

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет радіоелектроніки

Факультет Електронної та біомедичної інженерії
(повна назва)

Кафедра Мікроелектроніки, електронних приладів та пристроїв
(повна назва)

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА Пояснювальна записка

рівень вищої освіти другий (магістерський)

Аналіз сучасних наноструктур для перспективних приладів мікро- та
наноелектроніки
(тема)

Виконав:

здобувач 2 року навчання
групи МНПМ-23-1

Волков О.А.
(прізвище, ініціали)

Спеціальність 176 Мікро- та наносистемна техніка
(код і повна назва спеціальності)

Тип програми освітньо-професійна

Освітня програма Мікро- та наноелектронні
прилади і пристрої
(повна назва освітньої програми)

Керівник проф. Грицунов О.В.
(посада, прізвище, ініціали)

Допускається до захисту

Зав. кафедри

(підпис)

Ігор БОНДАРЕНКО

(прізвище, ініціали)

Харківський національний університет радіоелектроніки

Факультет _____ Електронної та біомедичної інженерії _____

Кафедра _____ Мікроелектроніки, електронних приладів та пристроїв _____

Рівень вищої освіти _____ другий (магістерський) _____

Спеціальність _____ 176 Мікро- та наносистемна техніка _____
(код і повна назва)

Освітня програма _____ Електронні прилади та пристрої _____
(повна назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Зав. кафедри _____
(підпис)

« _____ » _____ 2025 р.

ЗАВДАННЯ

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ

Здобувачеві _____ Волкову Олександрю Анатолійовичу _____

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи _____ Аналіз сучасних наноструктур для перспективних приладів мікро- та наноелектроніки

затверджена наказом по університету від _____ 06.12.2024 р. № 1284Ст _____

2. Термін подання студентом роботи до екзаменаційної комісії _____ 31.12 _____ 2024 р.

3. Вихідні дані до роботи: підібрати перспективні напівпровідникові наноструктури для інтегральних мікросхем з такими фізичними параметрами: мінімальна відносна концентрація носіїв 4×10^{-3} ; мінімальна рухомість носіїв $2 \times 10^1 \text{ м}^2/\text{В с}$; максимальна міжшарова відстань $3,4 \times 10^{-10} \text{ м}$; типова енергетична щільність $(0,6 \dots 0,7) \times 10^{-19} \text{ Дж}$; діапазон робочих температур $220 \dots 390 \text{ К}$.

4. Перелік питань, що потрібно опрацювати в роботі

1. ОСНОВНІ ТИПИ НАНОСТРУКТУР

2. ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОЩУВАННЯ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ МІКРО- ТА НАНОЕЛЕКТРОНІКИ

3. ФІЗИЧНІ ПРОЦЕСИ В НАНОСТРУКТУРАХ І ТИПОВІ ЕЛЕКТРОННІ ПРИЛАДИ НА ЇХ ОСНОВІ

4. ПРИЛАДИ ОПТОЕЛЕКТРОНІКИ ТА ФІЗИЧНОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ НА БАЗІ НАНОСТРУКТУР

5. Перелік графічного матеріалу із зазначенням креслеників, схем, плакатів, комп'ютерних ілюстрацій (слайдів) _____

Слайди: 16 одиниць _____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

	Назва етапів роботи	Терміни виконання етапів	Примітка
	Отримання завдання	21.11.2024 р.	
	Огляд інформаційних джерел	21.11–25.11	
	Створення проекту	26.11–28.11	
	Розробка конструкції пристрою	29.11–30.11	
	Пояснювальна записка	01.12–14.12	
	Підготовка презентації	15.12–21.12	
	Рецензування, нормоконтроль	21.12–30.12	
	Здача роботи на кафедрі	31.12.2024 р.	

Дата видачі завдання 21 листопада 2024 р.

Здобувач _____

(підпис)

Керівник роботи _____  _____ проф. Грицунов О.В.

(підпис)

(посада, прізвище, ініціали)

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка містить: 55 с., 34 рис., 2 додатки, 16 джерел.

НАНОСТРУКТУРА, ГРАФЕН, ФУЛЕРЕН, НАНОТРУБКА,
ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОЩУВАННЯ, МІКРОСХЕМА, ФІЗИЧНА ЕЛЕКТРОНІКА

Об'єкт дослідження – сучасні наноструктури для перспективних приладів мікро- та наноелектроніки.

Предмет дослідження – технології та застосування перспективних наноструктур.

Мета роботи – фізичний аналіз сучасних наноструктур для подальшого застосування їх в перспективних приладах мікро- та наноелектроніки.

Метод дослідження – порівняльне дослідження фізичних параметрів та характеристик об'єктів.

Проведено аналіз сучасних наноструктур для перспективних приладів мікро- та наноелектроніки, докладний огляд їх типів, а також атомарної будови. Розглянуто переваги та недоліки відомих методів вирощування наноструктур. Подальший розвиток сучасних наноструктур, як основи для створення інноваційних пристроїв мікро- та наноелектроніки, дозволить вирішити низку глобальних технічних та соціальних викликів, забезпечуючи прогрес у різних сферах науки та техніки

Результати досліджень можуть бути використані при розробці конструкцій і технологій майбутніх мікросхем та приладів фізичної електроніки.

Прогнозні припущення про розвиток об'єкта дослідження – експериментальне дослідження рекомендованих наноструктур.

ABSTRACT

The explanatory note contains: 55 pp., 34 fig., 2 appendices, 16 sources

NANOSTRUCTURE, GRAPHENE, FULLERENE, NANOTUBE, GROWTH TECHNOLOGY, MICROCHAIN, PHYSICAL ELECTRONICS

The object of research is modern nanostructures for promising micro- and nanoelectronic devices.

The subject of research is technologies and applications of promising nanostructures.

The purpose of the work is physical analysis of modern nanostructures for their further application in promising micro- and nanoelectronic devices.

The research method is a comparative study of physical parameters and characteristics of objects.

An analysis of modern nanostructures for promising micro- and nanoelectronic devices was carried out, a detailed review of their types, as well as atomic structure. The advantages and disadvantages of known methods for growing nanostructures were considered. Further development of modern nanostructures, as the basis for creating innovative micro- and nanoelectronic devices, will allow solving a number of global technical and social challenges, ensuring progress in various fields of science and technology.

The results of the research can be used in the development of designs and technologies of future microcircuits and devices of physical electronics.

Forecast assumptions about the development of the object of research are experimental study of recommended nanostructures.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ	7
ВСТУП.....	8
1 ОСНОВНІ ТИПИ НАНОСТРУКТУР.....	9
1.1 Квантові точки.....	9
1.2 Графен і двовимірні матеріали	9
1.3 Методи отримання наноструктур.....	12
1.4 Оптичні властивості наноструктур	13
1.5 Електронні властивості наноструктур	14
1.6 Механічні властивості наноструктур.....	15
1.7 Теплопровідність наноструктур	16
1.8 Типи наноструктур.....	16
2 ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОЩУВАННЯ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ МІКРО- ТА НАНОЕЛЕКТРОНІКИ.....	23
2.1 Хімічне осадження з газової фази (CVD).....	23
2.2 Метод лазерної абляції	25
2.3 Метод дугового розряду.....	27
2.4 Перспективні методи	31
3 ФІЗИЧНІ ПРОЦЕСИ В НАНОСТРУКТУРАХ І ТИПОВІ ЕЛЕКТРОННІ ПРИЛАДИ НА ЇХ ОСНОВІ	38
3.1 Довгі нитки з нанотрубок.....	38
3.2 Найтонші нанотрубки	40
3.3 Кільця з нанотрубок.....	41
3.4 Заточення багат шарових нанотрубок	43
3.5 Типові електронні прилади на основі наноструктур.....	44
4 ПРИЛАДИ ОПТОЕЛЕКТРОНІКИ ТА ФІЗИЧНОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ НА БАЗІ НАНОСТРУКТУР.....	48
ВИСНОВКИ.....	53
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	54
Додаток А. Відомість кваліфікаційної роботи	Ошибка! Закладка не определена.

Додаток Б. Презентація..... **Ошибка! Закладка не определена.**

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І
ТЕРМІНІВ

- ALD – атомно-шарове напилення
- CNT – вуглецева нанотрубка
- CVD – хімічне осадження з газової фази
- EPD – електрофоретичне осадження
- MWCNT – багатостінна нанотрубка
- PECVD – плазмохімічне CVD
- PVD – фізичне осадження з парової фази
- SWCNT – одностінна нанотрубка

ВСТУП

Сучасні наноструктури є ключовим елементом науково-технічного прогресу в галузі мікро- та наноелектроніки. Їхній розвиток відкриває нові горизонти для створення мініатюрних, високопродуктивних і енергоефективних пристроїв. Завдяки особливим фізико-хімічним властивостям, які проявляються на нанорівні, такі структури забезпечують унікальні можливості для інженерних рішень, які були недосяжними в традиційних матеріалах.

Ключова роль нанотехнологій у розробці перспективних пристроїв полягає у здатності контролювати електронні, оптичні, теплові й механічні характеристики матеріалів, змінюючи їх на атомарному рівні. Наприклад, квантові точки, графен, квантові дроти та інші наноматеріали вже знаходять застосування у виробництві транзисторів, сенсорів, світлодіодів та систем зберігання інформації.

Актуальність досліджень у цій сфері обумовлена глобальними викликами, зокрема потребою у збільшенні продуктивності пристроїв при зниженні їх енергоспоживання. Аналіз сучасних наноструктур дає змогу визначити їхні перспективи та знайти нові способи оптимізації технологічних процесів для створення електроніки майбутнього.

1 ОСНОВНІ ТИПИ НАНОСТРУКТУР

1.1 Квантові точки

Квантова точка – відома як напівпровідниковий нанокристал або штучний атом – кристал напівпровідника, розмір якого має порядок декількох нанометрів. Зазвичай вони містять від 100 до 1000 електронів і мають розмір від 2 до 10 нанометрів, або 10–50 атомів, в діаметрі. Для точок розміром 10 нанометрів в діаметрі, приблизно 3 мільйони квантових точок могли б бути викладені в ряд, щоб поміститися у межах ширини пальця людини.

Особливості: нанооб'єкти, що проявляють квантово-розмірні ефекти, які забезпечують регульовані оптичні та електронні властивості.

Застосування: світлодіоди (LED), сонячні батареї, дисплеї, біосенсори.

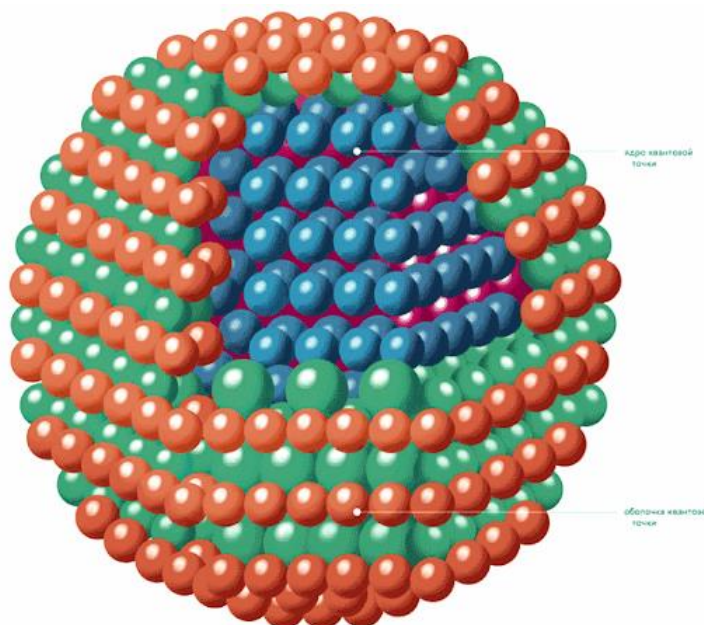


Рисунок 1.1 – Квантова точка

1.2 Графен і двовимірні матеріали

Графен – двовимірний матеріал, одна з алотропних форм вуглецю, моноатомний шар атомів вуглецю із гексагональною структурою. Графен був

відкритий в 2004 Андрієм Геймом та Костянтином Новосьоловим із Манчестерського університету. За це відкриття Гейм та Новосьолов були нагороджені Нобелівською премією з фізики за 2010.

Графен схожий за своєю будовою на окремий атомний шар у структурі графіту – атоми вуглецю утворюють стільникову структуру з міжатомною відстанню 0,142 нм. Без опори графен має тенденцію згортатися, але може бути стійким на підкладці. Більше того, графен був отриманий також без підкладки у вільному підвішеному стані, розтягнутий на опорах.

Особливості: висока провідність, міцність, гнучкість і прозорість.

Застосування: транзистори, гнучкі дисплеї, високочастотні пристрої.

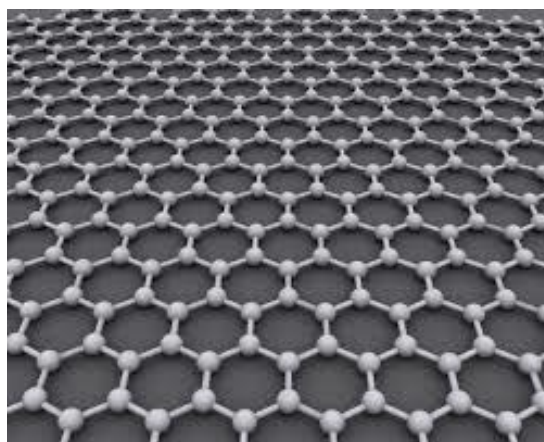


Рисунок 1.2 – Графен

1.2.1 Наноплівка.

Наноплівки – це тонкі шари матеріалу товщиною від кількох нанометрів до декількох сотень нанометрів, які відіграють важливу роль у сучасній наноелектроніці. Завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям, зокрема квантовим ефектам, високій електропровідності, термо- та корозійній стійкості, наноплівки забезпечують створення надтонких, високопродуктивних і енергоефективних електронних пристроїв.

Основні типи наноплівки:

- металеві наноплівки. Використовуються для створення провідників, електродів і екранів. Вони мають високу електропровідність і стабільність. Наприклад: наноплівки золота, срібла, міді;
- напівпровідникові наноплівки. Основні матеріали для транзисторів і мікропроцесорів. Вони забезпечують контрольовану провідність. Наприклад: кремній, оксид цинку (ZnO), дисульфід молібдену (MoS₂);
- діелектричні наноплівки. Використовуються як ізоляційні шари для зниження струмів витоку. Наприклад: кремній діоксид (SiO₂), алюміній оксид (Al₂O₃);
- магнітні наноплівки. Застосовуються в запам'ятовуючих пристроях, зокрема жорстких дисках і магнітних сенсорах. Наприклад: наноплівки на основі кобальту або нікелю;
- гібридні наноплівки. Поєднують властивості кількох матеріалів для підвищення функціональності. Особливості: тонкі шари матеріалів з керованими електронними, оптичними та магнітними властивостями. Застосування: тонкоплівкові транзистори, покриття для сонячних елементів.

1.2.2 Нанокompозити.

Нанокompозити – це матеріали, які складаються з двох або більше різних компонентів, один з яких має розміри в наномасштабі (від 1 до 100 нанометрів). Вони поєднують властивості цих компонентів, щоб створити матеріал з новими, часто покращеними властивостями, порівняно з окремими компонентами. Основні типи нанокompозитів включають:

- полімерні нанокompозити: ці композити мають полімерну матрицю, в яку вводяться наночастинки, такі як нанотрубки, графен, або нанокристали. Це покращує механічні, теплові або електричні властивості матеріалу;

- металеві наноккомпозити: в цих матеріалах металеві матриці змішуються з наночастинками неметалевих матеріалів. Це дозволяє поліпшити корозійну стійкість, електричну провідність або інші механічні властивості;
- керамічні наноккомпозити: в основі таких композитів лежать керамічні матеріали, збагачені наночастинками. Це може значно поліпшити їх механічну міцність та термостійкість. Особливості: поєднання властивостей різних наноматеріалів для створення багатофункціональних структур.

Застосування: сенсори, енергозберігаючі матеріали, біоелектроніка.

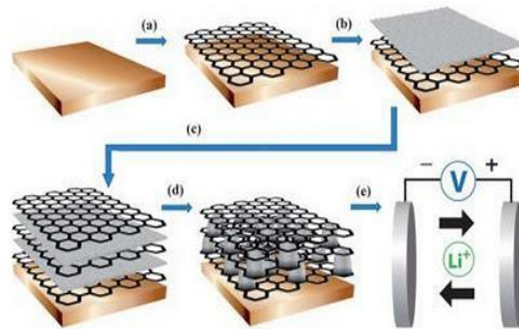


Рисунок 1.3 – Наноккомпозити

1.3 Методи отримання наноструктур

Методи "згори вниз":

- літографія – (фотолітографія, електронно-променева літографія): створення наноструктур за допомогою видалення матеріалу;
- окислення – формування наноплівки на основі хімічної реакції.

Методи "знизу вгору":

- хімічне осадження з газової фази (CVD) - отримання наноплівки і нанодотів;

- фізичне осадження з парової фази (PVD) - створення тонких плівок під вакуумом;
 - самоорганізація - природне формування структур під впливом фізико-хімічних взаємодій;
- Інноваційні методи:
- атомно-шарове напилення (ALD) - надточне осадження матеріалів шар за шаром;
 - молекулярно-променева епітаксія - отримання монокристалічних плівок у вакуумі.

1.4 Оптичні властивості наноструктур

Оптичні властивості наноструктур – це важлива характеристика матеріалів, яка залежить від їх розміру, форми та складу на нано- та мікромасштабах. В наноструктурах розмір частинок часто стає порівняним або навіть меншим за довжину хвилі світла, що призводить до прояву нових, а часто й непередбачуваних оптичних ефектів. Основні аспекти оптичних властивостей наноструктур включають: плазмонні ефекти, квантові розміри, фотонні кристали, оптичне ущільнення та абсорбція, нелінійні оптичні ефекти, метаматеріали.

Застосування оптичних властивостей наноструктур:

- фотоніка та оптоелектроніка - використання в сенсорах, лазерах, світлодіодах, сонячних елементах;
- медичні діагностики - наночастинки використовуються для підвищення чутливості біомаркерів, що дає можливість точнішої діагностики;
- оптичні дисплеї та сенсори - наноструктури можуть бути використані для створення нових типів дисплеїв та сенсорних пристроїв;

- технології стійкого енергозбереження – використовуються у сонячних панелях та інших пристроях для збору та перетворення енергії.



Рисунок 1.4 – Використання оптичних властивостей наноструктур у лазері

1.5 Електронні властивості наноструктур

Електронні властивості наноструктур – це властивості матеріалів, які визначаються їхньою поведінкою на нано- та мікроскопічних розмірах, що значно відрізняються від властивостей макроскопічних матеріалів. У наноструктурах електронні ефекти можуть бути значно більш вираженими через квантові ефекти, поверхневі явища та дискретизацію енергетичних рівнів: квантові ефекти, тунелювання, поверхневі та межові ефекти, мобільність електронів, механізм провідності, ефекти поверхневих плазмонів, топологічні властивості, переходи між різними фазами.

Застосування електронних властивостей наноструктур:

- нанотранзистори - використовуються в сучасних комп'ютерних чіпах для збільшення швидкості та зменшення розміру елементів;
- сенсори та детектори - наноматеріали можуть бути використані в сенсорах для виявлення хімічних або біологічних речовин завдяки високій чутливості;

- нанопроводи та нанокompозити. Використовуються для створення високопродуктивних електронних пристроїв, таких як акумулятори, суперконденсатори та сонячні елементи;
- квантові обчислення. Завдяки квантовим ефектам наноструктури можуть бути основою для майбутніх квантових комп'ютерів.

1.6 Механічні властивості наноструктур

Механічні властивості наноструктур відрізняються від властивостей їхніх макроскопічних аналогів через вплив квантових ефектів, високої поверхневої енергії та межових явищ, оскільки в наноструктурах велика частина атомів знаходиться на поверхні чи на межах зерен. Ці особливості значно впливають на механічні характеристики матеріалів, зокрема на міцність, жорсткість, в'язкість і інші параметри: підвищена міцність, ефект високоміцних матеріалів, пластичність і деформація, твердість та жорсткість, розтягнення та розрив, стійкість до втоми та зносу.

Застосування механічних властивостей наноструктур:

- високоміцні матеріали - використовуються для створення конструкцій, які повинні витримувати великі механічні навантаження, наприклад, у космонавтиці, авіації та машинобудуванні;
- нанокompозити - полімери та метали з наночастинками для підвищення зносостійкості, термостійкості та механічної міцності;
- захисні покриття - наноматеріали застосовуються для виготовлення покриттів, які захищають від механічного зносу та корозії;
- нанотехнології для медицини - високоміцні матеріали використовуються для виготовлення медичних пристроїв та імплантатів, що мають високі механічні характеристики.

1.7 Теплопровідність наноструктур

Теплопровідність наноструктур є важливим аспектом їх фізичних властивостей і значно відрізняється від теплопровідності макроскопічних матеріалів через квантові ефекти, збільшену поверхневу площу та особливості взаємодії між атомами чи молекулами на наномасштабі. Властивості теплопровідності у наноматеріалах можуть варіюватися залежно від їхньої структури, розміру, форми та складу. Ось основні аспекти теплопровідності наноструктур: малі розміри та зменшення теплопровідності, поверхневі ефекти, температурна залежність теплопровідності.

Застосування теплопровідності наноструктур:

- охолодження електронних пристроїв - висока теплопровідність графену та нанотрубок може бути використана для створення нових матеріалів для ефективного відведення тепла від мікросхем, що дозволяє покращити ефективність електронних пристроїв;
- теплоізоляція - нанокompозити можуть бути використані для виготовлення високоефективних теплоізоляційних матеріалів, що знижують теплові втрати в будівлях або промислових об'єктах;
- термогерметики та термопровідні композити - використання наночастинок для підвищення теплопровідності композитних матеріалів, які використовуються в термогерметичних і теплообмінних системах;
- терморегуляція – у виготовленні пристроїв для ефективної терморегуляції, де потрібна висока теплопровідність для передачі тепла;

1.8 Типи наноструктур

1.8.1 Алмаз.

Звичайними формами існування вуглецю у вільному стані у природі є алмаз та графіт. Основна відмінність у будові алмазу та графіту – форма їхніх

кристалічні ґраток. Наприклад, структура кристалічних ґрат алмазу показана на рис. 1.5.

Елементарний осередок кристала алмазу представляє зі-бій тетраедр, у центрі та чотирьох вершинах якого розташовані атоми вуглецю. Атоми, розташовані у вершинах тетраедра, утворять центр нового тетраедра і, таким чином, кожен з них також оточений ще чотирма атомами тощо. Всі атоми вуглецю в кристалічній решітці розташовані на однаковій відстанні (1,54-) один від одного. Кожен із них пов'язаний з іншими атомами С неполярним ковалентним зв'язком, і разом вони утворять у кристалі, хоч би яких розмірів він був, одну гігантську молекулу.

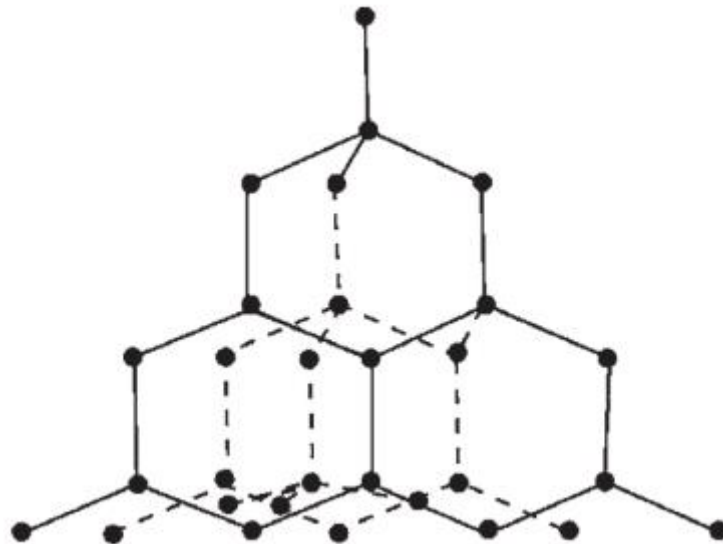


Рисунок 1.5 – Структура кристалічних ґрат алмазу

1.8.2 Графіт.

Структура кристалічних ґрат графіту показана на рис. 1.6. Кристали графіту побудовані з паралельних один одному площин, у яких атоми вуглецю розташовані по кутах правильних шестикутників. Відстань між сусідніми атомами вуглецю (сторона кожного шестикутника) – 1,42, між сусідніми площинами – 3,35. Кожна площина дещо зміщена по відношенню до сусідніх площин (рис. 1.6), а кожен атом вуглецю в площинах графіту (у графенових

площинах) пов'язаний із трьома сусідніми атомами неполярними валентними зв'язками.

Зв'язок між атомами вуглецю, розташованими в сусідніх площинах, дуже слабкий (міжмолекулярний, обумовлений силами Ван-дер-Ваальса). У зв'язку з такими особливостями кристали графіту легко розшаровуються на окремі лусочки навіть при малих навантаженнях.

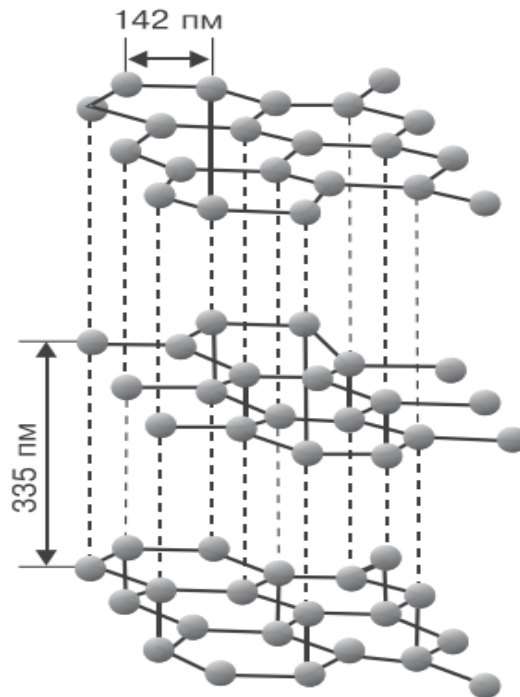


Рисунок 1.6 – Структура кристалічних ґрат графіту

Теплопровідність графіту, виміряна у напрямі плоскості шарів, у п'ять разів більша за теплопровідність, виміряну в поперечному напрямку; електрична провідність у площинному напрямку в десять тисяч разів перевищує провідність у поперечному напрямку.

1.8.3 Карбін.

Третю форму елементарного вуглецю – карбін – відкрили у 60-х роках ХХ століття. Карбін є лінійною структурою. Це ланцюжки з атомів вуглецю, пошиті подвійними зв'язками ($=C=C=$) або чергуються одинарними і потрійними зв'язками (СЗ). Надміцний конструкційний матеріал останніх років – вуглецеві волокна – утворений полікристалічний карбін. Такі надміцні волокна мають

провідні властивості. Нещодавно лінійні ланцюжки з атомів вуглецю довжиною до 100 нм спостерігали і всередині нанотрубок, причому їхня присутність істотно впливає на електричні властивості нанотрубок.

1.8.4 Фулерени.

Ще зовсім недавно вважали, що вуглець може існувати лише у двох формах – у вигляді графіту та у вигляді алмазу. Але експериментальні дослідження останніх років похитнули цю аксіому. У 1985 році була відкрита раніше невідома форма вуглецю – фулерени. Молекула фулерену C₆₀ являє собою замкнуту сферу, складену з правильних п'ятикутників і шестикутників з атомами вуглецю у вершинах (рис. 1.7) і структуру зрізаного ікосаедра.

Ця фігура формується двадцятьма шестикутниками та дванадцятьма п'ятикутниками і вона високосиметрична: у неї існують 6 осей п'ятого порядку, що проходять через 12 протилежно лежачих п'ятикутників, 10 осей третього порядку, що проходять через 20 протилежно лежачих порядку, що проходять через протилежно лежачі шістдесят ребер типушестикутник-шестикутник, 30 осей другого порядку, що проходять через усі протилежні шістдесят вершин фігури.

Існує також кілька типів площин симетрії п'ятого, третього та другого порядків. Походження терміна фулерен пов'язане з ім'ям американського архітектора Букмінстера Фуллера, який застосовував такі структури при конструюванні куполоподібних будівель ще наприкінці XIX і на початку XX століть.

Треба сказати, що історія відкриття фулерену виявилася досить ефектною та повчальною: у ній перетнулися прості геометричні міркування, квантово-хімічний розрахунок та астрономічні спостереження, які передували лабораторному хімічному експерименту.

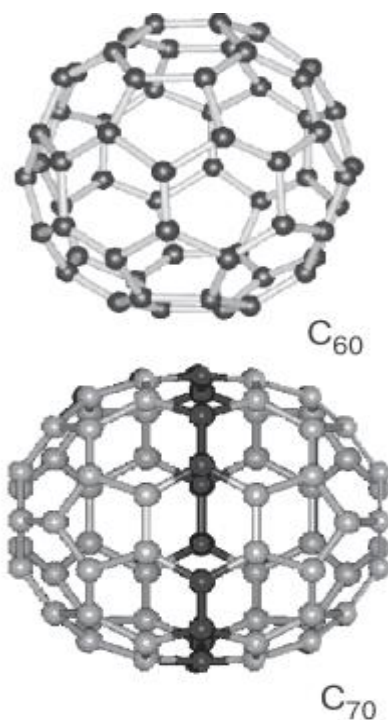


Рисунок 1.7 – Структури фулеренів C₆₀ і C₇₀

Ще в 1970 році японський вчений Осава припустив високу стабільність молекули C₆₀ у вигляді усіченого ікосаедра, а в 1973 році радянські хіміки Д.А.Бочвар та Е.Р.Гальперн провели перші квантово-хімічні розрахунки такої гіпотетичної структури – замкнутого поліедра C₆₀. Розрахунок показав, що подібна структура вуглецю має закрити електронну оболонку і дійсно повинна мати високу енергетичну стабільність. Ці роботи маловідомі аж до другої половини 1980-х років, поки не отримали несподіваного експериментального підтвердження в астрономії.

Потужним стимулом до дослідження та синтезу нових форм вуглецю стало припущення про те, що джерелом дифузних смуг (відомих ще з тридцятих років двадцятого століття), що випускаються міжзоряною матерією в ближньому ІЧ-діапазоні, є молекули C₆₀, що мають структуру усіченого ікосаедра. У лабораторних умовах вперше подібна молекула була зареєстрована у мас-спектрах сажі як вуглецевий кластер із магічним числом 60. Це послужило початком дослідження різних властивостей кластера. В результаті було надійно ідентифіковано замкнуту сферичну структуру молекули C₆₀, що пояснює її

підвищену стабільність Поряд з цим було показано, що високою стабільністю має також і молекула C_{70} , що має форму замкнутого сфероїду (рис. 1.8).

В даний час встановлено, що елементарний вуглець здатний утворювати складні увігнуті поверхні, що складаються з п'яти-, шести-, семи-і восьмикутників.

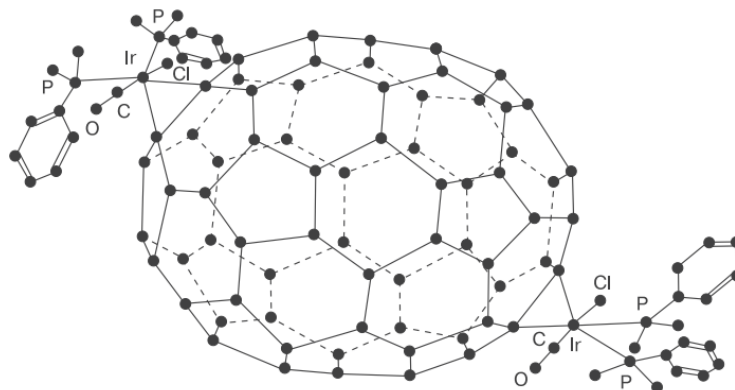


Рисунок 1.8 – Приклад фулерену C_{70} зі складними координаційними адден-на поверхні вуглецевої сітки зв'язків

Відкрито незліченні форми елементарного вуглецю, від найнижчого фулерену C_{20} , виявленого зовсім недавно і має на поверхні вуглецевої сітки зв'язків формує правильний додекаедр, що складається з 12 вуглецевих п'ятикутників, до гігантських фулеренів, що складаються з сотень атомів, багатошарових «матрьошок», «цибулинних» структур тощо. Створення до 1990 року ефективної технології синтезу, виділення та очищення фулеренів зрештою призвело і до відкриття багатьох незвичайних властивостей цих сполук.

Електричні, оптичні та механічні властивості фулеренів у конденсованому стані вказують як на велику різноманітність фізичних явищ, що відбуваються за участю фулеренів, так і на значні перспективи їх використання в електроніці, оптоелектроніці та інших галузях техніки. З відкриттям фулеренів багато хто пов'язує і можливий переворот в органічній хімії.

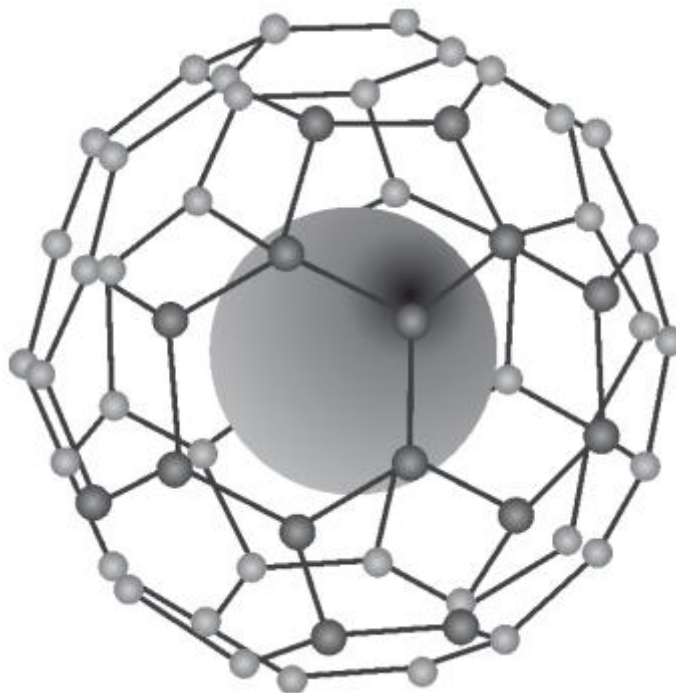


Рисунок 1.9 – Структура ендоедрального комплексу з одним атомом у центрі вуглецевого кластера

Молекули фулеренів, у яких атоми вуглецю пов'язані між собою як одинарними, і подвійними зв'язками (рис. 1.9), є тривимірними аналогами ароматичних структур. До зовнішньої поверхні фулеренів можуть приєднуватися атоми різних хімічних елементів, наприклад, фтору, водню та ін., а також досить складні хімічні групи. Унікальними сполуками фулеренів є ендоедральні комплекси. У цих сполуках, які вже синтезуються в макрокількостях, один або кілька атомів металів, неметалів або навіть окремих молекул містяться всередині вуглецевої сфери. Фулерени в конденсованому стані називаються фулеритами, а фулерити, леговані металами або іншими присадками, – фулеридами.

2 ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОЩУВАННЯ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ МІКРО- ТА НАНОЕЛЕКТРОНІКИ

Вирощування вуглецевих нанотрубок (CNT, carbon nanotubes) є однією з ключових технологій у мікро- та наноелектроніці, адже вони володіють унікальними властивостями, такими як висока електропровідність, механічна міцність, хімічна стабільність та широкий діапазон можливостей для інтеграції в пристрої. Основні технології вирощування нанотрубок включають хімічне осадження з газової фази, фізичне осадження з парової фази та ін.

2.1 Хімічне осадження з газової фази (CVD)

Це один із найбільш поширених методів для вирощування вуглецевих нанотрубок. Метод базується на термічному розкладанні вуглеводнів у присутності каталізаторів.

Принцип роботи. Газоподібні вуглеводні (наприклад, метан, етан чи ацетилен) подаються в реакційну камеру, де вони розпадаються на вуглецеві атоми. Атоми осідають на каталізаторі (звичайно це частинки металів, як-от залізо, кобальт чи нікель), формуючи нанотрубки. Так званім методом хімічного осадження з пари, тобто простим пропусканням вуглеводню (найчастіше ацетилену) над кобальт- або нікельсодержащим каталізатором при температурах 500–800 С, також можна отримати вуглецеві нанотрубки. Нещодавно вдалося встановити механізм зростання нанотрубо з газової фази. Для отримання картини зростання (рис. 2.1) у реальному часі безпосередньо всередині трансмісійного електронного мікроскопа високої роздільної здатності при 500 С проводили каталітичну реакцію взаємодії метану із закріпленими на носії наночастинками нікелю діаметром від 5 нм до 20 нм.

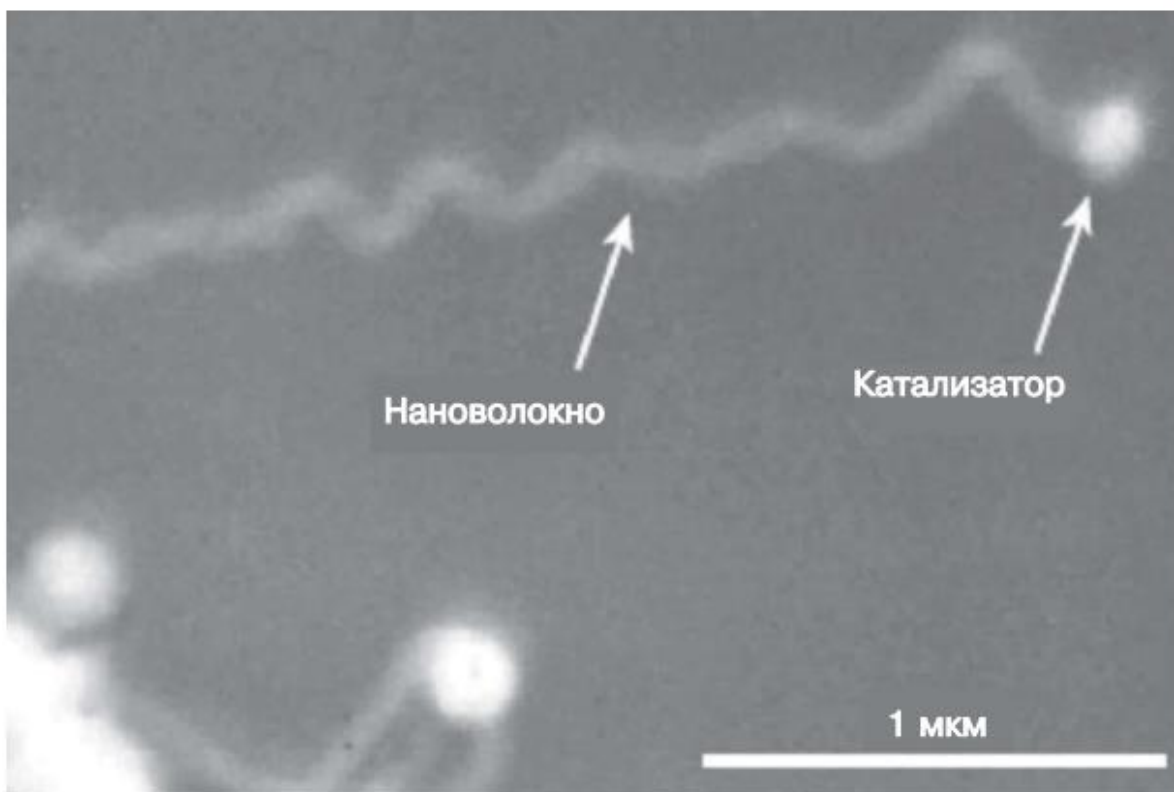


Рисунок 2.1 – Зростання вуглецевої нанотрубки в газовій фазі при високому тиску

Встановлено, що на поверхні частинок катализатора відбувається розкладання молекули вуглеводню, а нанотрубка, що утворюється в результаті містичного самоскладання, буквально звисає з дрібних частинок катализатора, які у вигляді своєрідної голови виявляються захоплені в точці зростання нанотрубки і стимулюють її подальше зростання. Багатошарові нанотрубки, що при цьому утворюються, мають приблизно той же діаметр, що і частинки катализатора.

Цікаво, що зростання нанотрубок супроводжується зміною форми частинок катализатора, котрі зі сферичних стають витягнутими і знову сферичними (саме на витягнутій формі як на шаблоні зростає нанотрубка), при цьому кристалічна структура частинок катализатора в процесі реакції зберігається. Для зростання нанотрубки необхідно, щоб деяка частина катализатора перебувала в контакті з парами вуглеводню; якщо частка

каталізатора виявляється усередині нанотрубки, процес зростання нанотрубки припиняється.

Розуміння механізму зростання нанотрубок має велике значення і може значною мірою визначити методи одержання нанотрубок із чітко визначеною структурою.

Типи CVD:

- термічне CVD - відбувається при високих температурах (600–1200°C) ;
- плазмохімічне CVD (PECVD) - використовується плазма для зниження температури росту нанотрубок;
- аерозольне CVD (a-CVD) - передбачає використання аерозолу каталізаторів для одночасного формування та осадження нанотрубок.

Переваги: масове виробництво, висока якість та контроль над розміром і структурою нанотрубок.

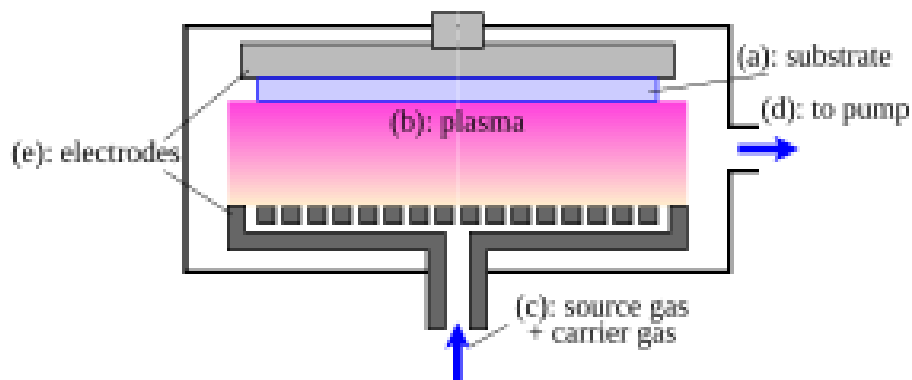


Рисунок 2.2 – Хімічне осадження з парової фази

2.2 Метод лазерної абляції

Цей метод базується на використанні потужного лазерного пучка для випаровування графітової мішені у присутності каталізаторів (часто це метали).

Принцип роботи. У вакуумній камері або інертній атмосфері лазерний імпульс спрямований на графітову мішень. У результаті випаровуються атоми вуглецю, які у присутності каталізаторів формують нанотрубки.

Можливо, найвитонченіший метод отримання нанотрубок полягає в обстрілі поміщеної у вакуумну камеру графітової мішені імпульсним лазером.

Вибитий лазерним імпульсом вуглець осідає на розташовану холодну підкладку у вигляді нанотрубок. Додаючи в ціль різні каталізатори, застосовуючи одночасно кілька лазерів з різною довжиною хвилі випромінювання, можна домогтися одержання нанотрубок різних видів. Донедавна вважалося, що атмосфера гелію є необхідною умовою утворення одностінних нанотрубок у процесі лазерної абляції. Це призводило до ускладнення та подорожчання експериментів.

Однак тепер метод удосконалили, застосовують розряд не лише у гелієвій, а й у водневій атмосфері, а також у атмосфері азоту. При цьому регулюють тиск, застосовують каталізатори – в результаті протягом кількох годин можна отримати близько одного грама чорного порошку, що містить понад 96 % лише нанотрубок. Наприклад, в атмосфері азоту експерименти проводять при температурі поверхні графітової мішені 1200°C та тиск азоту в камері ~500 Торр. Випромінювання другої гармоніки неодимового лазера з тривалістю імпульсу 8 нс фокусують на поверхню мішені, забезпечуючи щільність енергії ~3 Дж/см². У графітову мету додають 1,2 ат. % домішки Ni та Co як каталізатор. Сажка, що утворюється в результаті, утримує до 50 % одношарових нанотрубок діаметром 13...14 нм. Частина трубок з'єднана у джгути діаметром до 30 нм.

Вимірювання, виконані методом спектроскопії енергетичних втрат електронів, показують, що отримані нанотрубки практично не містять азоту. Вихід та структурні характеристики нанотрубок аналогічні відповідним параметрам нанотрубок, які синтезуються в атмосфері гелію.

Переваги: отримання високоякісних одностінних нанотрубок (SWCNT).

Недоліки: висока вартість і низька продуктивність для масового виробництва.

Цей метод є історично одним із перших для вирощування нанотрубок і базується на використанні електричного дугового розряду між графітовими електродами.

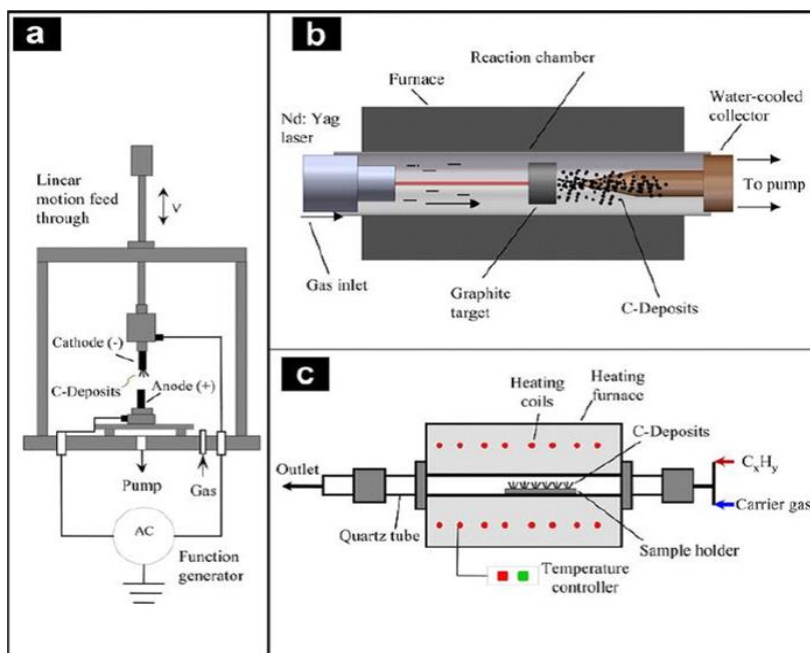


Рисунок 2.3 – Метод лазерної абляції

2.3 Метод дугового розряду

Принцип роботи. Електрична дуга між графітовими анодом і катодом нагріває матеріал до високих температур, спричиняючи випаровування вуглецю. У присутності металевих каталізаторів утворюються нанотрубки.

Розрядно-дуговий метод, вперше застосований Іджимою для отримання вуглецевих нанотрубок, досі залишається найпопулярнішим. У цьому методі використовують термічний розпил графітового електрода в плазмі дугового розряду, що горить в атмосфері гелію. Даний метод, що лежить також в основі найбільш ефективною технології виробництва фулеренів, дозволяє отримати нанотрубки в кількості, достатній для детального дослідження їх фізико-механічних властивостей.

Процес синтезу здійснюється в камері, заповненій гелієм під тиском близько 500 Торр. На торцевій поверхні катода утворюється осад, у якому формуються вуглецеві нанотрубки. Найбільше нанотрубок утворюється, коли струм плазми мінімальний і його щільність становить близько 100 A/cm^2 . В експериментальних установках напруга між електродами зазвичай становить від

15 В до 25 В струм розряду – кілька десятків А, а відстань між кінцями графітових електродів – 12 мм. У процесі синтезу близько 90 % маси анода осідає на катоді. Нанотрубки, що утворюються, мають довжину близько 40 мкм. Вони наростають на катоді перпендикулярно до плоскої поверхні його торця і збираються в циліндричні пучки діаметром близько 50 мкм. Пучки нанотрубок регулярно покривають поверхню катода, утворюючи стільникову структуру. Простір між пучками нанотрубок заповнений сумішшю невпорядкованих наночастинок та одиночних нанотрубок.

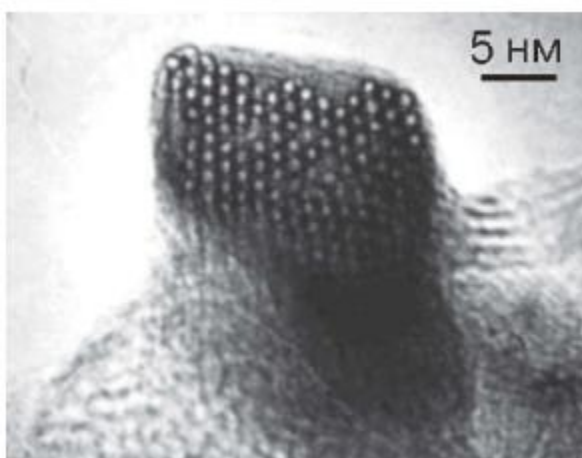


Рисунок 2.4 – Стільникова структура в пучку нанотрубок діаметром 1,4 нм. Зображення отримано за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа

Вміст нанотрубок у вуглецевому осаді (депозиті) може наблизитися до 60%. Продукти розпилення містять, поряд з частинками графіту, також деяку кількість фулеренів, що осідають на охолоджених стінках розрядної камери, а також на поверхні катода, більш холодного, ніж анод. Для поділу компонентів отриманого осаду використовується ультразвукове диспергування. Катодний депозит поміщають у метанол і обробляють ультразвуком. В результаті виходить суспензія, яка після додавання води піддається розподілу на центрифугі.

Великі частинки сажі прилипають до стінок центрифуги, а нанотрубки залишаються в суспензії. Потім нанотрубки промивають в азотній кислоті і

просушують у газоподібному потоці кисню та водню у співвідношенні 1 : 4 при температурі турі 750°C протягом 5 хв. В результаті такої обробки виходить досить легкий та пористий матеріал, що складається з багат шарових нанотрубок із середнім діаметром 20 нм та довжиною близько 10 мкм.

При використанні для отримання нанотрубок електричної дуги з графітовим електродом утворюються переважно багат шарові нанотрубки, діаметр яких лежить у діапазоні від одного до кількох десятків нанометрів. Розподіли нанотрубок за розмірами та кутом хіральності критичним чином залежать від умов горіння дуги і не відтворюються від одного експерименту до іншого. Часткове подолання зазначеної проблеми стало можливим завдяки використанню процедури обробки матеріалу сильними окислювачами.

Методи очищення і обробки нанотрубок за допомогою окислювачів засновані на тому, що реакційна здатність протяженого графітового шару, що містить тільки шестичленні графітові кільця і становить поверхню нанотрубок, значно менше, ніж реакційна здатність сфероїдальних вуглецевих поверхонь, кілець. Такі кільця п'ятичленові легко руйнуються під дією окислювачів.

Переваги: простота реалізації, отримання одностінних і багатостінних нанотрубок (MWCNT).

Недоліки: обмежений контроль над структурою та складністю масового виробництва.

2.4 Гідротермальний синтез

Цей метод передбачає вирощування нанотрубок у спеціальних автоклавах за високого тиску та температури.

Принцип роботи: Розчин вуглецевого джерела (наприклад, глюкози) поміщається в автоклав разом із каталізатором. При високому тиску і температурі формуються нанотрубки.

Переваги: відносно низькі температури процесу та можливість отримання нанотрубок із заданими характеристиками.

Недоліки: низька швидкість виробництва.

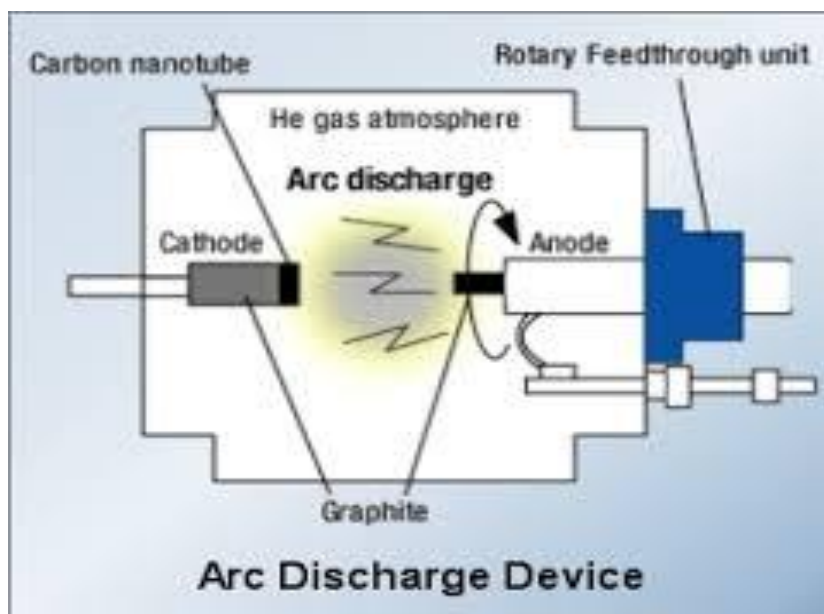


Рисунок 2.5 – Метод дугового розряду

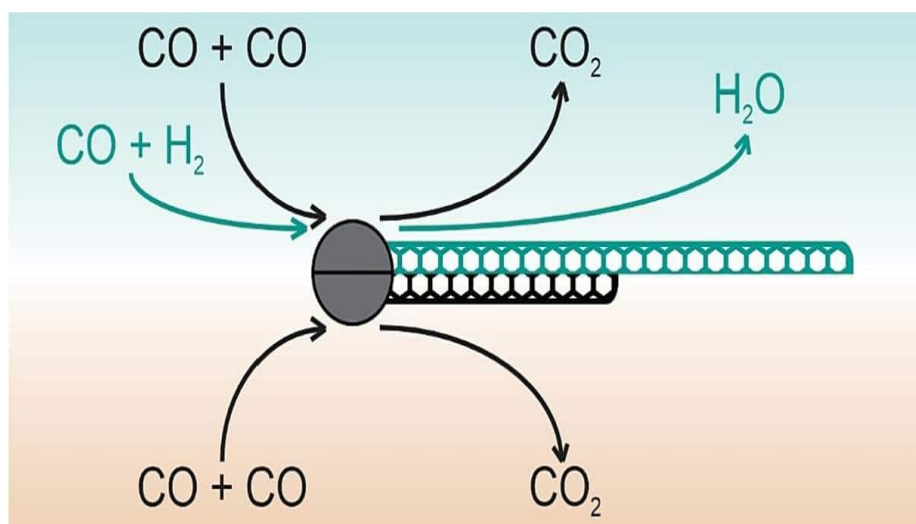


Рисунок 2.6 – Гідротермальний синтез нанотрубок

2.5 Методи самоорганізації

Ці методи базуються на природній здатності молекул вуглецю формувати наноструктури за сприятливих умов.

Принцип роботи: структури самоорганізуються при правильному виборі умов осадження (температура, середовище, каталізатори). Переваги: Простота та екологічність.

2.6 Перспективні методи

3D-друк вуглецевих нанотрубок. Використовується для створення складних структур із нанотрубок для інтеграції в мікроелектроніку.

3D-друк вуглецевих нанотрубок базується на використанні спеціалізованих друкуючих систем, які здатні працювати з нанокомпозитами або дисперсіями нанотрубок у полімерних, рідких чи гелевих середовищах. Основні етапи включають:

- підготовка друкуючого матеріалу - вуглецеві нанотрубки змішуються з полімерними матрицями, гелями або рідинами, які слугують основою для друку. Контролюється дисперсність нанотрубок, щоб уникнути агрегації;
- формування шарів - нанокомпозити друкуються шарами за допомогою спеціальних 3D-друкарів із високою роздільною здатністю. Використовуються такі методи, як струменевий друк, екструзія матеріалу або лазерно-асистоване нанесення;
- закріплення структури - після нанесення шарів відбувається затвердіння структури через нагрівання, ультрафіолетове опромінення, інші методи;
- функціоналізація - можливе додаткове оброблення (термічне, хімічне) для покращення властивостей структури, наприклад, електропровідності чи механічної міцності.

2.7 Електрофоретичне осадження

(Electrophoretic Deposition, EPD) – електрофоретичне осадження є перспективним методом для створення покриттів і структур із вуглецевих

нанотрубок (CNT) на поверхні підкладок. Цей процес базується на русі заряджених частинок нанотрубок у рідкому середовищі під дією електричного поля.

Принцип роботи EPD:

а) підготовка суспензії

1) нанотрубки диспергуються в рідкому середовищі (водному або органічному розчиннику) за допомогою стабілізаторів чи ультразвукової обробки;

2) частинки нанотрубок отримують електричний заряд (наприклад, шляхом функціоналізації поверхні кислотою);

б) розташування електродів - система складається з двох електродів: катода та анода. Підкладка, на яку потрібно осадити нанотрубки, зазвичай слугує одним із електродів;

в) процес осадження - при подачі електричної напруги нанотрубки рухаються до електрода з протилежним зарядом і осідають на його поверхні;

г) закріплення структури - осаджений шар нанотрубок може бути додатково оброблений для зміцнення чи інтеграції (наприклад, термічним відпалом). Забезпечує контрольований ріст нанотрубок на поверхні підкладки.

2.8 Квантово-хімічні підходи

Квантово-хімічні підходи є основою для розуміння процесів росту, структурної організації та властивостей вуглецевих нанотрубок (CNT). Ці методи базуються на теоретичних розрахунках, що використовують закони квантової механіки для прогнозування поведінки атомів і молекул у процесі створення нанотрубок.

Основні аспекти квантово-хімічного аналізу:

- моделювання росту нанотрубок - вивчення атомарних і молекулярних механізмів росту CNT за участю каталізаторів. Опис взаємодії між атомами вуглецю, які формують шари графену, що згинаються в нанотрубки;
- хіральність і структурний контроль - квантово-хімічні розрахунки дозволяють передбачити енергетично вигідні шляхи формування нанотрубок із певною хіральністю, яка визначає їхні електронні властивості (металеві чи напівпровідникові) ;
- функціоналізація - аналіз взаємодії нанотрубок із різними хімічними групами для модифікації їх властивостей, наприклад, збільшення розчинності чи електропровідності;
- енергетична стабільність - оцінка енергетичних бар'єрів і стабільності різних конфігурацій CNT, що дозволяє визначити оптимальні умови синтезу;
- каталітичні механізми - моделювання взаємодії між атомами металевих каталізаторів (Fe, Co, Ni) і атомами вуглецю, що сприяє розумінню росту нанотрубок у методах CVD або інших технологіях направлені на маніпуляцію окремими атомами для вирощування нанотрубок із заданими параметрами.

2.9 Розгалуження нанотрубок

Різні типи розгалужень нанотрубок становлять інтерес як структурні елементи об'єднання різних нанотрубок у мережі та як самостійні електронні пристрої (резистори, діоди).

Властивості Y-подібного з'єднання нанотрубок («вилки», рис. 2.7) були спочатку передбачені, а потім експериментально вивчені. Варто зазначити, як вирощували нанотрубку із такою структурою. За основу брали тонку алюмінієву пластину. При нагріванні у ній формуються каналці (тріщини) різної глибини та геометрії. Попередньо впровадивши в областях каналців невеликі металеві

частинки каталізатора, зразок поміщали у нагрітий реактор з газоподібним вуглеводнем. У результаті галузях розгалужень каналців виростили нанотрубки, але з прями, а формі латинської літери ігрек (Υ).

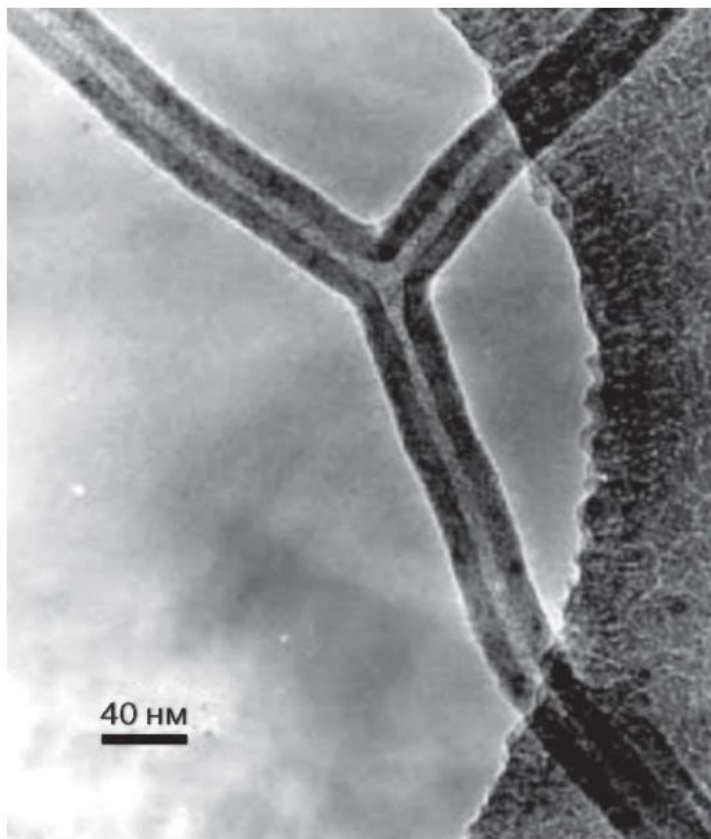


Рисунок 2.7 – Υ -подібне з'єднання нанотрубок

При додатку негативної напруги до «ручки» такої вилки струм наростає, а при позитивному значенні напруги він взагалі відсутній – бар'єр із дефектів у структурі вилки пропускає струм лише в один бік. До одного зубця нановилки можна подати керуючу напругу, що впливає на висоту бар'єру. Вимірювання електропровідності виявили очікувану асиметрію вольтамперної характеристики з пороговими значеннями напруги $+0,19$ та $-0,44$ В та подальшим зростанням струму з різною швидкістю зі збільшенням напруги. Нарешті, згідно з розрахунками, Т-подібне з'єднання нанотрубок (рис. 2.8) має бути стійким при кімнатній температурі і мати властивості гетеропереходу метал-напівпровідник-метал.

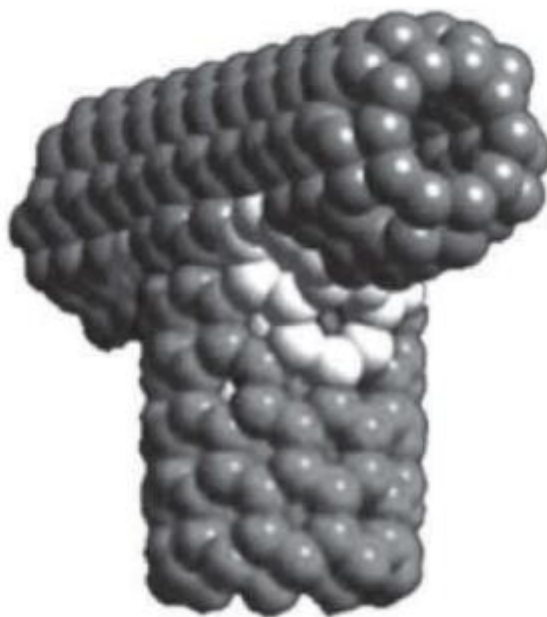


Рисунок 2.8 – Структурна модель T-подібного розгалуження

Запропоновано випрямлення на міжмолекулярному перенесенні електронів. Діод, що випрямляє, заснований і на міжмолекулярному перенесенні заряду між нанотрубками (рис. 2.9). Такий нанодіод, можливо, більш технологічний, оскільки для його створення не потрібно вирощування нанотрубок незвичайної вигнутої або розгалуженої геометрії. При цьому використовували дві одностінні нанотрубки, що перехрещуються, кожна з яких знаходиться в контакті з двома електродами (зі сплаву міді і золота) і з другою нанотрубкою – верхня нанотрубка вільно лежить на нижній.

Завдяки ван-дер-ваальсову тяжінню верхньої нанотрубки до підкладки та нижній нанотрубі, незважаючи на малу площу зіткнення (порядку 1 nm^2), у цій системі здійснюється хороший контакт між нанотрубками (у розрахунках та експерименті ймовірність проходження електронів через такий контакт оцінюється в 0,04). Можна визначити електричні властивості індивідуальних

нанотрубок, а при включенні напруги, наприклад, між електродами 1 і 2 властивості гетеропереходу на нанотрубках, що перетинаються.

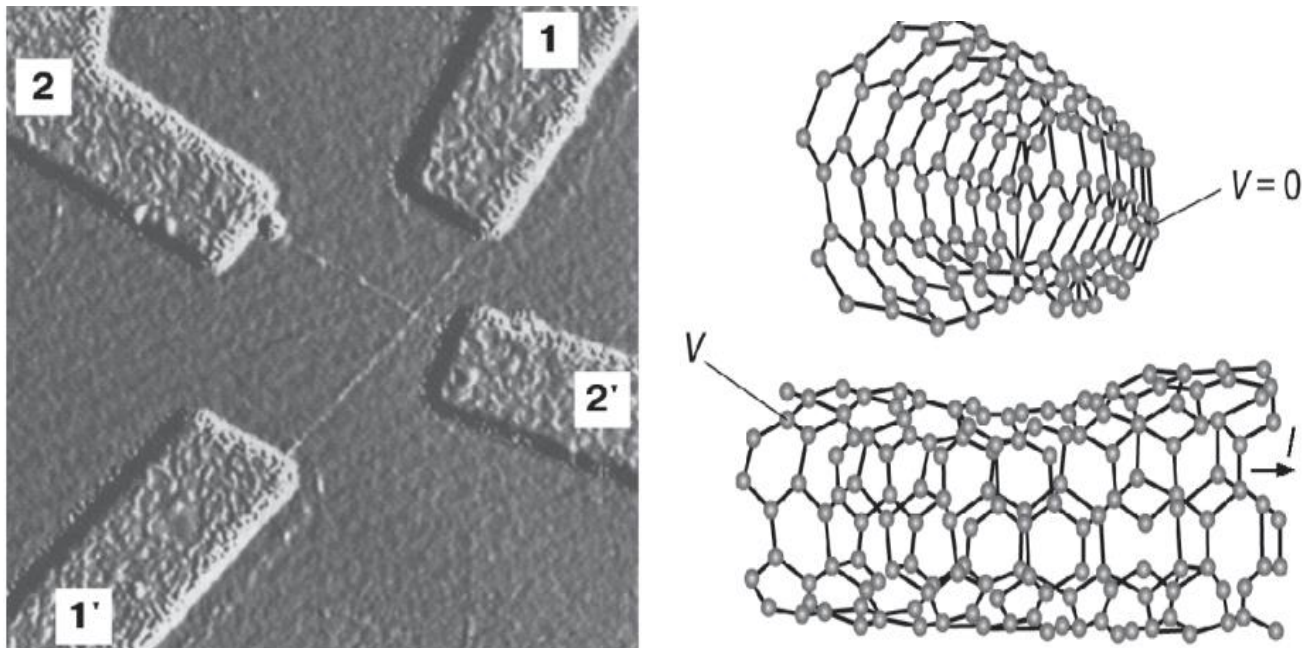


Рисунок 2.9 – Дві нанотрубки, що перетинаються, в контактi з чотирма електродними та структурна модель контакту між нанотрубками

Встановлено, що при кімнатній температурі гетеропереходи типу метал-метал і напівпровідник-напівпровідник мають високу провідність (порядку $0,1 e^2/h$), що практично збігається з провідністю індивідуальних нанотрубок, вольтамперна характеристика симетрична щодо зміни знака напруги, тому ефектів випрямлення не спостерігається. У разі контакту напівпровідникової та металевої нанотрубки внаслідок більш значного перенесення заряду між нанотрубками та утворення бар'єру Шотки в області перетину нанотрубок провідність системи різко падає (на два порядки), а вольтамперна характеристика асиметрична.

При позитивному потенціалі V напівпровідниково-виття нанотрубки зі зростанням абсолютної величини напруги струм через гетероперехід напівпровідник-метал зростає швидше, ніж при негативному потенціалі. (Спостережений ненульовий струм при негативних значеннях V пов'язаний з

ефектами тунельного просочування частинок через тонкий заірний шар.) По лінійній ділянці вольтамперних характеристик висота бар'єру Шотки тут оцінюється від 0,2 еВ до 0,3 еВ. У системі з перетином металевої та напівпровідникової нанотрубок (див. рис. 2.9) на провідність самої напівпровідникової нанотрубки дуже сильно впливає бар'єр, розвивається в області контакту з металевою нанотрубкою.

3 ФІЗИЧНІ ПРОЦЕСИ В НАНОСТРУКТУРАХ І ТИПОВІ ЕЛЕКТРОННІ ПРИБАДИ НА ЇХ ОСНОВ

3.1 Довгі нитки з нанотрубок

Отримано нитки міліметрової товщини з упорядкованих одностінних нанотрубок завдовжки десятки сантиметрів. Інтерес до таких ниток зумовлений потенційними можливостями створення на їх основі міцних високопровідних мікрокабелів тощо. Нитки виходять прямим синтезом за допомогою каталітичного методу осадження з пари у вертикальній печі піролізомн-Гексану. Розчинн-гексану з добавками ферроцену (0,018 г/мл) та тіофену (0,4 % мас.) зі швидкістю 0,5 мл/хв подається в реактор, нагрітий до температури піролізу гексану (1423 K).

Як газ-носіє використовується водень, що подається зі швидкістю 250 мл/хв. При цьому одностінні вуглецеві нанотрубки утворюються безперервно з виходом 0,5 г/год і мимоволі збираються в нитки. Додавання тіофену необхідне для формування одностінних нанотрубок, інакше йде синтез багатостінних нанотрубок.

За відсутності водню вихід продукту різко падає. Використання інших вуглеводнів виявилось менш ефективним.

Нитки утворені паралельними джгутами з нанотрубок. Спектральні вимірювання ниток свідчать, що нитки включають як металеві, і напівпровідникові нанотрубки переважно з діаметрами від 1,1 нм до 1,7 нм. Через нерівномірність розподілу нанотрубок на волокні та дефектів структури модуль Юнга у ниток на порядок менший, ніж у індивідуальних одностінних нанотрубок.

Зменшення діаметра нанотрубки супроводжується зростанням енергії стеричних напруг, що має перешкоджати утворенню ізольованих нанотрубок малого діаметру. Однак є певний інтерес до одержання тонких нанотрубок: вони можуть виявити несподівані фізичні властивості внаслідок сильної гібридизації

та високої щільності станів. Згідно з теоретичними оцінками, ізольовані нанотрубки з діаметром менше 4 нм повинні бути нестійкими. Не дивно, що найтонші нанотрубки одержують усередині багат шарових нанотрубок або в кристалічній матриці (рис. 3.3).

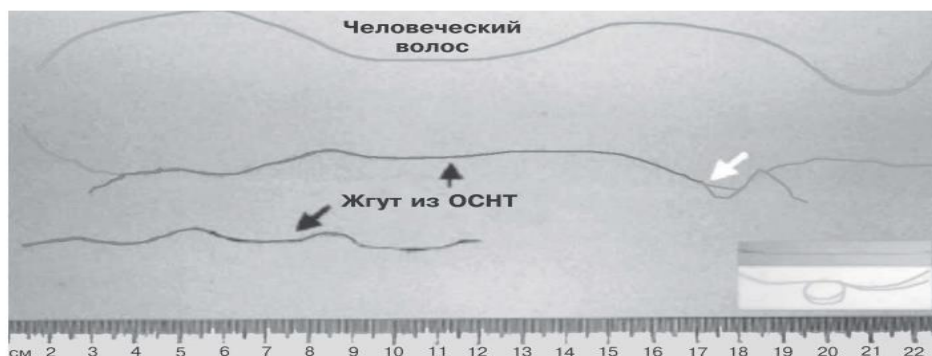


Рисунок 3.1 – Фотографія двох ниток із одностінних нанотрубок (ОСНТ) довжиною 10 і 20 см і товщиною 0,3 та 0,5 мм у порівнянні з людським волоссям. Вставка, на якій показано витягнуту нитку та нитку з вузлом, демонструє високу гнучкість ниток

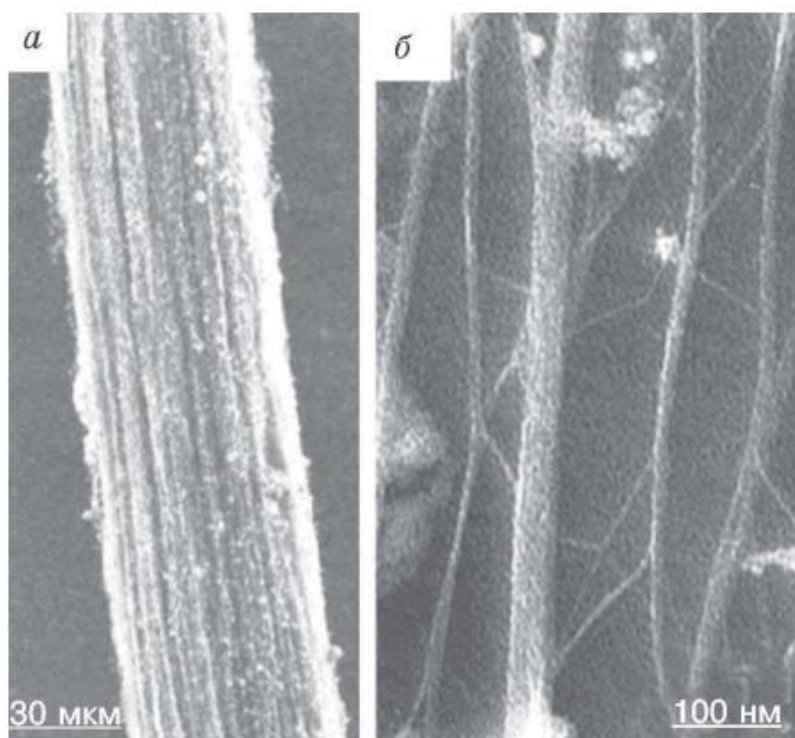


Рисунок 3.2 – Електронно-мікроскопічне зображення ниток при високому (а) та низькому (б) дозволі

3.2 Найтонші нанотрубки

Зображення багатошарової нанотрубки, в центрі якої розташовано рекордно тонку нанотрубку діаметром 3 нм, отримане за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії високого дозволу. Пари ліній та стрілки показують діаметр тонкої трубки та відстань між шарами (3, 4). Кінці тонкої нанотрубки позначені горизонтальними стрілками А і А'.

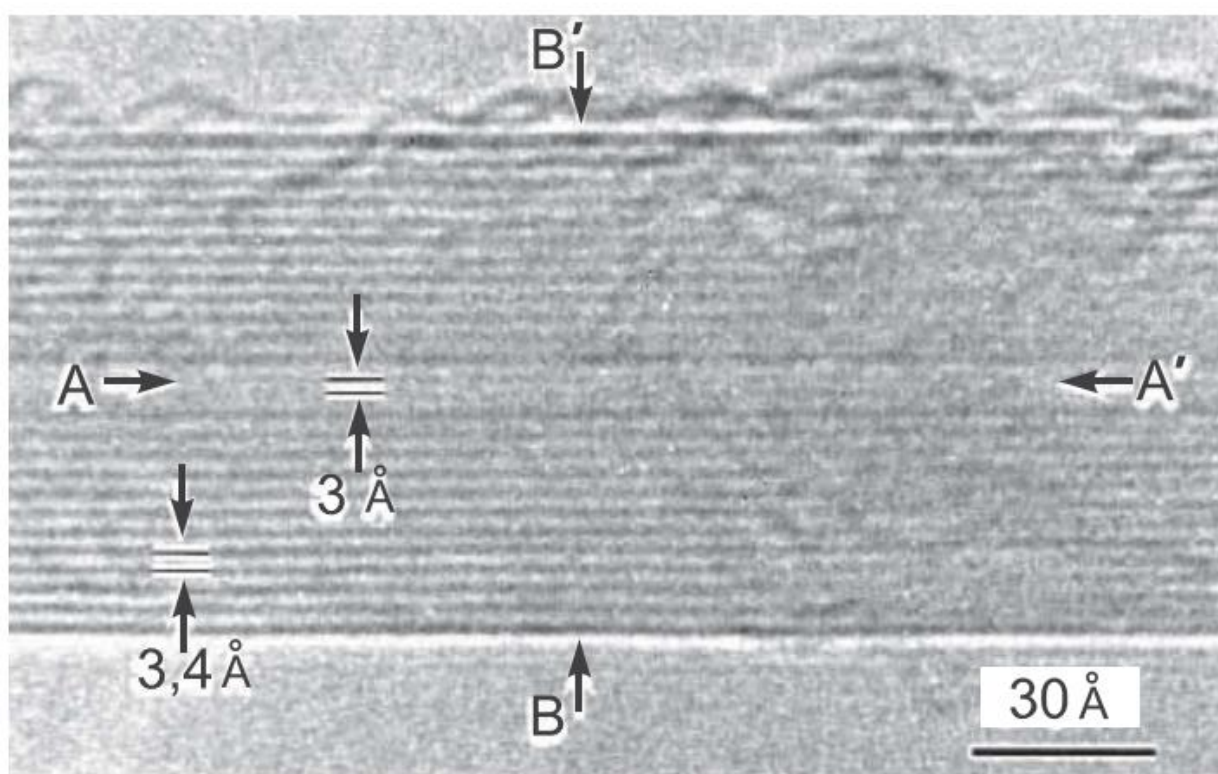


Рисунок 3.3 – Багатошарова нанотрубка

У разі багатошарових трубок утворенню ядра з рекордно тонких трубок діаметром 3 та 4 нм сприяє синтез зразків розрядно-дуговим методом в атмосфері водню без застосування каталізатора. В обох випадках це, швидше за все, нанотрубки типу «крісло».

Нанотрубки діаметром 4 нм отримані також усередині кристала цеоліту піролізом трипропіламіну (рис. 3.4).

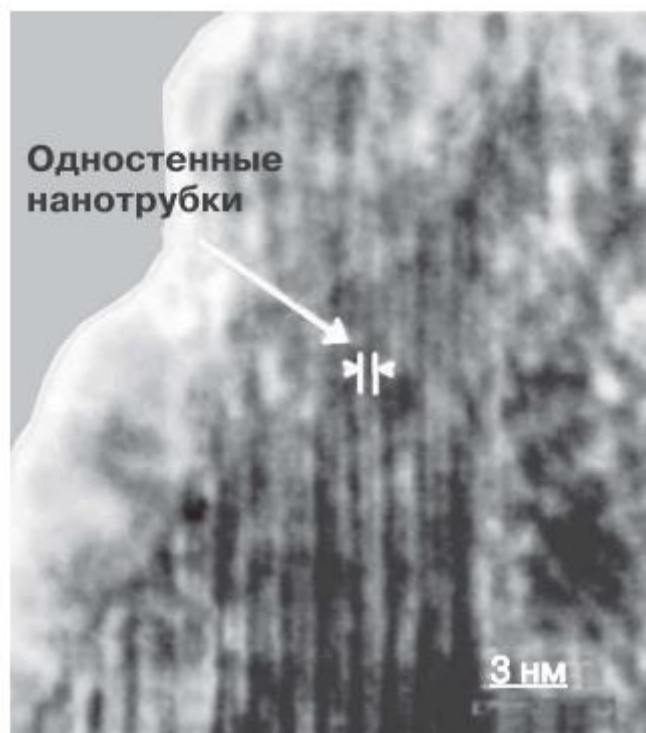


Рисунок 3.4 – Нанотрубки всередині каналів цеоліту

У цьому кристалі є одновимірні канали з внутрішнім діаметром 7,3 нм, які утворюють гексагональну структуру (у процесі зростання кристала канали цеоліту заповнюють трипропіламіном). У цьому випадку нанотрубки утворюють ідеально орієнтовану систему нанопроводів і виявляють надпровідні властивості.

3.3 Кільця з нанотрубок

У процесі отримання вуглецевих нанотрубок як побічний продукт синтезу зазвичай спостерігається утворення невеликої кількості замкнутих кілець (торів). Замкнені кільця одержують і при впливі ультразвукового випромінювання на розчини лінійних нанотрубок, а розділяються вуглецеві кільця різного розміру досить легко – за допомогою центрифугування.

При створенні електронних пристроїв такі кільця можуть мати ряд переваг у порівнянні зі звичайними лінійними структурами. Виявилося, що кільцеві структури можна отримувати і цілеспрямовано із звичайних нанотрубок за допомогою хімічних реакцій. На першому етапі, при впливі ультразвуку на суміш з нанотрубок (використовували звичайний комерційний продукт) і концентрованих азотної та сірчаної кислот, трубки вдалося розрізати на досить короткі фрагменти. При цьому нанотрубки розрізаються областями структурних дефектів і в результаті утворюються короткі структури з відкритими кінцями. На другому етапі розрізані нанотрубки піддавали м'якому травленню сумішшю сірчаної кислоти і пероксиду водню з метою утворення кисневмісних груп на їхніх кінцях (рис. 3.5).

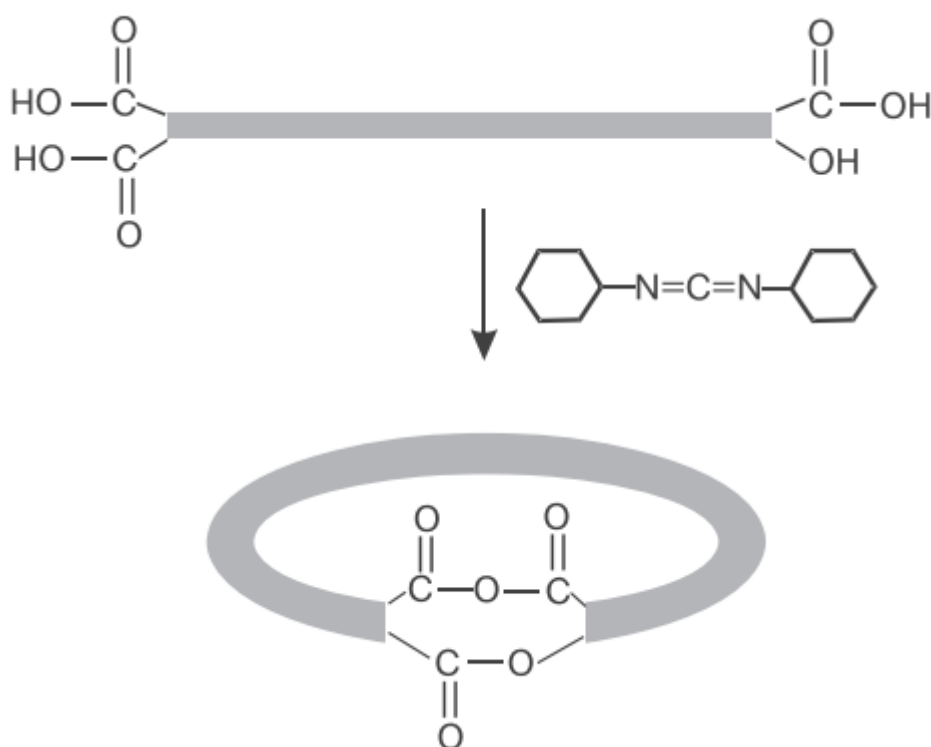


Рисунок 3.5 – Передбачувана схема утворення кілець реакцією з дицилогексилкарбодіїмідом

Ці продукти окислення (на відміну від вихідних нанотрубок) добре розчиняються в полярних розчинниках – воді та диметилформаміді. Остаточне замикання кілець здійснюється реакцією продукту травлення з дицилогексилкарбодіимідом. В результаті виходять кільцеві структури із середнім

діаметром 540 нм. Судячи з товщини кілець, вони утворюються як з індивідуальних нанотрубок, так і з джгутів. За оцінками, нанотрубки довжиною менше 800 нм через високу жорсткість замикаються у кільця.

Кільця виходять дуже стійкими: вони не розкриваються при дії лугу та при нагріванні до 500 С протягом трьох годин – в умовах, коли розпадаються кисневі зв'язки в органічних речовинах.

3.4 Заточення багат шарових нанотрубок

Для реалізації потенційних можливостей використання нанотрубок виникає потреба змінювати їхню форму. Для використання багат шарових нанотрубок як зондів необхідні нанотрубки з гострим заточеним кінцем.

Для виготовлення таких нанотрубок можна використовувати послідовне випаровування зовнішніх шарів поблизу кінця нанотрубки за допомогою електричного струму. В результаті виходить жорстка багат шарова нанотрубка, радіус кривизни закінчення якої майже такий самий малий, як у одностінної нанотрубки (рис. 3.6). Для заточування до лівого кінця нанотрубки приєднували золотий електрод. Праворуч до нанотрубки за допомогою маніпулятора підводили другий електрод («електрод заточування»), в якості якого можна використовувати товщу нанотрубки, або звичайну підкладку.

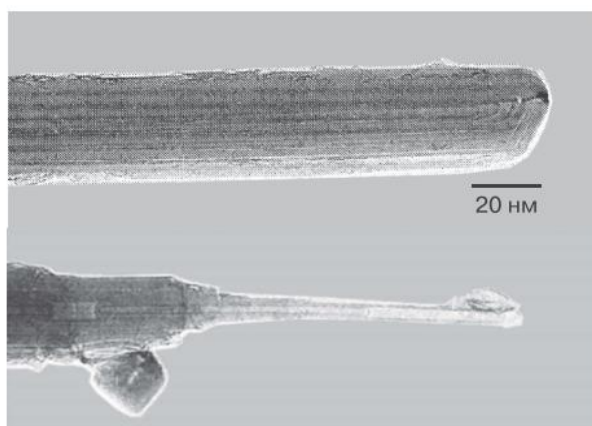


Рисунок 3.6 – Вихідна багат шарова нанотрубка (вгорі) і та сама трубка після заточування (внизу)

Процес пошарового випаровування спостерігається після досягнення порогових значень напруги (2,4 В) та струму (170 мА).

3.5 Типові електронні прилади на основі наноструктур

3.5.1 Транзистори.

Приклади транзисторів на основі наноструктур:

- масштабовані MOSFET - використання наноструктур дозволяє зменшити розміри транзисторів, покращуючи їх швидкодію та енергоефективність (рис. 3.7);
- транзистори на основі нанотрубок і графену - вуглецеві нанотрубки забезпечують високі швидкості передачі зарядів і низьке (рис. 3.8).

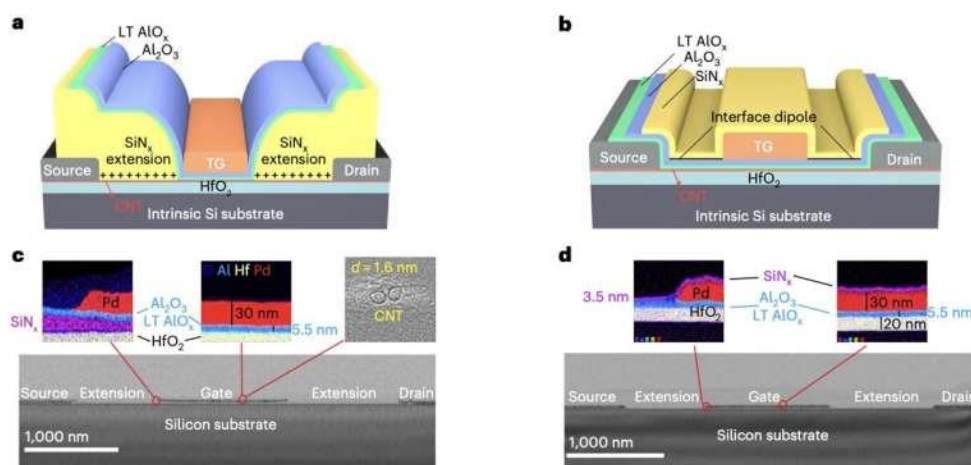


Рисунок 3.7 – Транзистори із використанням наноструктур

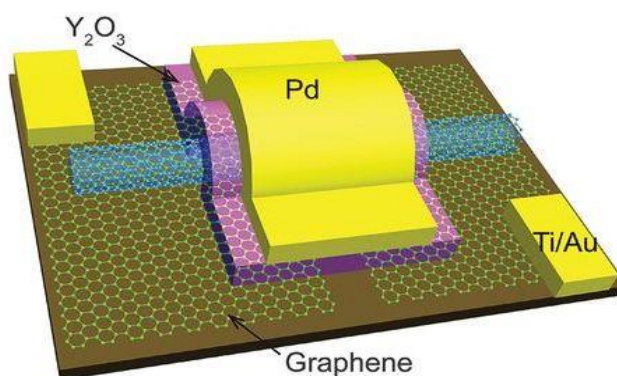


Рисунок 3.8 – Транзистор із використанням графену

3.5.2 Наносенсори.

Приклади наносенсорів на основі наноструктур:

- хімічні сенсори - нанотрубки та наночастинки металів чутливі до газів і хімічних речовин завдяки своїм поверхневим властивостям (рис. 3.9) ;
- біосенсори - наноструктури використовуються для детекції біомолекул, таких як ДНК чи білки, на основі плазмонних чи електрохімічних явищ (ферментний біосенсор вуглецевих нанотрубок), рис. 3.10.

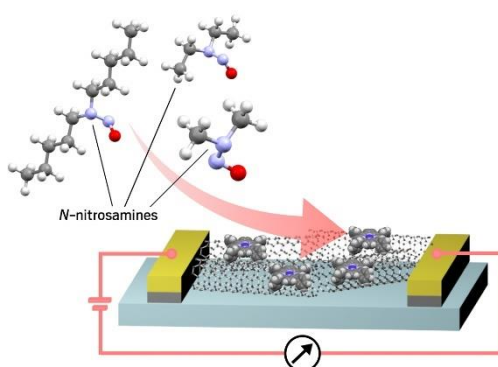


Рисунок 3.9 – Хімічний сенсор

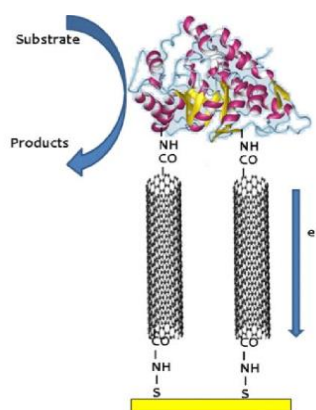


Рисунок 3.10 – Біосенсор

3.5.3 Оптоелектроніка.

Приклади використання наноструктур в оптоелектроніці:

- сонячні елементи - наноструктуровані матеріали, такі як перовськіти та квантові точки, забезпечують високу ефективність у поглинанні світла;
- світлодіоди (LED) - наноструктури використовуються для покращення яскравості та кольорової гами (рис. 3.11).

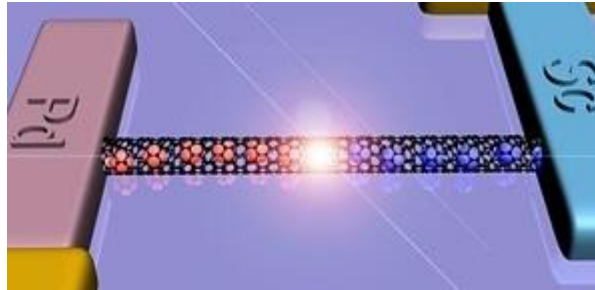


Рисунок 3.11 – Світлодіод із використанням наноструктур

3.5.4 Пам'ять.

Види пам'яті із використанням наноструктур:

- магнітна пам'ять (MRAM), в основі якої лежить ефект величезного магнітоопору;
- резистивна пам'ять (ReRAM) - використовує наноструктуровані оксиди для створення перемикаючих елементів.

3.5.5 Наноджерела енергії.

Різновиди використання нанотрубок у джерелах енергії:

- нанобатареї - вуглецеві нанотрубки використовуються як електроди з високою ємністю;
- наногенератори - ефекти п'єзоелектрики в наноструктурах дозволяють перетворювати механічну енергію в електричну.

3.5.6 Лазери.

Квантові точки та наноструктури використовуються для створення компактних нанолазерів з вузьким спектром випромінювання (рис. 3.12).

3.5.7 Пристрої для квантових обчислень.

- квантові біти (кубіти) - наноструктури, такі як квантові точки чи надпровідникові нанодроти, є основою для створення квантових обчислювальних систем.

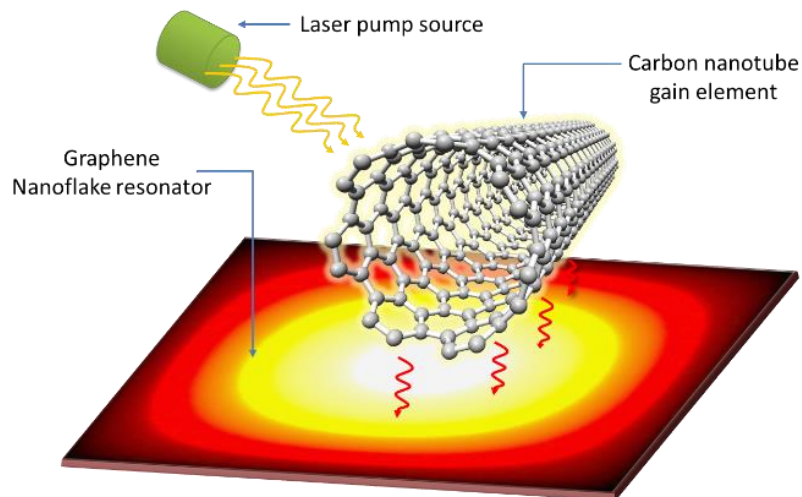


Рисунок 3.12 – Нанолазер із використанням наноструктур

4 ПРИЛАДИ ОПТОЕЛЕКТРОНІКИ ТА ФІЗИЧНОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ НА БАЗІ НАНОСТРУКТУР

Незважаючи на крихкість і навіть ажурність, нано- трубки виявилися на рідкість міцним матеріалом як на розтяг, так і на вигин. Як показують результати експериментів та чисельного моделювання, модуль Юнга одношарової нанотрубки досягає величин близько від 1 ТПа до 5 ТПа, що на порядок більше, ніж у сталі. Більш того, під дією механічних напруг, що перевищують критичні, нанотрубки також поведуться екстравагантно: вони не рвуться і не ламаються, а перебудовують свою структуру.

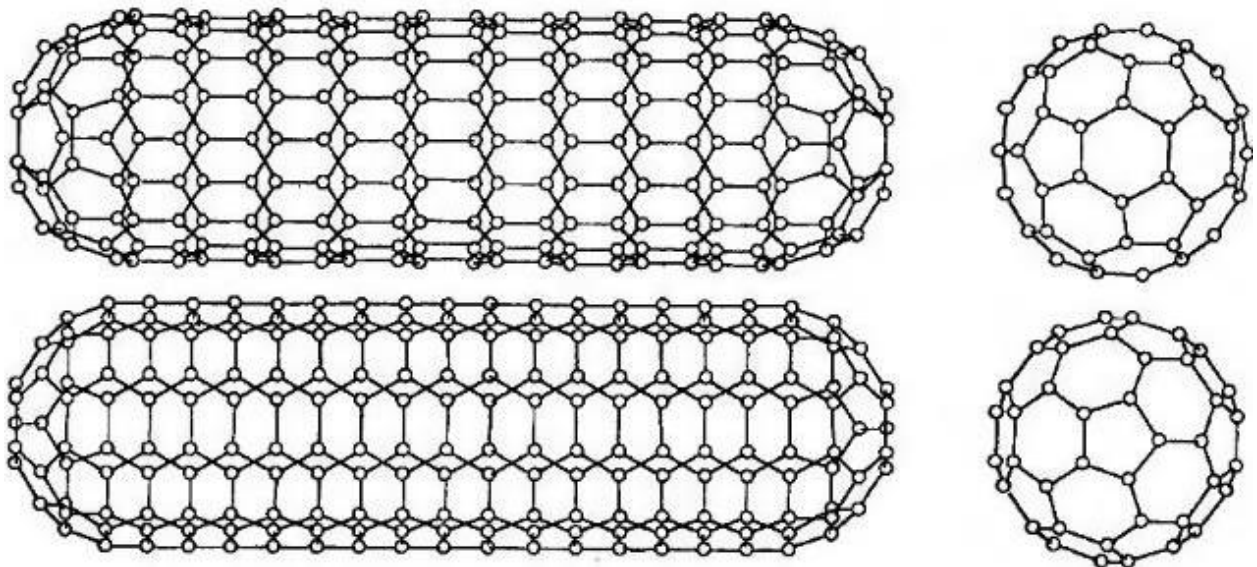


Рисунок 4.1 – Структура вуглецевої нанотрубки

Ще в 1992-93 роках визначилися основні потенційні галузі їх застосування. Нині вже говорять про майбутню революцію у матеріалознавстві та електроніці. Незвичайні електричні властивості нанотрубок роблять їх одним із основних матеріалів наноелектроніки. На основі вуглецевих нанотрубок створюють електронні пристрої нанометрового (молекулярного) розміру.

Очікується, що в найближчому майбутньому вони замінять елементи аналогічного призначення в електронних схемах різних приладів, у тому числі сучасних комп'ютерів. В результаті буде досягнуто теоретичної межі щільності

запису інформації (порядку одного біта на молекулу), і обчислювальні машини знайдуть практично необмежену пам'ять і швидкодію, що лімітується лише часом проходження сигналу через прилад.

Вже зараз створені дослідні зразки польових транзисторів на основі нанотрубок: прикладаючи напругу, що замикає, в кілька вольт, можна змінювати провідність одношарових нанотрубок на 5 порядків.

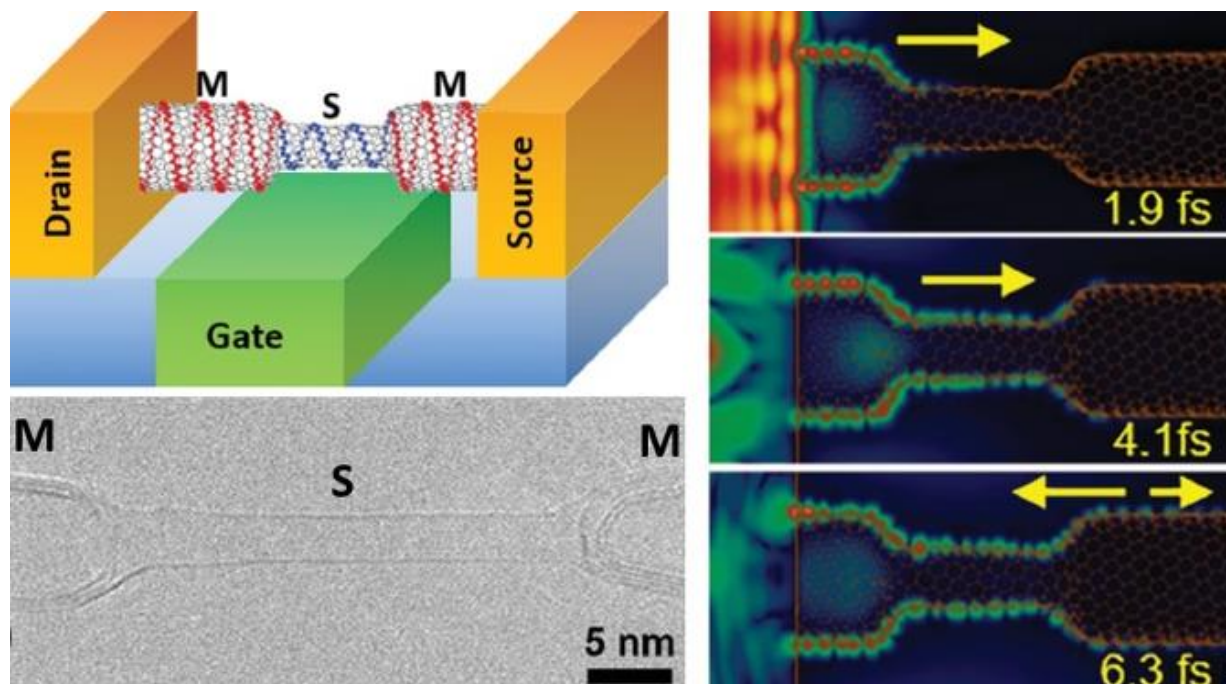


Рисунок 4.2 – Принцип роботи транзистора на основі нанотрубки

Ще одне застосування в наноелектроніці – створення гетероструктур, тобто структур типу метал/напівпровідник на стику двох різних нанотрубок. Все, що потрібно, – це в процесі зростання нанотрубки створити в ній структурні дефекти, наприклад, замінити деякі з вуглецевих шестикутників на п'ятикутники та семикутники. Тоді одна частина нанотрубки може бути металевою, а інша напівпровідником.

Створено та випробувано прототипи тонких плоских дисплеїв (рис. 4.3), що працюють на матриці з нанотрубок. Під дією напруги, що прикладається до

одного з кінців нанотрубки, з іншого кінця випускаються електрони, які потрапляють на фосфоресцюючий екран і викликають його свічення.

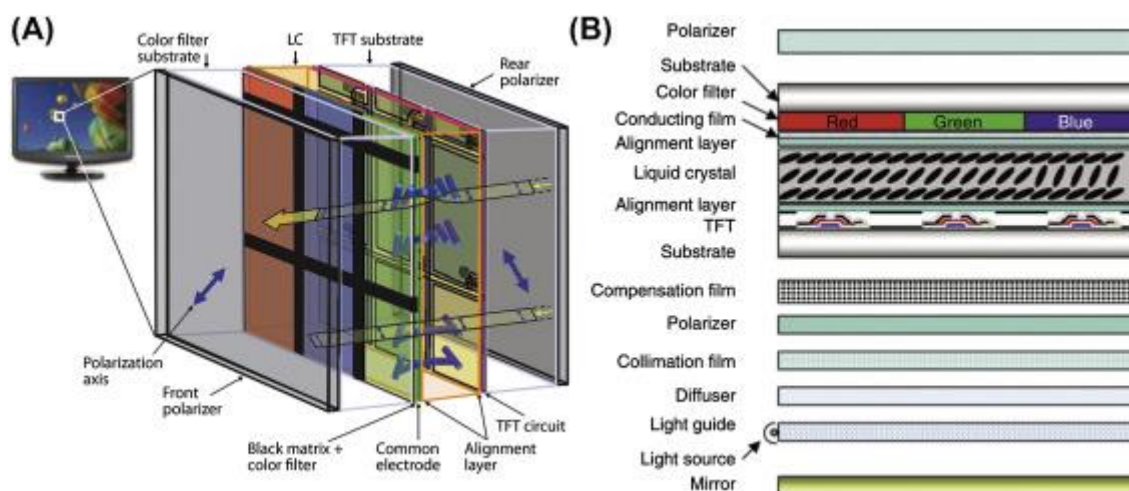


Рисунок 4.3 – Принцип роботи дисплею з нанотрубок

Зображення, що виходить при цьому, може бути фантастично малим: порядку мікрометра.

Нанотрубка може використовуватися як вістря скануючого тунельного або атомного силового мікроскопа. Зазвичай таке вістря є гостро заточеною вольфрамовою голкою, але за атомними мірками таке заточення все одно досить грубе. Нанотрубка ж є ідеальною голкою діаметром порядку декількох атомів. За допомогою нанотрубок, прикладаючи певну напругу, можна підхоплювати атоми та цілі молекули, що знаходяться на підкладці безпосередньо під голкою, і переносити їх з місця на місце.

Цілий клас можливих застосувань нанотрубок пов'язаний із заповненням їх внутрішніх порожнин тими чи іншими речовинами. Так, було продемонстровано використання нанотрубок як сховища для газоподібного водню.

Промислова реалізація цієї розробки допоможе створенню екологічно безпечного автомобіля на водневому паливі. Відомий ряд досліджень із застосування нанотрубок як пористий матеріал у фільтрах, в апаратах хімічної технології тощо.

У нанотрубки можна буквально вливати речовину. Як показали експерименти, відкрита нанотрубка має капілярні властивості, тобто вона втягує в себе речовину. Таким чином, нанотрубки можна використовувати як мікроскопічні контейнери для перевезення хімічно або біологічно активних речовин: білків, отруйних газів, компонентів палива та навіть розплавлених металів.

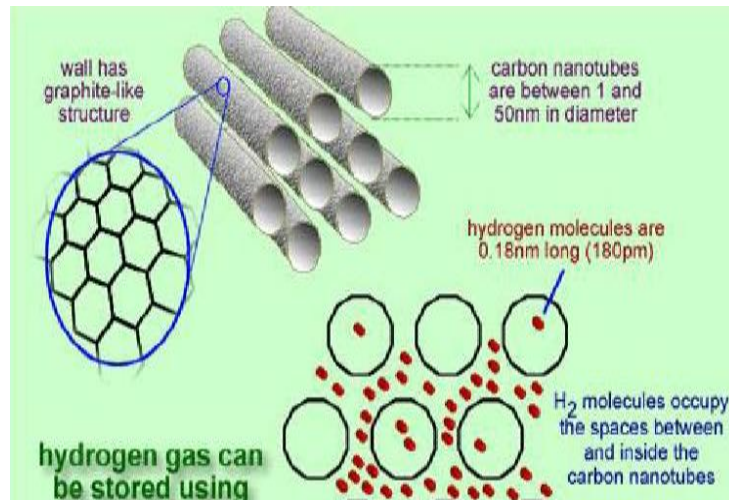


Рисунок 4.4 -Демонстрація нанотрубки як сховища водню

Кінці нанотрубок можуть бути надійно запаєні, і в такому вигляді активні атоми або молекули можна транспортувати безпечно. У місці призначення нанотрубки розкривають з одного кінця і випускають їх вміст у певних дозах. Не виключено, що на базі цієї технології проводитиметься лікування захворювань: скажімо, хворому вводять у кров заздалегідь приготовлені нанотрубки з біологічно активними речовинами, а потім ці структури збираються в певному місці організму деякими мікроскопічними механізмами і розкриваються у певний момент часу. Сучасна розробка вже фактично готова до реалізації такої схеми.

Нарешті, можливе застосування нанотрубок як дуже міцні мікроскопічні стрижні і нитки. Зазвичай довжина нанотрубок становить десятки і сотні мікрон, проте довжина нанотрубок, одержуваних у лабораторії, поступово збільшується

і вже описано синтез багат шарової нанотрубки довжиною 2 мм. Є підстави сподіватися, що в майбутньому навчатися вирощувати нанотрубки завдовжки сантиметрів і більше. Безумовно, це сильно вплине на майбутні технології: трос тонший за людське волосся, але здатний утримувати вантаж у сотні кілограм, знайде безліч застосувань. Зазначимо, що поки що вуглецеві нанотрубки досить дорогий матеріал.

Наприклад, у 2003 р. американська компанія Carbon Nanotechnologies, яка виробляє нанотрубки для ІВМ та різних дослідницьких інститутів, могла отримувати всього 0,5...1 кг матеріалу на день і продавала їх за ціною 500 доларів за грам. У 2004 р. планувалося довести виробництво одностінних вуглецевих нанотрубок до 45 кг за зміну та приступити до повномасштабного комерційного виробництва, щоб у 2005 р. отримувати до півтонни нанотрубок за зміну, що неминуче призведе до його різкого здешевлення. Найбільші японські фірми попрямували до цієї області.

Фірма Mitsui&Co буде завод із виробництва нанотрубок із щорічним виходом продукції 120 тонн. Фірма розраховує на великі замовлення від виробників автомобілів, полімерів та електричних батарей.

ВИСНОВКИ

У цій кваліфікаційній роботі був проведений аналіз сучасних наноструктур для перспективних приладів мікро- та наноелектроніки. Виконано докладний огляд їх типів, а також будови. Були розглянуті переваги та недоліки кожного з методів вирощування наноструктур. Сучасні наноструктури є основою для створення інноваційних пристроїв мікро- та наноелектроніки. Їхній подальший розвиток дозволить вирішити низку глобальних технічних та соціальних викликів, забезпечуючи прогрес у різних сферах науки та техніки

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Андрощук Г.О. Ямчук А.В. Берзняк Н.В. Нанотехнології у ХХІ столітті: стратегічні пріоритети та підходи для впровадження // Київ: вид. КНУ, 2011. – 253 с.
2. Азархов О. Ю. Наноструктури та нанокапсули // Маріуполь: Приазовський робітник, 2019. – 316 с.
3. Проценко І. Ю., Шумакова Н. І. Наноматеріали і нанотехнології в електроніці // Суми: вид. СДУ, 2017. – 179 с.
4. Москалюк В. О., Тимофеев В. І. Моделювання приладів мікро- і наноелектроніки // Київ, КПІ, 2020. – 417 с.
5. H. W. Kroto, A. W. Allafand, and S. P. Balm. C₆₀ Buckminsterfullerene // Chem. Rev. 91, 1213 (1991).
6. H. W. Kroto. Symmetry, space, stars, and C₆₀ // Rev. Mod. Phys., 69, 3, 703–722 (1997).
7. R. Smalley. Discovering the fullerenes // Mod. Phys., 69 3 723–730 (1997).
8. F. Banhart, P. M. Ajayan. Carbon onions as nanoscopic pressure cells for diamond formation // Nature (London) 382, 433 (1996).
15. A. Krishnan, E. Dujardin, M. M. J. Treacy, J. Higdahl, S. Lynam, and T. W. Ebbesen. Graphitic cones and the nucleation of curved carbon surfaces // Nature (London) 388, 451 (1997).
16. R. L. Jacobsen, M. Monthieux. Carbon beads with protruding cones // Nature (London) 385, 211 (1997).
17. Y. Saito, T. Matsumoto. Carbon nano-cages created as cubes // Nature (London) 392, 237 (1998).
18. J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai. Fullerene pipes // Science 280, 1253 (1998).
19. J. Liu, H. Dai, J. H. Hafner, D. T. Colbert, R. E. Smalley, S. J. Tans, C. Dekker. Fullerene «crop circles» // Nature (London) 385, 780 (1997).
20. D. Kim. Multiwall carbon nanotubes // Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology, Edited by H. S. Nalwa. Amer. Sci. Publ., v. 4, 879–894 (2004).

21. S. Iijima, T. Ichihashi, Y. Ando. Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth // Nature (London) 356, 776 (1992).