процесу перенесення порфірину, використовуючи C_{60} як адгезійний та захисний шар

Золото може бути згодом витравлене з використанням водного розчину йодиду калію (рис. 4.17 в). Фулеритовий шар потім механічно переносять на поверхню SiO_2 (рис. 4.16 г) товщиною 90 нм. За рахунок делікатного пілінгу в процесі штампування фулеритів на підкладку шар ПДМС відшаровується (рис. 4.16 г). Було встановлено, що фулерит C_{60} показує несподіване механічне зчеплення, яке є досить сильним, щоб сприяти видаленню металевої плівки від підкладки слюди. Крім того, цю технологію

можна буде використовувати для видалення молекулярних тонких плівок із металевої підкладки за допомогою процесу механічного видалення з подальшим травленням, а також переносити їх на поверхні діелектрика.

4.4.2 Фулериди

Фулерени хімічно-нейтральні, і можуть лише вступати в реакції приєднання. В середину молекули C_{60} можуть поміститися деякі атоми металів (La, Gd, Be, Ca) та інертних газів (He, Ne, Ar, Kr, Xe), такі молекули називаються ендофулеренами (ендоендральне з'єднання, ендоеендрал) –це фулерен, що вміщує один або кілька атомів або молекул. Синтезовані ендофулерени мають сегнетоелектричні, парамагнітні та діамагнітні властивості, завдяки чому вони застосовуються в електроніці. Поєднання фулеренів із металами називається **фулеридом** (позначаються $M@C_{60}$) або інтеркальованим фулереном; у більш широкому розумінні – це солі (комплекси з перенесенням заряду), аніонами в яких є фулерени (рис. 4.17).

Завдяки порівняно великим розмірам молекул фулеренів у їх твердих фазах утворюються порівняно великі міжмолекулярні порожнини. Так, в фулериті C_{60} присутня одна октаедрична і дві менших тетраедричних порожнини на кожен молекулу. Ці порожнини можуть бути заповнені невеликими молекулами або, що набагато більш цікаво, атомами металів. Оскільки міжмолекулярні зв'язки у фулерені досить слабкі, можуть бути досягнуті досить високі ступені інтеркаляції, за яких початкова гратка фулериту C_{60} розсувається під дією впроваджених атомів.

У 1991 р. було встановлено, що легування твердого фуле риту C_{60} невеликою кількістю лужного металу призводить до утворення матеріалу з металічною

провідністю, який за низьких температур переходить у надпровідник.

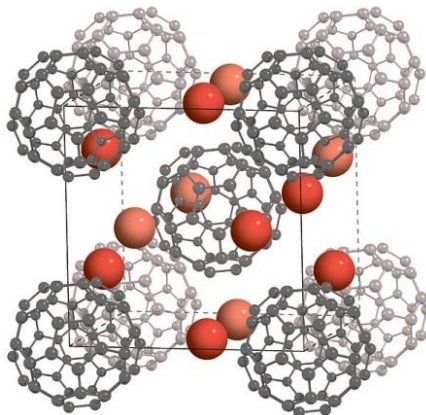


Рисунок 4.17 – Структура фулериду

Відомі фулериди таких металів – натрію, калію, цезію, магнію, кальцію, стронцію, барію, ітербію, самарію, європію та ін. Одержання фулеридів може ґрунтуватися на безпосередній взаємодії фулериту (або розчинів фулеренів) з лужними металами, часто – під тиском, при електрохімічному впровадженні атомів металу у фулерит, співсадженні парів металу та фулериту із газової фази і т.д.

Потім, для одержання рівноважних фаз, можуть бути застосовані різні режими температурного оброблення (відпалювання).

4.4.3 Гіперфулерени

Гіперфулерени – високосиметричні фулерени C_{240} , C_{540} , C_{960} , які містять всередині більш дрібні фулерени C_{60} , C_{70} , та інші (рис. 4.18). Такі сполуки називають «цибулиною», а також «екзофулереном». 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.

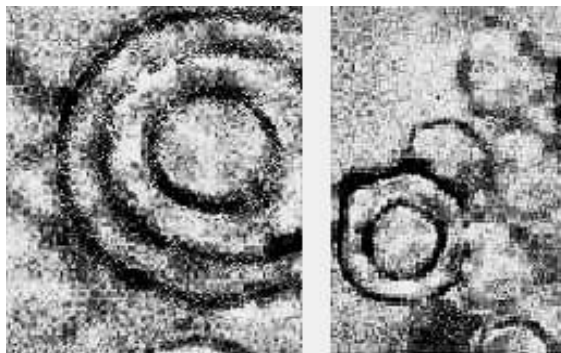


Рисунок 4.18 – Мікрофотографія гіперфулерену

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 $C_{60}H_2$, що містить 0,28–6,25 мас. % H_2 . Гідрофулерени – це коричневий порошок із ГЦК- граткою, збільшення кількості водню приводить до формування ОЦК-гратки.

4.5 Властивості та застосування фулеренів та їх похідних

Вуглецеві наноструктури через свої розміри фактично є перехідним містком між окремими молекулами й кристалами. Зараз у літературі активно обговорюється можливість застосування різних вуглецевих наноструктур в електроніці (ансамблі квантових точок, одноелектронні транзистори, комірки пам'яті на один електрон, найменші

провідники струму, квантові нитки й ін.), під час створення квантових комп'ютерів, у спектроскопії та енергетиці, під час конструювання різних композиційних матеріалів. Перспективні галузі застосування фулеренів і проблеми, пов'язані з цим, подані в таблиці 5.1.

Провідність і надпровідність. Молекулярний кристал фулериту є напівпровідником із забороненою зоною близько 1,5 еВ, і його властивості багато в чому аналогічні властивостям інших напівпровідників. Тому низка досліджень була пов'язана з питанням використання фулериту як нового матеріалу (діод, транзистор, фотоелемент і т. п.) Тут його перевагою порівняно із традиційним кремнієм є малий час фотовідгуку (одиниці нс). Однак істотним недоліком виявився вплив кисню на провідність плівок фулериту і виникла необхідність у захисних покриттях.

У цьому випадку більш перспективно використати молекулу фулерену як самостійний нанорозмірний пристрій й, зокрема, підсилювальний елемент.

На початку 1991 року було встановлено, що легування твердого C_{60} невеликою кількістю лужного металу приводить до утворення матеріалу з металічною провідністю, що за низьких температур переходить у надпровідник. Легування C_{60} проводять шляхом оброблення кристалів парами металу за температури кілька сотень градусів Цельсія.

При цьому утвориться структура типу X_3C_{60} (X – атом лужного металу). Першим інтеркальованим металом виявився калій. Перехід сполуки K_3C_{60} у надпровідний стан відбувається за 19 К. Незабаром установили, що надпровідність мали багато фулеридів, легованих атомами лужних металів у співвідношенні або X_3C_{60} , або XY_2C_{60} (X, Y – атоми лужних металів). Рекордсменом серед високотемпературних надпровідників зазначених типів виявився $RbCs_2C_{60}$.

Таблиця 5.1– Перспективні галузі застосування фулеренів

Основні напрями і галузі застосування	Матеріали та пристрої на основі фулеренів
Одержання нових конструкційних матеріалів з унікальними властивостями	Конструкційні сплави високої міцності на основі модифікації фулеренами. Ткані матеріали спеціального призначення (стрічки, полотна, вітрила, надміцні нитки) на основі полімерних молекул, модифікованих фулеренами. Різноманітні радіозахисні матеріали на основі графіту, модифікованого фулеренами.
Функціональні покриття і захисні технології	Надтверді покриття для інструменту. Антифрикційні покриття. Зміцнення і стабілізація лакофарбових матеріалів
Масло-охолоджувальні матеріали	Підвищення ефективності мастило-охолоджувальних засобів у металообробленні. Ефективні домішки до масла.
Полімери та гуми	Виробництво поліетилену з підвищеним терміном експлуатації та зберігання. Виробництво поліетилену трубних марок із підвищеною міцністю та еластичністю. Виробництво шин підвищеної якості
Мікроелектроніка	Алмазоподібні плівки. Матеріали мікросенсорів. Субмікронні резистори. Запам'ятовувальні середовища з надвисокою щільністю

Особливо важливим є те, що фулериди є ізотропними надпровідниками, що набагато спрощує й розширює можливості практичного використання явища надпровідності в цих матеріалах.

Адсорбційні властивості. Фулерити мають високу адсорбційну здатність, і як сорбенти, за ефективністю, набагато перевищують широко використовуваний сорбент активоване вугілля. Гарні адсорбційні властивості дають можливість створювати на основі фулеритів ефективні фільтри різного призначення, а також відкривають нові перспективи широкого використання екологічно чистого джерела водню, тому що на основі фулеритів можливе створення високоємних гідрогенакумувальних матриць. Відповідно до теоретичних розрахунків після гідрування всіх подвійних зв'язків фулерид $C_{60}H_{60}$ міг би містити до 7,7 мас. % водню, що вивільняється легко за певних умов. Одержані практично вже зараз гідриди фулеренів $C_{60}H_{36}$ містять до 6 мас. % водню.

Оптичні властивості. Фулерити, фулериди мають фотопровідність. Обнадійливих результатів досягнуто під час використання фулереновмісних матеріалів в органічних фотоелектричних перетворювачах. Сонячні батареї на основі двошарових структур фталоціаніну купруму (ФсCu)/ C_{60} показали високу ефективність перетворення (~ 3,6 %). У зазначеній структурі фулерен C_{60} виконує дві функції акцептора електронів, а також служить для транспорту носіїв струму. Експериментально показана можливість застосування цього матеріалу на довжині хвилі 532 нм. Малий час відгуку дає шанс використати фулерени як обмежувачі лазерного випромінювання й модулятори добротності. Однак через ряд причин фулеренам важко конкурувати тут з традиційними матеріалами. Висока вартість, складності з диспергуванням фулеренів, здатність швидко окиснюватися на повітрі, зовсім не рекордні коефіцієнти нелінійної сприйнятливості, високий поріг обмеження

оптичного випромінювання (не придатний для захисту очей) створюють серйозні труднощі в боротьбі з конкуруючими матеріалами. Нелінійні оптичні властивості фулеритів дозволяють використати їх під час створення, наприклад, оптичних цифрових процесорів, пристроїв захисту оптичних сенсорів й інших перетворювачів від інтенсивного випромінювання. Продемонстровано можливість використання розчинів фулеренів у фоторезисторах електронно-променевої літографії високої розрізняювальної здатності (до 20 нм).

Механічні й трибологічні властивості. Молекули фулеренів мають високу механічну міцність. Теоретичне оцінювання модуля об'ємного стиску B для окремої молекули фулерену C_{60} дають величини 720 – 900 ГПа. У кристала алмаза $B \sim 450$ ГПа, тобто він у два рази більш легко стискається, ніж окремі молекули фулерену C_{60} . Однак унаслідок слабких ван-дер-ваальсівських міжмолекулярних зв'язків у кристалі фулериту C_{60} , що має за звичайних умов ГЦК-ґратку (рис. 4.19), модуль U в ньому становить лише 18 ГПа, тобто в 50 разів менше, ніж в окремої молекули.

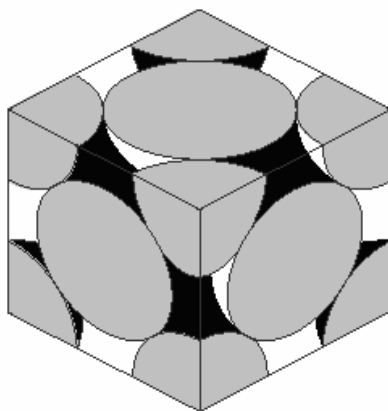


Рисунок 4.19 – Елементарна комірка ГЦК-ґратки фулериту

Важливою властивістю кристалічного фулериту є можливість його структурної перебудови за підвищених температур і тисків зі зменшенням міжмолекулярної відстані й утворенням при цьому міцних ковалентних зв'язків між атомами вуглецю сусідніх молекул. Такий модифікований фулерит має високу твердість до скручуваної деформації, що навіть перевищує відповідне значення для алмаза.

Ще одним напрямком досліджень є можливість одержання з фулеренів штучних алмазів. При цьому потрібні істотно більш низькі температури й тиски, ніж під час одержання штучних алмазів із полікристалічного графіту. Фулерени, в основному C_{60} , відкривають більші перспективи створення високоефективних мастильних матеріалів, як у вигляді твердих плівкових покриттів, так й у вигляді різних розчинних композицій. Цьому ідеально сприяють сферична форма молекул C_{60} , а також їх висока міцність на стиск і слабкі міжмолекулярні зв'язки в кристалі.

Такі властивості фулерену C_{60} дають усі підстави говорити про нього як про молекулярний підшипник. Уже досягнуто покращення на порядок і більше трибологічних характеристик фулереновмісних змащень порівняно з кращими з раніше розроблених традиційних змащень.

Застосування фулеренів та їх похідних у медицині. Величезні можливості й перспективи має застосування фулеренів та їхніх похідних у медицині для діагностичних і лікувальних цілей. Ендофулерени, що містять усередині молекули атоми радіоактивних елементів, використовуються в діагностиці як радіоактивні маркери. Аналогічно усередині фулеренових молекул можуть бути розміщені атоми різних рентгено- і магнітоконтрастних речовин, які вводяться в організм під час рентгенівських досліджень або магніторезонансної томографії. Оболонки з атомів вуглецю навколо цих матеріалів виключають можливість їх безпосередньої взаємодії з біохімічними субстанціями

людського організму, що має місце під час використання традиційних речовин і досить часто викликає шкідливі побічні ефекти.

Унаслідок здатності проникнення крізь клітинні мембрани багато водорозчинних похідних фулеренів мають біологічну активність. Це відкриває широкі можливості створення на їх основі нових ефективних лікарських препаратів. Насьогодні широко досліджують можливості застосування фулереновмісних сполук і матеріалів у медицині, що безсумнівно, уже в недалекому майбутньому буде значним досягненням.

Таким чином, фулерени C_{60} виявляють унікальні фізико-хімічні властивості, які відкривають можливості їх медичного застосування. Хоча C_{60} та його похідні, як правило, не виявляють гострої та хронічної токсичності, накопичення їх в організмі є негативним чинником.

Розділ 5 НАНОТРУБКИ: ВЛАСТИВОСТІ І ЗАСТОСУВАННЯ

5.1 Загальна характеристика вуглецевих нанотрубок

У 1991 році відбулося не лише відкриття Крото, Саллі та Керлом фулеренів, а й відкриття Кретчменом ще більш складного вуглецевого каркасного об'єкта циліндричної форми під назвою вуглецева нанотрубка (ВНТ). Зазначимо, що це чисто експериментальне відкриття, оскільки теоретики його не передбачали. Візуально структуру ВНТ можна подати так. Беремо графітову сітку і склеюємо її в циліндр (рис. 5.1).

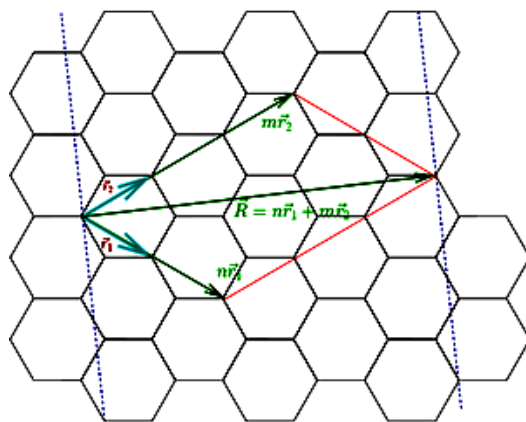


Рисунок 5.1 – Згортання графітової сітки в одностінну вуглецеву нанотрубку

На кінцях закритої одностінної ВНТ (ОВНТ), крім шестикутних елементів, типових для графіту, є також і п'ятикутні. ВНТ можуть бути порожнинними або заповненими ланцюжками ендофулеренів. ВНТ – це унікальний елемент електроніки майбутнього. Залежно від геометрії ВНТ (це називається «хіральністю») електричні

властивості можуть змінюватися в 10^5 разів (від n/p до металу).

Існують три форми НТ (рис. 5.2): ахіральні типу «крісло» (дві сторони кожного шестикутника орієнтовані перпендикулярно до осі НТ), ахіральні типу «zigzag» (дві сторони кожного шестикутника орієнтовані паралельно осі НТ) і хіральні або спіралеподібні (кожна пара сторін шестикутників розміщена до осі НТ під кутом, відмінним від 0 й 90°).

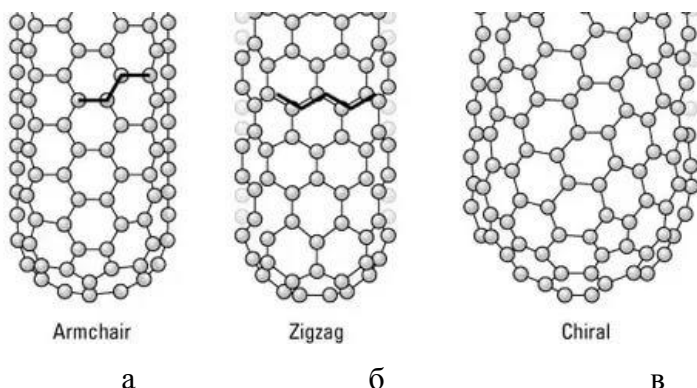


Рисунок 5.2 – Вуглецева НТ типу «крісло» (а), типу «zigzag» (б), хіральна (в).

Ідеальна нанотрубка, природно, не утворює швів при згортанні й закінчується півсферами фулерену які, крім шестикутників включають п'ять п'ятикутників.

Хіральність нанотрубок позначається числами (m, n) , що зазначають координати шестикутника, якими при згортанні площини графіту повинен збігтися із шестикутником, який перебуває на початку координат. Деякі з таких шестикутників позначені на рисунку 5.1. Інший спосіб позначення хіральності пов'язаний із позначенням кута згортання. Індекси хіральності

одностінної нанотрубки однозначно визначають за її діаметром D :

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

де $d_0 = 0,142$ нм – відстань між сусідніми атомами вуглецю в графітовій площині. Зв'язок між індексами хіральності й кутом згортання такий:

$$\sin \alpha = \frac{3m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + mn}}.$$

Одностінні нанотрубки (ОНТ) – це замкнені сітки, побудовані з квазі- sp^2 -гібридизованих вуглецевих атомів. Сітки складаються з гексагональних комірок на бічній поверхні циліндра й пентагональних і гексагональних комірок на торцевих півсферах. Діаметр одностінних НТ становить 0,7–5,0 нм, а довжина 1–500 мкм. Вуглецеві одностінні НТ характеризуються відносно вузьким розподілом за діаметром, що контрастує з активованим вугіллям, у якого розміри макро-, мезо- і мікропор розрізняються сотнями разів. Одностінні нанотрубки типів «крісло» і «зигзаг» мають різні фізичні властивості. У нанотрубки типу «крісло» з хіральністю (10,10) два із С-С-зв'язків орієнтовані паралельно поздовжньої осі нанотрубки і вони мають металічну провідність. Подібні трубки утворюються згорнутими в джгути з діаметром 5–20 мкм, які ще згорнуті в клубки і заплутані. Нанотрубки зі структурою типу «зигзаг» мають напівпровідникові властивості.

ВНТ можуть бути закритими і відкритими, а також прямими або спіральними, одно-, двостінними або багатостінними, причому число стін теоретично не обмежене, але звичайно не перевищує декількох десятків (рис. 5.3).

Відстані між сусідніми стінками близькі до міжшарової відстані в графіті (0,34 нм), тому найменший діаметр вуглецевих НТ становить $\sim 0,7$ нм.

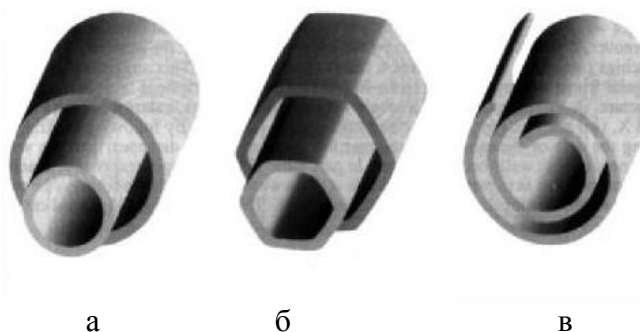


Рисунок 5.3 – Моделі поперечних структур багатостінних нанотрубок: а - матрьошка; б - шестикутна призма; в – сувій

Із ВНТ можна виготовляти високоефективні холодні катоди, плоскі дисплеї, основою яких буде матриця із ВНТ (розмір елемента зображення – 1 мкм), пристрої для запису та зчитування інформації щільністю 250 Гбіт/см². Сучасні методи дозволяють одержувати не лише одиночні НТ, а й упорядковані пучки (снопи), колонії і троси. НТ мають дуже високу міцність як на розтягання, так і згинання. Модуль Юнга ОВНТ має величину 1–5 ТПа, що в 10 разів більше, ніж у сталі. НТ вже використовуються як голки для атомно-силових мікроскопів, якими можна підхоплювати атоми або молекули і переносити їх із місця на місце. Незвичайні їх електричні властивості роблять НТ одним із основних матеріалів наноелектроніки. Уже зараз створені лабораторні зразки польових транзисторів на основі однієї НТ (за допомогою напруги запирання у декілька вольтів провідність НТ змінюється у 10⁵ разів). Багатостінні нанотрубки (БНТ) складаються від декількох до десятків ОНТ, усталених коаксіально одна в іншу.

Мінімальний діаметр ОНТ $d_{\min} = 0,7$ нм, а d_2 , d_3 і т. д. задається величиною d_1 . У результаті внутрішній і зовнішній діаметри БНТ мають відповідно величину 0,7–4 і 5–40 нм. Довжина НТ $l = 0,5$ –10 мкм, хоча З. Пан та ін. (1998 р., США) повідомляли про синтез БНТ із $l = 2$ мм. Можна чекати появу БНТ із $l = 0,01$ –1 м у найближчий час.

Зараз відомі результати про електричні властивості НТ, всередину яких інтеркалюється (впроваджується) ланцюжок ендофулеренів. Вони значно відрізняються від аналогічних для ОНТ, що свідчить про широкі можливості цих наноматеріалів. Для таких НТ використовується таке позначення: $\text{Me}@C_{60}@SWNT$ (Single Wall) (рис. 5.4).

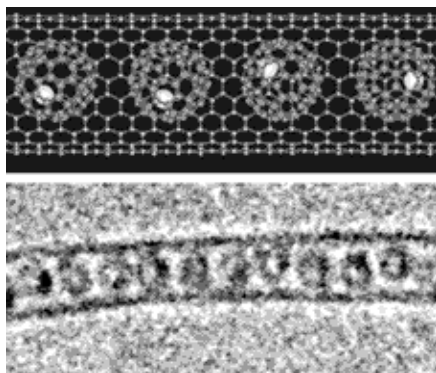


Рисунок 5.4 – Будова $\text{Gd}@C_{60}@SWNT$

У полі зору дослідників постійно знаходиться питання про механізм утворення НТ. Виявляється, що вони починають із «шляху фулерену», але процес може закінчитися на C_{60} або C_{70} , якщо у плазмі відсутній виділений напрям. Якщо за рахунок спеціальної форми електродів є виділений напрям процесу, то будуть рости НТ.

5.1.1 Піподи

Фулерени і нанотрубки можуть реагувати один з одним, формуючи нові унікальні симбіозні структури – нанотрубки, усередині яких знаходяться фулерени. Уперше таку структуру побачили за допомогою високороздільної електронної мікроскопії в 1998 році. Це був матеріал, одержаний під час лазерного випромінювання графіту з металевими каталізаторами. Нові наноструктури почали називати *вуглецевими піподами* (pearods – горошини в стручках), і позначати, наприклад, C₆₀@НТ (фулерен C₆₀ усередині нанотрубки).

Виявилося, що діаметри трубок для синтезу піподів із фулеренами C₆₀ не можуть бути будь-якими, вони повинні потрапити в діапазон від 1,3 до 1,5 нм (рис. 5.5).

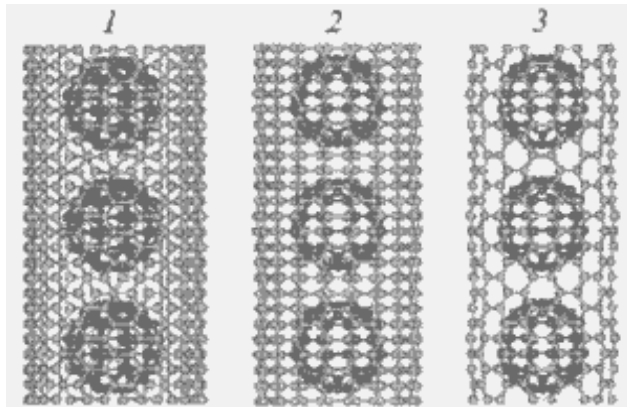


Рисунок 5.5 – Структура піподів: фулерен C₆₀ в нанотрубці різних діаметрів (1–3)

Відстань між центрами сусідніх фулеренів становить близько 0,97 нм, а відстань між фулереном і стінкою трубки – 0,35 нм. Піподи незвичайні не лише своєю формою, але й властивостями.

Під час нагрівання структура C60@HT не змінюється до 800°C, потім сусідні фулерени злипаються й утворюють димери, тримери, а потім перетворюються у витягнуті нанокапсули і трубчасті фрагменти. Коли температура досягає 1200°C, окремі фулерени C60 практично повністю зникають, а піпод перетворюється на дві вуглецеві трубки, вкладені одна в іншу. Діаметр внутрішньої трубки, вирощеної з фулеренів, повністю контролюється діаметром зовнішньої (фотополімеризація в трубці), під дією електронного пучка, за наявності каталізатора (калію).

Усе це може відбуватися не лише під час відпалювання піподів, й і під час їх опроміненні лазером. Дуже важливо, що перетворення фулеренів у піподах можуть відбуватися лише всередині трубки (стручка), яка служить унікальним нанореактором.

На рисунку 5.6 зображено сценарії формування піподів:

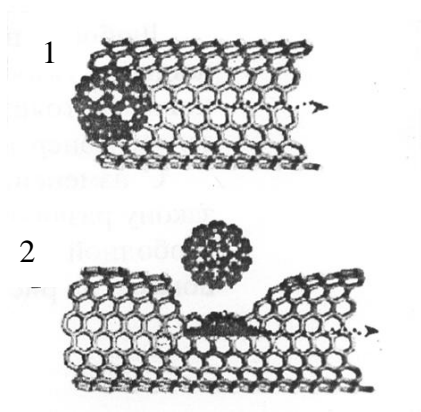


Рисунок 5.6 – Дифузія фулеренів через відкритий кінець (1) або дефект стінки нанотрубки (2)

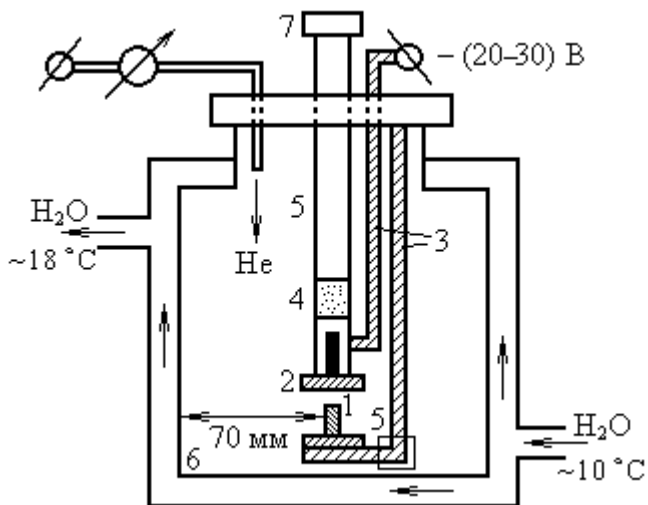
Піподи на сьогодні – дуже перспективний матеріал для мікро- та наноелектроніки (нанодіодів, транзисторів, елементів пам'яті, логічних схем), акумуляторів водню, високотемпературних надпровідників.

5.2 Методи синтезу ВНТ [7, 10–12]

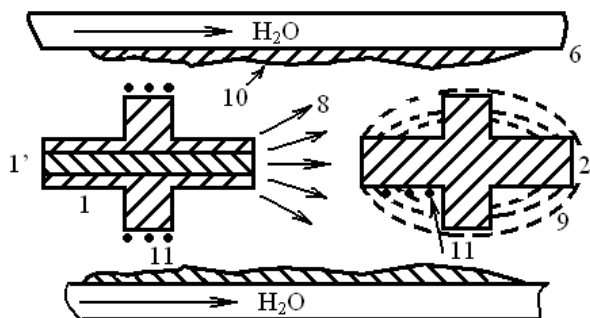
Історично першим методом одержання ВНТ був метод Кретчмера та ін. у плазмі дугового розряду в атмосфері He на тих самих установках, що і для одержання Ф. Хоча для одержання ВНТ необхідно використовувати інший режим горіння дуги ($P_{\text{He}} = 5 \text{ Па}$), катоди великого діаметра, низьку густину струму дугового розряду, зміну тиску He у процесі осадження і для збільшення виходу НТ використання каталізаторів, які розміщуються в графітовому стрижні (ефективні каталізатори – суміш металів групи Fe).

У катодному осаді вміст НТ досягає 60 %, ростуть вони перпендикулярно до поверхні катода й об'єднуються в пучки циліндричної форми з діаметром близько 50 мкм. Для прикладу розглянемо принцип роботи електродугової установки для синтезу ВНТ, запропонованої авторами. На рисунку 5.7 подана схема реактора цієї установки (а) і прикатодна область (б). Анод виготовляють із графітового стрижня ($d_a = 8 \text{ мм}$, $l_a = 155 \text{ мм}$), в якому просвердлено канал ($d_k = 4 \text{ мм}$, $l_k \approx l_a$), який заповнений сумішшю графіту і каталізатора (це можуть бути порошки W + Co, Fe, Ni, NiCo, Cu). Катод виготовляється також із графітового стрижня ($d_{\text{кат}} = 12\text{--}18 \text{ мм}$). У процесі синтезу $P_{\text{He}} = 5\text{--}7 \text{ Па}$ (перед заповненням He–1 Па), $I = 60\text{--}120 \text{ А}$, $U = 20\text{--}30 \text{ В}$, міжкатодний проміжок змінюється від 1 до 4 мм. Продукти синтезу конденсуються на катоді, стінці реактора та біля катода.

Відомі результати про більшу ефективність YNi_2 каталізатора порівняно з 3Co/Ni (від 2 до 5 більший вихід ВНТ). У літературі відомий метод одержання ВНТ у плазмі високовольтного розряду за атмосферного тиску з вихідною сировиною у вигляді суміші метану з повітрям.



a



б

Рисунок 5.7 – Загальний вигляд реактора для електродугового синтезу (а) та взаємне розміщення анода і катода (б): 1, 1' – анод із каталізатором; 2 – катод; 3 – струмовводи; 4 – ізолятор; 5 – Мо-тримачі; 6 – стінка реактора; 7 – кроковий двигун; 8 – міжелектродний простір; 9 – «коміречко» біля катода; 10 – сажа з ВНТ; 11 – «депозит»

На рисунку 5.8 подана схема експериментальної установки високовольтного розряду. Електронно-мікроскопічні дослідження показали, що при використанні металевих катодів утворюються БВНТ (їх ще називають багатощаровими), в той час як при графітовому катоді – графітові волокна й мікросфери. Крім електродугового синтезу, використовують також метод електролізу і лазерного випаровування.

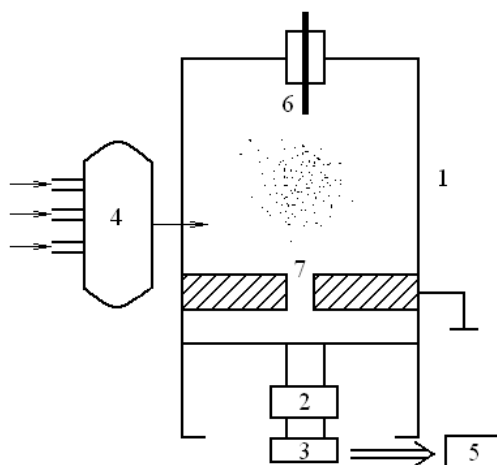


Рисунок 5.8 – Схема установки високовольтного розряду: 1 – плазмово-хімічний реактор; 2 – холодильник; 3 – конденсатор-збірник; 4 – система напускання газу; 5 – хроматограф; 6 – катод; 7 – анод

Отже, зазначимо, що весь час проводять пошук нових методів синтезу НТ. До таких можна віднести метод, що базується на надшвидкому нагріванні парів етанолу. Нагрівання газової суміші здійснюється за допомогою резистивного графітового нагрівника, розміщеного всередині реактивної зони.

Робочим газом може бути або сам етанол, або його суміш з H_2O , гліцерином і фероценом (останній як каталізатор). Було встановлено, що за

$T_{\text{нагрів}} = 1\,500\text{--}2\,000^{\circ}\text{C}$ і $T_{\text{п}} = 600\text{--}2\,000^{\circ}\text{C}$ продуктами синтезу є вуглецеві нановолокна ($d = 30\text{--}150$ нм, $l = 100$ мкм) і НТ ($d = 20\text{--}50$ нм, $l \sim 100$ мкм).

Цікаві результати одержали китайські вчені. Вони за $T = 1\,300^{\circ}\text{C}$ і $P = 4,5$ ГПа одержали із ВНТ (каталізатор NiMnCo) алмаз, хоча за таких самих умов із графіту алмаз не утворювався.

Група київських дослідників Д. Щур та ін. з ІПМ НАНУ запропонували метод одержання НТ каталітичним розкладенням вуглеводнів, зокрема ацетилену за $T = 400\text{--}1200^{\circ}\text{C}$ на Fe-, Ni-, Co-, Zn- і Cu- каталізаторах. На частинках зазначених каталізаторів, окрім Cu, одержували ВНТ із $d = 7\text{--}10$ мкм або пучки волокон. У випадку Cu каталізатора $d = 2\text{--}15$ нм, $l = 1,5$ мкм.

Інша група вчених із ІПМ НАНУ (А. Харламов та ін.) запропонували новий спосіб одержання ВНТ, що полягає в такому. Береться порошок V_2O_5 і механічно розмелюється в органічному розчиннику (автори назвали спосіб механохімічним). Розчинниками є спирт, бензол та ін., а металеві наночастинки – каталізаторами. Під час розмелювання V_2O_5 його каталітична активність сильно зростає, що сприяє зародженню і росту ВНТ, довжина яких досягає 300–400 нм.

Д. Щур та ін. освоїли методику наповнення ВНТ металевими частинками різного складу шляхом заповнення їх безпосередньо в процесі синтезу (відома й інша методика – заповнення готових ВНТ різними елементами). Наповнення здійснювалося під час синтезу ВНТ в установці дугового розряду, що використовується для одержання Ф. Для цього у вуглецевому аноді просвердлюють отвір у вигляді циліндра ($d = 4$ мм), який заповнюють сумішшю графіту, каталізатора і наповнювача у вигляді маленьких частинок Co + W, Ni + Fe, Co + Ni, Co + Ti, Mg + Co, Ti + Zr, Co + Zr, Zr + Ni, Zr + Cu, Zr + Fe, Zr + Ti + Mn, Al + PЗМ + Fe, Hf + Fe. НТ

одержували в дузі при $I = 100\text{--}150$ А та $U = 25$ В у середній точці розміщення гелію.

Група вчених із ІХП НАНУ (м. Київ) запропонували метод синтезу ВНТ із азотом ($N@C_{60}@OBHT$) із $d = 10\text{--}250$ нм і $l \leq 500$ мкм. Суть методики полягає у використанні матриці Al_2O_3 (мембрана), яка має гексагональні канали ($d_{Al_2O_3} = 25\text{--}100$ мкм) і синтезувалася анодним оксидуванням Al. Синтез N-ВНТ проводився в кварцовому реакторі, заповненому мембранами, за $t = 500\text{--}1\ 100$ °С в інертній атмосфері (CH_3CN). Електронно-мікроскопічні дослідження показали, що НТ багаточарові із зовнішнім $d = 60 \pm 1,5$ нм і товщиною стінки ~ 4 нм.

5.3 Невуглецеві НТ

Фізичні властивості НТ стали предметом експериментальних досліджень після того, як В. Кретчмер (1991 р.), а потім Р. Смоллі та ін. (1995 р.) у камері дугового розряду або в установці лазерної абляції відповідно довели вихід НТ до 80 %, що дозволило вирощувати у достатніх кількостях не лише одиночні НТ, а й упорядковані в'язанки, пучки (снопи), колонії та триси. Крім того, легування НТ домішками заміщення із утворенням змішаних НТ або домішками проникнення з утворенням інтеркальованих НТ з домішками між стінками НТ або всередині каналу дозволяє в широких межах змінювати електричні, оптичні, механічні та інші властивості НТ.

Відзначимо обставину, про яку раніше не йшла мова. Графітна сітка є двовимірною (2D) ґраткою, при згортанні якої (або декількох таких 2D- листів) утворюється одновимірні (1D) НТ. Перехід 2D –1D може трактуватися як фазовий перехід, аналогом якого є перехід Пайерлса метал – діелектрик при зниженні розмірності в 1D-

квасідротах. Цей перехід істотно змінює квантові властивості НТ. Підґрунтям для створювання неуглецевих НТ (Н-НТ) стали деякі речовини, які можуть утворювати 2D- кристалічні структури, аналогічні до графітових сіток. Це насамперед MoS_2 , NiCl_2 , V_2O_5 , BN , BC , BC_2N (інколи, так: $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$), MeMoS_2 ($\text{Me} = \text{Au}, \text{Ag}$), TiO_2 . Зазначені речовини є матеріалом для створення Н-НТ. Відомі й інші речовини із сітчастою структурою (орторомбічний чорний P , MeB_2 та ін.), але вони ще не синтезовані у вигляді Н-НТ.

Із неуглецевих нанотрубок найбільше вивчені НТ із BN і BC_2N . Найбільш характерні типи НТ BN , хоча ці характеристики більшою чи меншою мірою властиві іншим Н-НТ:

- циліндричні НТ, які мають такі різновиди: строго прямолінійні, плавно зігнуті, ті, що утворюють зломи, спіралеподібні, у формі зрощень по зовнішній поверхні, трійників, у сполученні з наночастками округлої форми;

- у вигляді послідовного сполучення одиничних циліндричних НТ із «вузловою» (замкнена оболонка кінця НТ) або «бамбуковою» (розімкнена оболонка кінця) структурами. Найбільш часто цей різновид трубок утворюється у вигляді пучків або грон;

- у вигляді зрізаних конусів, які вставлені один в інший.

На рисунку 5.9 схематично показані ці типи НТ. Було встановлено, що мінімальний діаметр НТ BN $d_{\min} = 10\text{--}20$ нм, а максимальний $d_{\max} \approx 500$ нм. Із збільшенням d фактор форми l/d зростає: $l/d_{\min} \approx 3\text{--}5$, а $l/d_{\max} = 10\text{--}30$, але при збільшенні l діаметр завжди зменшується, чим і пояснюється збільшення фактора форми. Було помічено також, що усі три типи НТ BN формуються за одних і тих самих умов, центрами їх росту є наночастинки круглої форми (їх називають аніонами). Оскільки ВНТ також починають рости на аніонах у вигляді фулеренів, то можна прийти до висновку, що аніони НТ BN – це молекули фулборенів (ФБ). Методами молекулярної

динаміки змодельовані ФБ 24, 48 і 120. Найбільш проста структура ФБ 24, який має формулу $B_{12}N_{12}$ і його поверхня складається із 6 квадратів (у кожному по два атоми В і N) та 8 гексагонів (по три атоми В і N), а $B_{24}N_{24}$ – із 8 квадратів, 8 гексагонів та 6 октагонів.

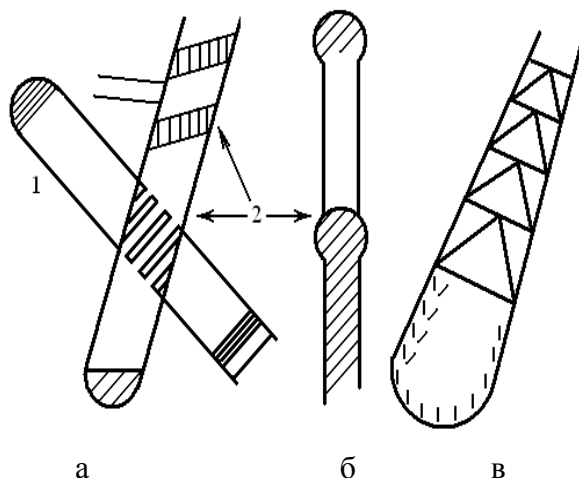


Рисунок 5.9 – Типи НТВН: а, б – з вузловою (1) і бамбуковою (2) та у вигляді усічених конусів (в) структурою

Харламов та ін. (ПМНАНУ, КНУ) уперше здійснили низькотемпературний синтез порожнистих НТ та ниткоподібних наноструктур B_4C . Розміри НТ B_4C приблизно такі: $d \approx 15$ нм, $l \leq 200$ нм, хоча l в'язанок дещо більша.

5.4 Властивості НТ

Електронні властивості НТ мають величезне значення для наноелектроніки.

Зона Брилюєна 1D-НТ становить сукупність 1D- відрізків усередині гексагональної 2D- зони Брилюєна

(рис. 5.10) для графітної сітки (2D- листка). Число відрізків дорівнює числу гексагонів N на одну колову комірку НТ, а число точок у відрізку дорівнює $2\pi/l$ (хвильове число лежить у межах $0 \leq k \leq 2\pi/l$). Зонна структура виникає в результаті блохівської трансляції вздовж осі НТ.

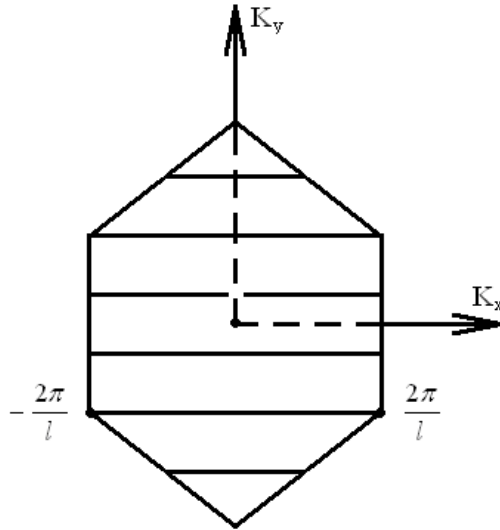


Рисунок 5.10 – Перша зона Брилюєна для Н-НТ

Електронна хвильова функція квантується, виходячи з умови періодичності вздовж кола НТ: $\pi d = l' \cdot \lambda_e$, де $\lambda_e = h/(m_e \cdot v_\phi)$ (l' – орбітальне квантове число). Зміна положення атомів під дією хвиль електронної густини приводить до появи енергетичної забороненої зони (НТВН – діелектрики або н/п; НТВС₃ – метали або н/п; В-НТ – метал або н/п і т. д.). Ширина забороненої зони $\Delta \epsilon_3 = 2\gamma_0 a_0/d$, де γ_0 – стала величина (~ 1 еВ) для даного матеріалу НТ; a_0 – відстань між найближчими сусідами ($\sim 0,1$ нм). При збільшенні діаметра $\Delta \epsilon_3$ зменшується до асимптотичного значення для 1D- листа. Транспортні властивості Н-НТ на відміну від ВНТ, майже не вивчені.

Термодинамічні властивості як ВНТ, так і Н-НТ маловивчені. Із загальних міркувань можна зробити висновок про велике значення питомої теплоємності (c_v), оскільки фононний спектр дуже широкий ($(\hbar\omega_{\max})/k = \theta_D \approx 2000$ К для Н-НТ) і велику швидкість (v) уздовж ∇T мають носії тепла (електрони, фоони, магнони).

У результаті коефіцієнт теплопровідності $K = c_v \rho v \lambda$ буде також високим ($K \sim 6 \cdot 10^3$ Вт/(м·К) для В-НТ, що в 3 рази більше K для графіту і алмазу). Таким чином, 2D- покриття із НТ є дуже перспективним теплопровідним матеріалом. Цікавий ефект спостерігали М. Ремскар та ін. (1992 р.): у НТ утворюються потрійні сполуки $MeMoS_2$ і $MeWS_2$ ($Me = Au, Ag$), які в 2D- структурах не існують. Це означає, що енергія деформації при скручуванні 2D- листа змінює фізико-хімічні властивості й умови фазової рівноваги (своєрідний фазовий деформаційний ефект).

Механічні властивості НТ перебувають постійно в полі зору дослідників, оскільки їх можна охарактеризувати як унікальні. Зокрема, модуль Юнга має такі величини: $E = 900$ (BC₃), $1\ 220$ (BN), 600 (C₃N₄) ГПа, що сумірне із $E = 1\ 200$ ГПа для В-НТ. У так званих кріслоподібних НТ зменшення E відбувається при зменшенні діаметра, хоча в деяких інших НТ спостерігається протилежна закономірність. Усі НТ зберігають свою форму під час згинання до 120° , а під час закручування – стають гелікоїдальними стрічками. Руйнуються НТ лише при деформації $\epsilon \geq 5\%$. ВНТ рвуться як крихкі речовини, оскільки напрям С-С зв'язку в них паралельний осі НТ. НТ-BN – ідеальний катод для АСМ.

Дослідження Н-НТ лише починається, багато із можливих НТ ще не синтезовані. Поява нових НТ служить стимулом для розвитку мікроелектронних систем.

5.5. Нанопристрої на основі ВНТ

Наноелектроніка. Незвичайні електричні властивості нанотрубок роблять їх одним із основних матеріалів наноелектроніки. Вже зараз створені дослідні зразки польових транзисторів на основі однієї нанотрубки: прикладаючи запирну напругу кілька вольт, вчені навчилися змінювати провідність одношарових нанотрубок на 5 порядків. Співробітники Нагойського університету (Японія) та Університету ім. Аалто (Фінляндія) виготовили високоякісні тонкоплівкові транзистори на вуглецевих нанотрубках (рис. 5.11).

Виготовлено на основі графенової плівки новий тип суперконденсатора, який може зберегти в перерахунку на одиницю маси стільки само енергії, скільки й нікелево-гидридні акумуляторні батареї. Але на відміну від акумуляторів суперконденсатор може бути заряджений або розряджений лише за декілька секунд. Новий суперконденсатор має щільність зберігання енергії 85,6 Вт/год/кг за кімнатної температури і 136 Вт/год/ кг – за температури 80 °С. Такі значення роблять ці суперконденсатори – рекордсменами серед суперконденсаторів, виготовлених із застосуванням вуглецевих наноматеріалів. Також передбачається розроблення плат пам'яті принципово нового зразка, створених на основі нанотехнологій. Так, компанія ТОВ Nantero активно займається розробленням нових технологій, зокрема, приділяє чималу увагу пошуку способів створення незалежної оперативної пам'яті (RAM) на основі вуглецевих нанотрубок NRAM ((енергонезалежна) RAM).

Ідея полягає у використанні вуглецевих нанотрубок із товщиною стінок один атомний шар і діаметром порядку 20 нм, які на двох кремнієвих підкладках укладені в масив таким чином, що утворюють групу взаємно пересічних під прямим кутом елементів.

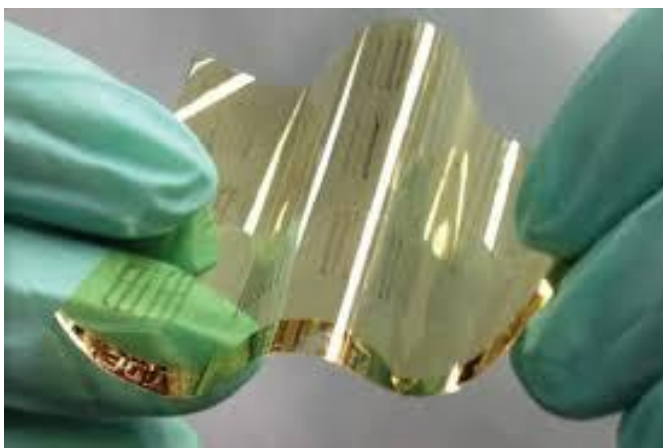


Рисунок 5.11 – Тонкоплівкові транзистори на вуглецевих нанотрубках

У початковому стані, що відповідає логічному нулю, нанотрубки не стикаються між собою і відстань між ними становить декілька нанометрів. Проте прикладена до них різниця потенціалів призводить до їх зіткнення, і знаходяться вони в такому положенні до тих пір, поки на них не подадуть протилежну напругу. За рахунок того, що в двох протилежних станах ці елементи мають різний електричний опір, можливе створення інтерпретатора двійникової системи числення. Причому, за словами фахівців, для досягнення надмірності і запобігання втрати даних в одному біті бере участь значна кількість таких пар. Про перспективи технології NRAM свідчать такі дані: щільність запису інформації в пристроях NRAM може досягати 5 млрд біт на квадратний сантиметр (що в декілька десятків разів більше, ніж у сьогочасних високоємних мікросхемах пам'яті), а частота обміну даними може становити 2 ГГц. Крім того, створені і випробувані прототипи тонких плоских дисплеїв, що працюють на матриці з нанотрубок. Розглянемо вуглецеву нанотрубку, закріплену на катоді й орієнтовану у напрямку

анода. Якщо на електроди подати напругу відповідної полярності, нанотрубка заряджається негативно, лінії електричного поля поблизу зарядженої нанотрубки викривляються і в околі вістря нанотрубки напруженість поля стає величезною, причому тим більше, чим тонша нанотрубка. Таке локальне поле може виривати електрони з нанотрубки. Під дією зовнішнього поля електрони формуються в пучок. Така автоелектронна емісія, крім дисплеїв, використовується для створення випрямлячів. Щоб за допомогою автоелектронної емісії одержати зображення, на аноді закріплюють люмінофор. Електронний удар збуджує молекули люмінофора, які потім переходять в основний стан, випромінюючи фотони. Наприклад, при використанні як люмінофора сульфїду цинку з добавками міді та алюмінію спостерігається зелене світіння, а при додаванні срібла - синє. Червоний колір отримують за допомогою легованого європїєм оксиду ітрію. При цьому зерно зображення буде дуже малим: порядку мікрона.

Сфери, способи та можливості застосування нанотрубок численні і широкі. Навіть беручи до уваги те, що більша частина результатів останніх досліджень може бути невідомою громадськості, вже зараз можна передбачити, що нанотрубки із часом стануть універсальним матеріалом для побудови багатьох об'єктів.

Застосування нанотрубок можна розділити на кілька категорій за їх властивостями: 1) фізичні, наприклад, присадка до композитних матеріалів, що дозволяє створити із звичайного полімеру об'єкт із більшою міцністю і витривалістю, ніж із легованих сталей. Завдяки капілярним властивостям нанотрубок нині створюють місткості для водню, що дозволяє у десятки разів збільшити їх об'ємну ємність; 2) фізико-хімічні – тут відкривається цілий пласт невідомих реакцій та процесів, із часом нанотрубки стануть основним структурним елементом в електроніці та техніці.

На основі НТ створюються експериментальні прилади. Це електроди хімічних джерел струму, безпечні джерела водню у транспортних пристроях, оптичні фільтри, високоміцні композити, напівпровідникові прилади, польові емітери, зонди тунельних мікроскопів, «квантові дроти» й ін. Унікальні властивості нанотрубок дозволяють використовувати їх як основні елементи нанопристроїв в електронних і світлових пристроях, таких як діоди, польові транзистори, холодні катоди і дисплеї.

Холодні катоди на основі ВНТ. Емісійні властивості ВНТ стали основою для створення нанопристроїв, які містять електронні дисплеї, люмінесцентні джерела світла, джерела рентгенівського випромінювання та ін., що відрізняються зниженими напругами живлення, потужністю, малою масою і розмірами. Ці пристрої повинні мати високу стабільність емісійного струму та яскравість, однорідність емісійних – катод і анод, причому катод складається із нанотрубок з яких відбувається емісія електронів. При зміні напруги емісія не відбувається, оскільки дисплей має діодну структуру. Для одержання кольорових дисплеїв застосовуються люмінофори. На рисунку 5.12 показана схема пристрою кольорового дисплея.

ВНТ діаметром 1,4 нм і довжиною від 0,5 до 2 нм синтезуються в дуговому розряді із графітовими електродами. Добре дисперговані ВНТ змішуються з ультрадисперсним металевим порошком й в'язучим матеріалом. Одержану суміш наносять на підкладку, після чого в'язучий матеріал відділяється після термооброблення. Потім поверхню катода обробляють абразивним матеріалом для видалення металевих частинок так, що вершини ВНТ виявляються над поверхнею катода.

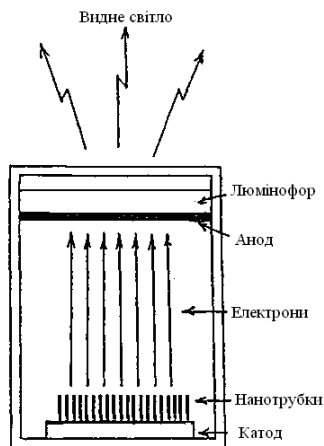


Рисунок 5.12 – Схема дисплея з використанням нанотрубок і люмінофора

Поверхня анода містить частини люмінофора $Y_2O_3 : Eu$, $ZnS:Cu$ і $ZnS:Ag, Cl$, товщиною 6 –10 мкм, для відтворення червоного, зеленого і блакитного кольорів відповідно. Панель монітора відкачують до 10^{-5} Па і запаюють. Традиційно джерелом електронів для одержання люмінесценції є гарячий катод, який має термоелектронну емісію, що неминує призводить до збільшення енергоспоживання та ускладнює конструкцію. Цих недоліків можна уникнути, якщо вводити в ужиток холодний катод, що включає нанотрубки. Таким пристроєм є люмінесцентна лампа, показана на рисунку 5.13 . У цій лампі катод має циліндричну форму. Підкладкою для ВНТ служить дріт діаметром 1 мм і довжиною 7 см зі сплаву Fe-Al-Cr. На неї наносять багатостінну ВНТ вигнутої форми діаметром 20 нм. Циліндричний анод радіусом 2,1 см і довжиною 5 см міститься у вакуумній камері за тиску 10^{-5} Па. Емісія дотримується залежності Фаулера–Нордгейма з роботою виходу електрона близько 5 еВ і коефіцієнтом польового підсилення 23 000. Одержаний емітер використовують як люмінесцентну освітлювальну лампу.

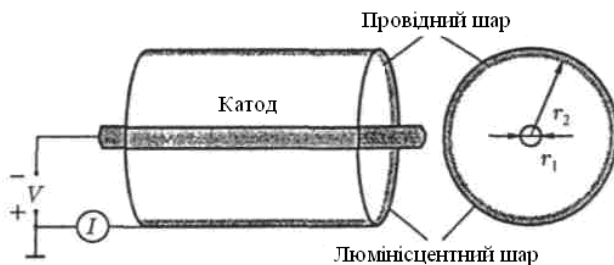


Рисунок 5.13 – Схема циліндричної катодолюмінесцентної лампи з катодом на основі ВНТ

Анодом є циліндрична скляна трубка, покрита зсередини люмінофором. За напруги на лампі 5,4 кВ густина струму на аноді становить $0,06 \text{ mA/cm}^2$. При цьому яскравість світіння становить $10\,000 \text{ кд/м}^2$, що порівнянно з параметрами комерційних люмінесцентних ламп. Однак джерело світла на ВНТ не містить екологічно шкідливої ртуті, швидко розпалюється і легко гаситься.

Ще одне застосування катодів на УНТ пов'язане з генерацією рентгенівського випромінювання.

Тут немає традиційного підігрівання катода, що полегшує створення компактних пристроїв. Пристрій дозволяє одержувати енергію рентгенівського випромінювання 10 кеВ і давати дуже якісне зображення.

Задачі і вправи

Задача 1. Оцініть тиск Лапласа на стінку ВНТ. Питома поверхнева енергія вуглецю $\sigma = 0,47 \text{ Дж/м}^2$. Радіус НТ $R = 10 \text{ нм}$.

Примітка. Вираз для лапласівського тиску, що діє на бокову поверхню НТ, одержали самостійно.

Задача 2. Оцінити величину діаметра ВНТ, за якого її енергонасиченість призведе до випаровування. Питома теплота пароутворення вуглецю $5 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}$.

Задача 3. Як можна пояснити той факт, що при збільшенні довжини НТ-BN її фактор форми різко збільшується?

Задача 4. Показати схематично будову ФБ 24.

Задача 5. Оцінити величину $\Delta\epsilon_3$ для НТ-BN мінімального і максимального діаметра. Сталу величину γ_0 взяти такою, що дорівнює 2,5 eV.

Задача 6. Виготовити модель ВНТ із нульовим індексом m .

Список літератури

1. Покропивный В. В. Двумерные наноконпозиты: фотонные кристаллы и наномембраны (обзор). I. Виды и изготовление/ В. В. Покропивный // Порошковая металлургия.– 2002.– № 5–6.– С. 45–54.

2. Нанотрубки графитоподобного BN / Т. С. Бартницкая, Г. С. Олейник, В. В. Покропивный и др. // Сверхтвердые материалы.– 1998.– № 6.– С. 71–74.

Семінар на тему «Будова і властивості НТ»

- 1 Загальна характеристика ВНТ.
- 2 Методи одержання ВНТ.
- 3 Невуглецеві НТ, їх особливості та властивості.
- 4 Назвіть нанопристрої на основі ВНТ?
- 5 Принцип роботи діода на основі ВНТ.
- 6 Принцип роботи польового транзистора на основі ВНТ.
7. Принцип роботи холодного катода на основі ВНТ.

Список літератури

1. Шпилевский Э. М. Металл-фуллереновые пленки: получение, свойства, применение / Э. М. Шпилевский // Алмазные пленки и пленки родственных материалов.– Харьков: ННЦ ХФТИ, 2003.– С. 242–263.
2. Покропивный В. В. Неуглеродные нанотрубки (обзор). III. Свойства и применения / В. В. Покропивный // Порошковая металлургия.– 2002.– № 3–4.– С. 13–27.
3. Нанотрубки графитоподобного ВН / Т. С. Бартницкая, Г. С. Олейник, В. В. Покропивный и др. // Сверхтвердые материалы.– 1998.– № 6.– С. 71–74.

Розділ 6 ФОТОННІ КРИСТАЛИ, НАНОМЕМБРАНИ І НАНОДРОТИ

6.1 Уявлення про фотонні кристали, наномембрани і нанодроги

Фотонні кристали, наномембрани і нанодроги – це досягнення останніх років в електронному матеріалознавстві, і всі вони об'єднуються, як і Ф, НТ, спільною назвою «наноструктурні матеріали» (НМ). Але НМ – це дуже широке поняття, і ми із нього виділяємо більш вузький клас матеріалів – двовимірні нанокомпозити (2D-НК), які складаються із квазіодновимірних (квазі-1D) наноканалів, НТ або нанострижнів (НС), однорідних в одному напрямку, які утворюють у перпендикулярному перерізі періодичну 2D- ґратку. Вони мають принципово відмінну структуру порівняно з давно відомими волоконними чи шаруватими композитами (рис. 6.1). Довжина НК, НТ або НС має величину $\sim 1\text{--}100$ нм, у той час як довжина нановолокна може бути набагато більшою.

Фотонні кристали (ФК) – це 2D-НК, в яких періодично змінюється діелектрична проникність, має місце гранично висока локалізація світла, що дає можливість створювати оптичні інтегральні схеми. Унікальним відкриттям 2000 р. є ефекти в ФК. Так, деякі ФК мають $\epsilon < 0$ і $n < 0$, в інших – $\chi < 0$. У таких середовищах повинні проявлятися нові фізичні явища, зокрема, обернений ефект Доплера (синє, а не червоне зміщення світла), обернений закон заломлення (заломлення в інший бік від нормалі), обернений закон Черенкова – Вавілова та ін. Незважаючи на це, ніякі нові фізичні закони не потрібні для вивчення ФК. Для цього достатньо рівнянь Максвелла, але із складними граничними умовами.

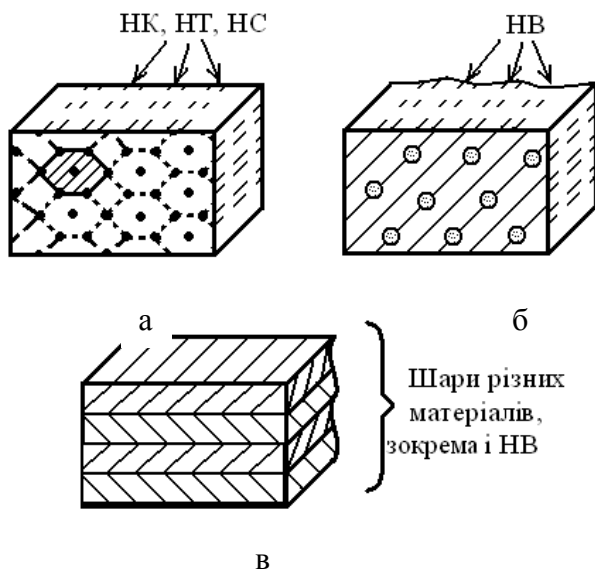


Рисунок 6.1 – Схематична будова 2D-НК (а), волоконного композиту (б) чи шаруватого композиту (в)

Періодична ґратка ФК формує періодичний «потенціал» для фотонів за аналогією до кристалічної ґратки стосовно електронів. Характерною властивістю ФК є сильна взаємодія світла з ґраткою 1D- елементів, унаслідок чого когерентна суперпозиція хвиль обумовлює утворення оптичної зонної структури з провалом у спектрі пропускання світла, який за аналогією до н/п названий оптичною забороненою зоною (рис. 6.2). Заборонена зона – це інтервал частот, в якому поширення електромагнітних хвиль заборонено або дуже сильно ослаблено.

Наноканальні 2D- кристали, або наноканальні мембрани, бувають різних типів: цеоліти, мезопористі матеріали, полімерні мембрани, високоупорядковані наноканальні метали і н/п.

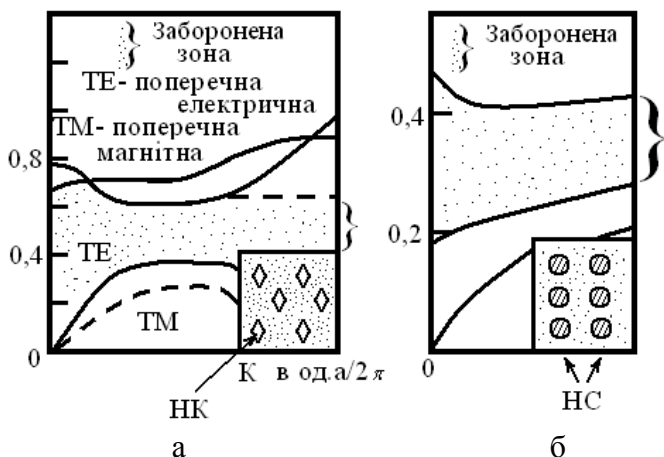


Рисунок 6.2 – Фотонна зонна структура для гратки повітряних наноканалів (а) з $\epsilon = 13$ і для гратки нанострижнів (б); а – параметр гратки ФК

Цеоліти (природні або штучні) утворюють тривимірні нанопористі каркаси із наноканалів (вони можуть взаємно пересікатися), вони побудовані із тетраєдрів SiO_4 (силікати), $\text{AlO}_4 + \text{SiO}_4$ (алюмосилікати) і т. п., на вершині яких знаходяться атом Me або H^+ для балансу від'ємного заряду.

Мезопористий матеріал (мембрану) можна отримати шляхом анодування Al до складу корунда (Al_2O_3) або шляхом реплікації шаблонної мембрани (див. підрозділ 6.2). Параметри пор такі: $d = 5\text{--}500$ нм, $\rho = 10^{15}$ $1/\text{м}^2$.

Полімерні (ПМ) або трекові мембрани (ТМ) отримують шляхом бомбардування певного матеріалу прискореними іонами для утворення треків, після травлення яких утворюються пори. Такі мембрани мають паралельні канали $3d \leq 15\text{--}1\,000$ нм та $\rho = 10^{11}\text{--}10^{13}$ $1/\text{м}^2$. Їх недолік – випадковий розподіл пор.

Нанодроти (НД) становлять величезний інтерес для наноелектроніки, яка зароджується. При отриманні НД

користуються як шаблонами, так і наномембранами. Метали осаджуються всередині пор електрохімічним або хімічним відновленням відповідних металевих іонів. Електрохімічне осадження завершується покриттям однієї грані мембрани металевою плівкою. При цьому ріст НД починається на кінцях пор на дні отвору, в той час як за хімічного осадження (CVD) – навпаки. Довжина НД і фактор форми можна контролювати масою осадженого металу. Методом шаблонного синтезу всередині пор одержані волокна і НД із полімерів, металів (Cu, Pt, Au, Ag, Ni) та н/п (CdSe, CdTe).

Нанотрубчасті 2D кристали як різновид НД вдалося отримати після вдалого вибору каталізатора і спецпідкладок. Гратка розподілених ВНТ синтезується методом хімічного осадження із газової фази (CVD) всередині мезопористого кремнезему з Fe каталізатором на дні пор. НТ ростуть перпендикулярно до поверхні Si і утворюють гратку з $a \approx 100$ нм. Ефект шаблону полягає в тому, що мембрана заставляє НТ рости вздовж осі пори. Подібні НТ мають $d = 20 - 400$ нм та $l = 0,1 - 50$ мкм.

6.2 Методи одержання 2D-НК та НД

Як відзначалося раніше, мезоскопічний матеріал (мембрану) можна одержати шляхом анодування Al (Р. Госіл та ін., 1998 р.). На рисунку 6.3 показана схема цього процесу. Суть його полягає в такому. Фольгу з Al обезжирюють в ацетоні й очищають розчином $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 1:10:20:69$. Al відпалюють у потоці N_2 за 400°C ($\tau = 3$ год), потім електрополірують в розчині HClO_4 (25:75). При цьому розмір зерен $L = 100 - 200$ мкм із шорсткістю $h = 3$ мм – 3 мкм. Анодування здійснюють у водному розчині сульфатної, фосфатної або інших кислот при постійному потенціалі електролітичної комірки 25 – 160 В. Спочатку пори зароджуються випадково, але в

процесі *самоорганізації* спостерігається ріст періодичної ґратк пор у вигляді циліндрів із напівсферичним дном.

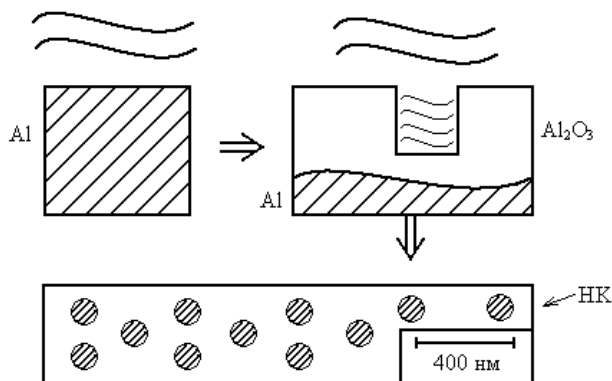


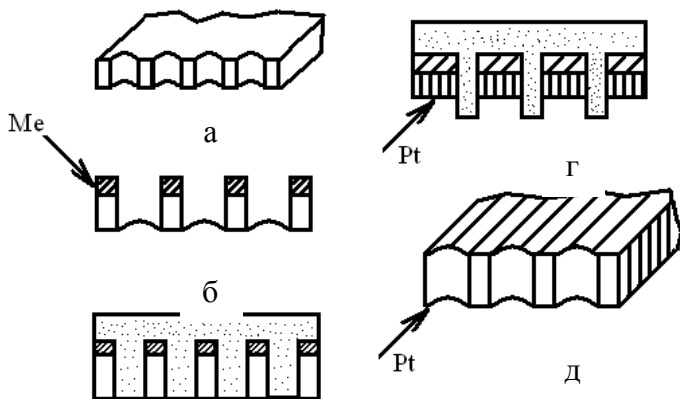
Рисунок 6.3 – Наноканальний корунд, одержаний методом анодування Al

Діаметр пор і міжпорова відстань визначаються анодною напругою ($d \sim U$). При окисненні Al до корунду (Al_2O_3) обсяг фольги збільшується майже вдвічі, що призводить до появи напружень стиснення, під дією яких виникають сили відштовхування між сусідніми порами, і це сприяє утворенню гексагональної упорядкованої ґратки пор полікристалічної структури з розміром доменів $L \sim 1$ мкм. У фользі корунду з $d \approx 120$ мкм отримується гексагональна ґратка з відстанню між номерами 50–425 нм. Істотно покращити методику анодування запропонували Г. Масуда та ін. (1997 р.) Нововведення дозволяє контролювати й керувати діаметром і розподілом пор із фактором форми $l/d \approx 150$. Суть його полягає у попередньому формуванні шаблонного зразка за такою схемою: виготовлення електронно-променевою літографією вихідної форми SiC (4x5 мм) з контрольованою гексагональною ґраткою випуклостей;

формування SiC- форми на місці Al (ґратка ямок); подальше анодування дає ґратку каналів ($\rho \sim 10^{14} \text{ 1/м}^2$).

Двостадійною реплікацією анодного корунду можна одержати періодичну ґратку наноотворів у Pt, Au та інших металах (рис. 6.4). Про методику виготовлення трекових мембран ми говорили раніше.

На даний момент добре освоєна методика виготовлення н/п ФК, яка подібна до методики виготовлення планарних інтегральних схем. Коротко зупинимося на методиці виготовлення 2D кристалів із нанотрубок і НД.



В

Рисунок 6.4 – Схема процесу виготовлення металеві 2D- ґратки високоупорядкованих отворів методом реплікації шаблонної мембрани: а – мембрана із мезапористого Al_2O_3 ; б – хімічне осадження Me; в – полімеризація метилметакрилату; г – осадження Pt на репліку; д – ґратка Pt- отворів

Спочатку вдавалося синтезувати неоднорідні квазі 2D- скупчення ВНТ, і лише після вдалого підбору каталізатора й підкладки вдалося одержати 2D- ґратку із

ВНТ. Кристалічні джгути ВНТ одержують також лазерною абляцією суміші С, Ні та Со на підкладку при $T_p \approx 1470$ К.

Рентгенівський аналіз і ПЕМ свідчать про те, що ВНТ із $d = 1,38$ нм *самоорганізуються* в жгутоподібні кристали (троси) з $d = 5\text{--}20$ нм та $l = 10\text{--}100$ нм. Ці троси містять до 100–500 ВНТ, зв'язані силами Ван-дер-Ваальса, і утворюють трикутну 2D- ґратку з $a = 1,7$ нм.

Щіткоподібні квазі- 2D- ґратки паралельних вуглецевих НТ із $d = 10\text{--}100$ нм та $l \leq 100$ мкм вирощували Ц. Парадополус та ін. шляхом піролізу ацетилену на Со-катализаторі всередині наноканалів корундового шаблону при 920 К (рис. 6.5). На першому етапі формується гексагональна ґратка НК із $d = 32$ нм і $l = 6$ мкм методом анодування Al фольги в 33 % розчині щавлевої кислоти за $T = 288$ К і $U = 40$ В. На другому етапі осаджується електрохімічним методом невелика кількість Со на дно наноканалів. На третьому етапі розкисляється катализатор за $T = 920$ К ($\tau = 4\text{--}5$ год) у потоці СО (100 см³/хв), а потім синтезуються ВНТ у потоці 10 % суміші ацетилену в азоті ($\tau = 2$ год). Після цього шаблони з ВНТ відпалюються за 920 К ($T = T_s^{Al}$) в N₂ упродовж 15 год.

Для ґратки ВНТ характерними є такі особливості:

- усі НТ паралельні й орієнтовані перпендикулярно площини мембрани;
- усі НТ відкриті зверху і мають однакову довжину;
- кожна пора заповнюється однією ВНТ, товщина якої 4–5 нм (приблизно 12 шарів), густина $\rho \approx 10^{15}$ 1/м², $d = 10\text{--}100$ нм, $l \approx 100$ мкм.

Описаний метод сумісний із стандартною літографією, що дозволяє інтегрувати такий ФК у кремнієву мікроелектроніку. Цей метод можна використовувати для осадження металевих, н/п і діелектричних НТ у мембранних порах. НТ із Ag і Au одержані електролізною металізацією трекових мембран. Коротко опишемо методику одержання Ag-НТ.

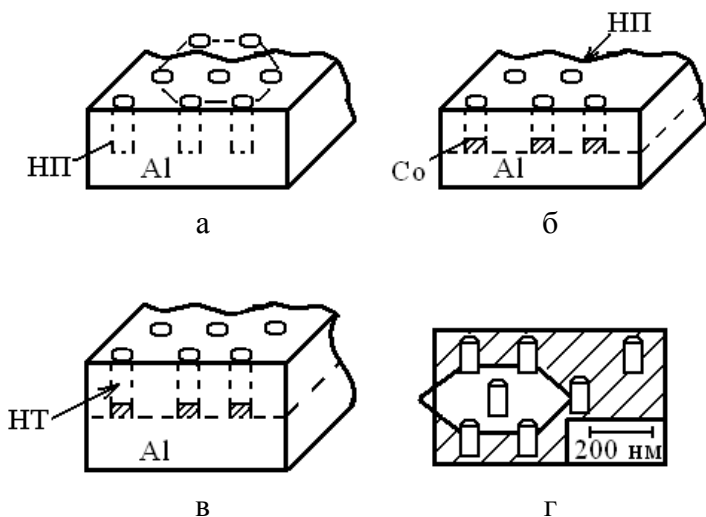


Рисунок 6.5 – Шаблонний метод виготовлення 2D- ґратки ВНТ каталітичним піролізом:
 а – корундовий шаблон; б – осадження Со- каталізатора; в – утворення ВНТ; г – 2D-ґратка із ВНТ

Сенсибілізовані Sn^{2+} -мембрани занурюють у розчин AgNO_3 , в якому відбувається осадження на стінках пор Ag^+ , що в кінці-кінців призводить до утворення НТ (за 48 год осадження товщина стінок досягає ~ 300 нм). Au -НТ одержують із Ag -НТ при витримці останньої у розчині формальдегіду, в результаті чого йони Ag^+ заміщуються більш сильним відновлювачем Au^+ .

Відзначимо, що описані методики дозволяють одержувати або ґратку (відносно малий час осадження) або із НД (стрижнів) (відносно великий час осадження). Хоча були розроблені оригінальні методи отримання ґраток із НД, розглянемо деякі із них. На рисунку 6.6 показана схема процесу виготовлення 2D- ґратки із Ni НД- методом імпульсного електроосадження, що дозволяє одержати високоупорядкований ансамбль НД.

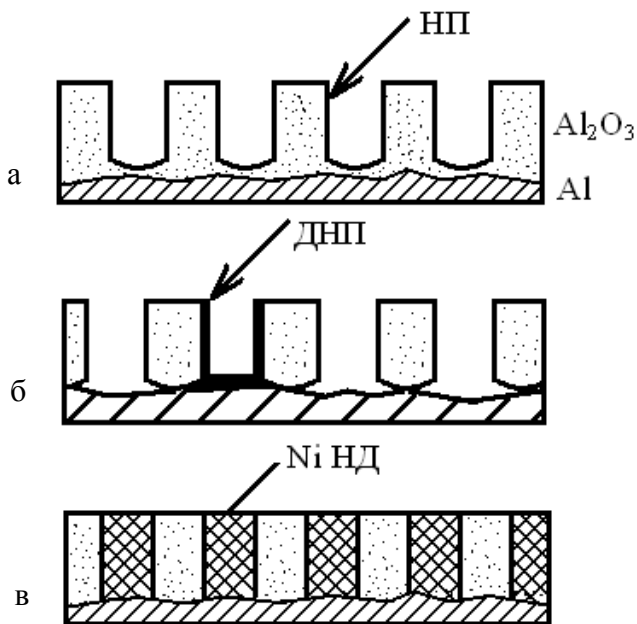


Рисунок 6.6 – Схема процесу виготовлення 2D- кристала із Ni HD: а–високоупорядкована гратка НП у корунді; б–утворення дендритних НП після другого анодування; в– 2D- кристал із HD

Ц. Хубер та ін. (1994 р.) запропонували свій метод одержання гратки із HD. Суть його полягає в інжекції металевого розплаву в наноканали мембрани ($d \sim 200$ нм, $l \sim 50$ мкм, $\rho \sim 5 \cdot 10^{12}$ 1/м²). Інкєкція здійснюється при $T > T_s$ металу шляхом підвищення тиску на розплав, у результаті чого метал заповнює пори. Таким методом одержали HD із In, Sn, Al, Se, Te, GaSb, Bi₂Te₃ та інші.

Найбільші досягнення в технології HD має швейцарська група Д-Ф. Ансермета (Jean-Philippe Ansermet) та співробітників. Названа група працює в Політехнічній федеральній школі Інституту експериментальної фізики м. Лозани (Швейцарія). До цієї групи входить велика група

технологів і дослідників: Б. Доудін (B. Doudin), Б. Войгелі (B. Voegeli), А. Блондел (A. Blondel), Дж. Мейер (J. Meier), С. Е. Гілберт (S. E. Gilbert), Дж-Є. Вегрове (J-E. Wegrowe), В. Скарані (V. Scarani), Д. Келлі (D. Kelly), Ф. Гюттієн (Ph. Gnittienne), Л. Гравієр (L. Gravier), К. Гоффе (X. Hoffer), А. Саллін (A. Sallin), А. Фабіан (A. Fabian), Дж-М. Бонард (J.-M. Bonard), Т. Ваде (T. Wade) та ін.

Основну свою увагу вони приділяють дослідженню гальваномангнітних властивостей (зокрема, магнітоопір, гігантський магнітний опір (ГМО)) в плівкових і гранульованих НД. Рисунок 6.7 ілюструє схематично морфологію електрохімічно осаджених НД, які найбільш широко досліджує група Ансермента.

Більш детально характеризуємо четвертий тип НД Ансермента. Спочатку під тиском упроваджуються НЧ Со або С зазначених розмірів усередину корундової (Al_2O_3) нанопори. НЧ Со були у феромагнітному стані і в окремих випадках покривалася тонкою плівкою вуглецю (в обох випадках покриття поверхні НП ~ 1 %). Після цього електрохімічним методом осаджувався НД із НЧ Со у неферомагнітному стані ($l = 50$ мкм, площа перерізу $S = 12,5 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2$, $l/s = 4 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$).

Відзначимо, що другий і третій тип НД Ансермента відносять до плівкових матеріалів, в яких спостерігається так званий ефект ГМО, тобто відношення $(R(H) - R(O)) / R(O) \geq 10-30$ % (відомо, що рекордсменом ГМО є багат шарова плівкова система $[Co/Cu]_n$, в якій ГМО ≥ 30 %). Згідно з літературними даними у трьох типах НД Ансермента має місце ефект ГМО, але значно менший порівняно із багат шаровими плівковими системами $[Co/Cu]_n$ (наприклад, у зразках третього типу ГМО $\leq 0,5$ %, а зразках четвертого типу ГМС = 0,5–3 %, якщо температура зменшується від 300 до 10 К).

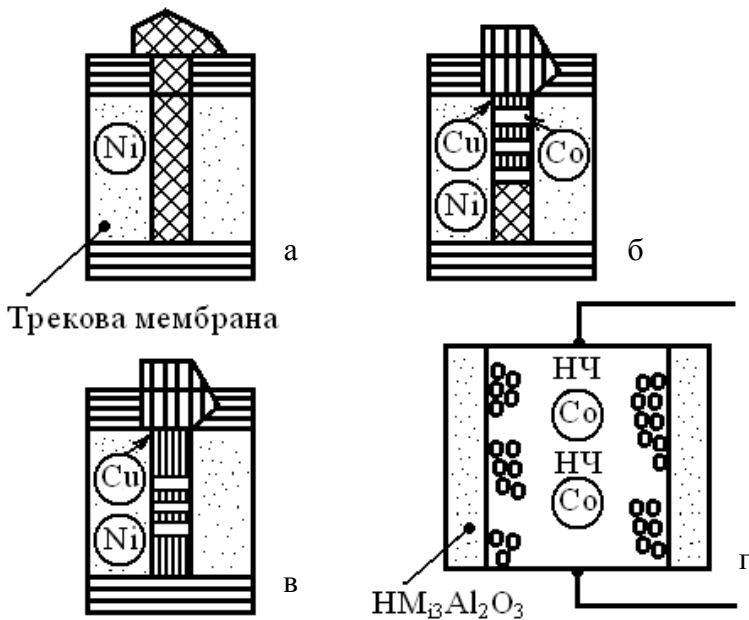


Рисунок 6.7 – Схематичне зображення морфології електрохімічно осаджених НД Ансермета:
 а – гомогенний НД Ni ($l = 600$ нм, $d = 80$ нм);
 б – гібридний НД $[\text{Co}(10)/\text{Cu}(10)]_{150}/\text{Ni}(3000)$;
 в – гібридний НД $\text{Cu}(1000) [\text{Co}(10)/\text{Cu}(10)]_5 / \text{Cu}(4900)$;
 г – НД Co + НЧ Co або НЧ вуглецю ($l = 50$ мкм, $d = 200$ нм,
 $r_{\text{НЧ}} = (6,7 \pm 4)$ нм) НЧ - наночастинка

Але, як ми побачимо далі, перспектива використання НД із ГМО у мікрофізиці значно більша порівняно із багатошаровими плівковими матеріалами.

6.3 Застосування ФК і НД

У підрозділі 6.1 ми відзначили, що в ФК можуть мати місце нові фізичні ефекти (так звані обернені закони). Зараз ми зупинимося більш детально на цьому питанні з точки зору можливого практичного застосування.

Фундаментальними характеристиками речовини, які визначають поширення електромагнітних хвиль, є відносні діелектрична (ϵ) і магнітна (μ) проникності. Вони пов'язані із частотою і хвильовим числом співвідношенням:

$$n\omega^2/c^2 = k^2, \quad n^2 = \epsilon\mu.$$

Одночасно зміна знака μ і ϵ не впливає на це рівняння. Таким чином, факт можливого існування речовини із $\epsilon, \mu < 0$ не суперечить основним законам природи, але до цього часу не була виявлена. І лише дослідження ФК свідчать про те, що деякі із них, саме і є такими речовинами (їх назвали «лівими» речовинами на відміну від «правих», у яких $\epsilon, \mu > 0$).

Терміни «ліві», «праві» впливають безпосередньо із рівнянь Максвелла для плоскої монохроматичної хвилі:

$$[\vec{k}\vec{E}] = \frac{\omega\mu\vec{H}}{c}, \quad [\vec{k}\vec{H}] = \frac{\omega\epsilon\vec{E}}{c}$$

де \vec{k} – хвильовий вектор ($\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda}$).

Якщо $\epsilon, \mu > 0$, то $\vec{E}, \vec{H}, \vec{k}$ утворюють праву трійку векторів, причому напрями \vec{k} і вектора Пойтинга збігаються. У «лівих» речовин – навпаки, тобто $v_{\text{гр}}$, яка паралельна \vec{k} , від'ємна. На основі «лівих» речовин створюються унікальні прилади для оптоелектроніки. Наприклад, випукла лінза працює як розсіювальна, а плоскопаралельна пластина може фокусувати випромінювання як лінза.

Ефект суперпризми, відкритий Г. Косакою та ін. (1998 р.), також набуває застосування в опто-електроніці. Суть ефекту полягає у такому. Якщо виготовити методом літографії ФК, що складається із нанодисків α -Si ($n=3,24$) і SiO₂ ($n=1,46$), то одержаний ФК буде «лівим» (рис. 6.8).

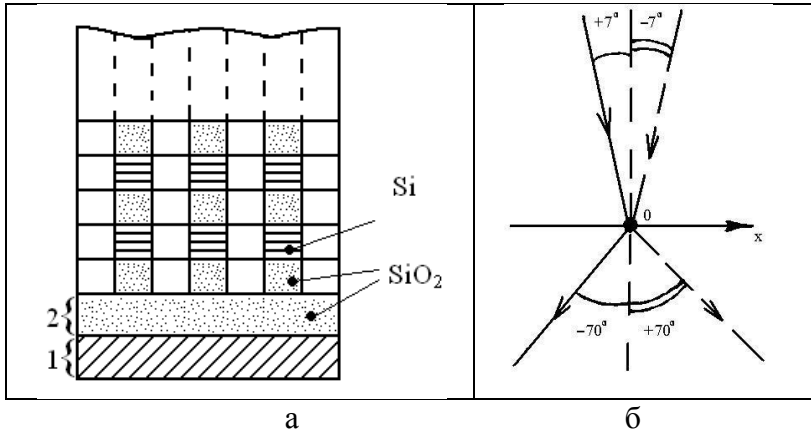


Рисунок 6.8 – Фотонний кристал із нанодисків α -Si і SiO_2 (а) і схема заломлення променя (б):
1 – підкладка; 2 - буферний шар

Висновок

Розглянемо перспективи можливого застосування матеріалів НТ.

Ми повинні констатувати факт, що на цьому етапі розвитку НТ має сенс обговорювати не стільки їх досягнення, як перспективи можливого застосування. Поряд із цим, зазначимо, що фізико-хімічні властивості НМ настільки унікальні, що в недалекому майбутньому нові явища, закони й ефекти будуть спостерігатися і відкриватися (це вже до великої міри здійснюється) у складно-структурних штучних середовищах, а не у вакуумі, де фізичні явища вже досить добре вивчені. Це є наука і технологія на стиці фізики, хімії, матеріалознавства, нанотехнології та наноприладобудування. Щодо НД відзначимо, що вже є моделі логічних елементів на основі кремнієвих НД (Горвардський університет), які значно легше виготовляти. Це відкриває перспективу створення мініатюрних надшвидких комп'ютерів. НД

можуть використовуватися при створенні детекторів хвороботворних мікроорганізмів.

Задачі і вправи

Задача 1. Дати загальну характеристику 2D-НК.

Задача 2. Пояснити причину виникнення фотонної забороненої зони в ФК.

Задача 3. Показати схематично морфологію трьох типів плівкових НД Ансермета. З чим пов'язана велика зацікавленість у вивченні ГМО в НД на основі Co і Cu?

Задача 4. Знайти електричний опір НД Ансермета трьох типів. Питомий опір плівкових шарів: $\rho_{Cu} = 2 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, $\rho_{Co} = 7 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, $\rho_{Ni} = 8 \cdot 10^{-8}$ Ом·м.

Письмова робота на тему: «Фулерени, нанотрубки і фотонні кристали».

Письмова робота включає дві задачі і одне запитання із вказаної тематики.

Список література

1. Проценко І. Ю., Шумакова Н.І. Основи матеріалознавства наноелектроніки / І. Ю Проценко, Н.І. Шумакова //.- Суми : СумДУ, 2003. –С. 110.

Список використаної літератури

1. A seamless three-dimensional carbon nanotube graphene hybrid material / Y. Zhu, L. Li, C. Zhang et al. // Nat. Commun. – 2012. – Vol. 3. – P. 1225.

2. Фулерени: перспективи практичного застосування в медицині, біології та екології / Д. В. Щур, З. А. Матисіна, С. Ю. Загинайченко та ін. // Вісник Дніпропетровського

університету. Біологія. Екологія. – 2012. – Вип. 20, Т. 1. – С. 139–145.

3. Браже Р. А. Теплопроводность углеродных супракристаллических нанотрубок / Р. А. Браже, В. С. Нефедов // ФТТ. – 2012. – Т. 54, Вып. 7. – С. 1435–1438.

4. High hydrogen-adsorption-rate material based on graphane decorated with alkali metals / L. Yu. Antipina, P. V. Avramov, S. Sakai et al. // Phys. Rev. B. – 2012. – Vol. 86. – P. 085435.

5. Аэрозольный синтез однослойных углеродных нанотрубок и их применение / А. Г. Насибулин, С. Д. Шандаков, М. Ю. Тиммерманс и др. // Успехи химии. – 2011. – Т. 8. – С. 805–820.

6. Морозов С. В. Новые эффекты в графене с высокой подвижностью носителей / С. В. Морозов // УФН. – 2012. – Т. 182, № 4. – С. 437–442.

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

8. Новоселов К. С. Графен: материалы Флатландии / К. С. Новоселов // УФН. – 2011. – Т. 181, № 12. – С. 1299–1311.

9. Графен: химические подходы к синтезу и модифицированию / Е. Д. Грайфер, В. Н. Макотченко, А. С. Назаров и др. // Успехи химии. – 2011. – Т. 8. – С. 784–804.

10. Ивановская В. В. Атомно-модифицированные нанотрубки / В. В. Ивановская, А. Л. Ивановский // Успехи химии. – 2011. – Т. 8. – С. 761–783.
11. Marulanda J. M. Carbon Nanotubes Applications on Electron Devices / J. M. Marulanda. – Croatia : InTech, 2011. – 556 p.
12. Буранова Ю. С. Изучение нанотрубок с кобальтом в качестве наполнителя методами просвечивающей электронной микроскопии / Ю. С. Буранова // Труды МФТИ Физика, электроника, нанотехнологии. – 2011. – Т. 3, № 3. – С. 30–41.
13. Baleanu D. New Trends in nanotechnology and fractional calculus applications / D. Baleanu, Z. B. Gven, J. A. Tenreiro Machado // London New York: Springer Dordrecht Heidelberg, 2010. – 531 p.
14. Заячук Д. М. Нанотехнології і наноструктури / Д. М. Заячук // Львів : Львівська політехніка. – 2009. – 580 с.
15. High-speed memory from carbon nanotube field-effect transistors with high-gate dielectric / M. Rinkio, A. Johansson, G. S. Paraoanu et al. // Nano Lett. – 2009. – Vol. 9. – P. 643-647.
16. Нанотехнологии. Азбука для всех / под ред. Ю. Д. Третьякова. – Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 368 с.
17. Иглы на основе многостенных углеродных нанотрубок для сканирующей зондовой микроскопии / О. В. Демичева, Г. Б. Мешков, О. В. Сеницына и др. // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 3, № 11 – С. 118–123.

18. Bhushan B. Springer handbook of nanotechnology / B. Bhushan. – German : Springer science+Business media, Inc., 2007. – 1916 p.
19. Паршин П. Б. «Нанотехнологическая революция» и проблема коммерциализации нанотехнологий / П. Б. Паршин // Аналитические записки НКСМИ МГИМО (У) МИД России. – 2007. – № 8 (28). – С. 9.
20. Раков Э. Г. Нанотрубки и фуллерены / Э. Г. Раков. – Москва : Мир, 2006. – 376 с.
21. Popov V. N. Research to nanotechnology carbon nanotubes: from basic / V. N. Popov, P. Lambin. – Bulgaria : Springer, 2006. – 253 p.
22. Корнилов М. Ю. Пять новелл о нанокуглероде / М. Ю. Корнилов // Химия и жизнь. – 2005.– № 1. – С. 35–38.
23. Пахомов С. Нанотехнологии на службе Intel. / С. Пахомов // Компьютер Пресс. – Т. 4. – 2005.
24. Фуллерен в среде аммиака / В. Н. Фокин, Ю. М. Шульга, Э. Э. Фокина и др. // АЭЭ. – 2004. – № 6 (14). – С. 20–23.
25. Марголин В. И. Основы нанотехнологий: учеб. пос. / В. И. Марголин // Санкт-Петербург: СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2004. – 306 с.
26. Шпилевский Э. М. Металл-фуллереновые пленки: получение, свойства, применение / Э. М. Шпилевский // Алмазные пленки и пленки родственных материалов. – Харьков : ННЦ ХФТИ, 2003. – С. 242–263.
27. Magnetoresistance properties of granular nanowires composed of C nanoparticles embedded in a Co matrix /

J. E. Wegrowe, A. Sallin, A. Fabian et al. // *Phys. Rev. B.* – 2003. – Vol. 65.– BR1-BR4.

28. Харламов А. И. Полые и нитеподобные наноструктуры ВС / А. И. Харламов, Н. В. Кирилова, С. Н. Каверина // *Теорет. и эксперим. химия.* – 2003.– Т. 39, № 3. – С. 141–146.

29. О возможном пути образования фуллеренов и углеродных нанотрубок / Н. А. Поклонский, О. Н. Бубель, Е. Ф. Кисляков и др. // *Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах.* – Минск : Технопринт, 2002. – С. 190–191.

30. Харламов А. И. Новый способ получения углеродных трубок / А. И. Харламов, Н. В. Кириллова, А. А. Харламова // *Теорет. и эксперим. химия.*– 2002. – Т. 38, № 6. – С. 347–352.

31. Покропивный В. В. Двумерные нанокompозиты: фотонные кристаллы и наномембраны (обзор). I. Виды и изготовление / В. В. Покропивный // *Порошковая металлургия.* – 2002. – № 5–6. – С. 45–54.

32. Покропивный В. В. Неуглеродные нанотрубки (обзор). III. Свойства и применения / В. В. Покропивный // *Порошковая металлургия.* – 2002. – № 3-4. – С. 13–27.

33. Покропивный В. В. Двумерные нанокompозиты: фотонные кристаллы и наномембраны (обзор). II. Свойства и применение / В. В. Покропивный // *Порошковая металлургия.* – 2002. – № 7–8. – С. 39-53.

34. Tailoring anisotropic MR and GMR hysteresis loops with spin-polarized current injection / J.-E. Wegrowe, D. Kelly, X. Hoffer et al. // *J. Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 89, № 11. – P. 7127–7129.

35. Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах. – Минск: Технопринт, 2002. – С. 20–21; 24–25; 64; 95; 112–116; 151–152; 204–205; 208–209.

36. Чурилов Г. Н. Плазменный синтез фуллеренов (обзор) / Г. Н. Чурилов // ПТЭ – 2000. – № 1. – С. 5–15.

37. Раков Е. Г. Методы получения углеродных НТ / Е. Г. Раков // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 1. – С. 41–59.

38. Аксьонова Н. А. Структура та фізичні властивості фулериту C_{60} : автореф. дис. ... канд. фіз.- мат. наук : 01.04.09 / ФТІНТ НАНУ. – Харків, 1999. – 18 с.

39. Структура и параметр решетки тонких пленок C_{60} / А. Т. Пугачев, Н. П. Чуракова, Н. И. Горбенко и др / ФНТ. – 1999. – Т. 25, № 3. – С. 298–304.

40. Нанотрубки графитоподобного BN / Т. С. Бартницкая, Г. С. Олейник, В. В. Покропивный и др // Сверхтвердые материалы. – 1998. – №6. – С. 71–74.

41. Anisotropic MR as a probe of magnetization reversal in individual nano-sized Ni wires / J.-E. Wegrowe, S. E. Gilbert, D. Kelly et all. // IEEE Trans. on Magnetics.– 1998. – Vol. 34, № 4. – P. 903–905.

42. Смехнов А. А. Установка для получения фуллеренов / А. А. Смехнов, Я. В. Иваськевич // Сверхтвердые материалы. – 1997. – № 3. – С. 68–69.

43. Золотухин И. В. Фуллерен – новая форма углерода / И. В. Золотухин // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 2. – С. 51–56.

44. Созин Ю. И. Фуллериты и влияние на них высоких температур и давлений / Ю. И. Созин., М. Я. Кацай // Сверхтвердые материалы. – 1995. – № 5. – С. 54–56.

45. Doudin B. A new method to construct nanostructured materials of controlled morphology / B. Doudin,

J.-Ph. Ansermet // Nanostruct. Mat.– 1995.- Vol. 6.– P. 521–524.

46. Electron transport in multilayered Co/Cu nanowires / B. Voegeli, A. Blondel, B. Doudin et al. // J. Magnetism and Magn. Mat. – 1995. – Vol. 151. – P. 388–395.

47. Елецкий А. В Фуллерены / А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов. – УФН. – 1993. – Т. 163, № 2.– С. 33–60.

48. Свечников С. В. Новые нетрадиционные материалы для опто- и микроэлектроники / С. В. Свечников // Оптоэл. и полупровод. техника. – 1993. – Вып. 26. – С. 3–17.

49. Orientational disorder in solvent-free solid C70 / G. V. M. Vaughan, P. A. Heiey, D. E. Luzzi et al. // Science. – 1991. – Vol. 254, № 5036. – P. 1350-1353.

50. Электросинтез фуллеритов / А.А. Чеховский, Д. В. Щур, С. Ю. Загинайченко и др. // Фуллерены и фуллереподобные структуры в конденсированных средах.- Минск: Технопринт, 2002. – С. 214–215.

Навчальне видання

Проценко Іван Юхимович,
Шумакова Наталія Іванівна

Наноматеріали і нанотехнології в електроніці

Підручник

Дизайн обкладинки М. О. Шумакової
Редактори: Н. З. Клочко, С. М. Симоненко
Комп'ютерне верстання: Н. І. Шумакової

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 9,07. Обл.-вид. арк.8,41. Тираж 50 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач
Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12. 2007.