

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет електроніки та інформаційних технологій

Кафедра електроніки,  
загальної та прикладної фізики

Кваліфікаційна робота магістра  
**Сучасні наноматеріали: методи отримання та галузі застосування**  
спеціальності 171 Електроніка

Здобувач вищої освіти гр.ЕП.м-01н

Д.І. Сещенко

Науковий керівник

д-р фіз.-мат. наук, доцент

І.О. Шпетний

Завідувач кафедри ЕЗПФ

д-р фіз.-мат. наук, професор

І.Ю. Проценко

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ФАКУЛЬТЕТ ЕЛЕКТРОНІКИ ТА ІНФОРМАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ  
Кафедра електроніки, загальної та прикладної фізики  
Спеціальність 171 – Електроніка, освітньо-наукова програма  
«Електронні інформаційні системи»

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Зав. кафедри ЕЗПФ  
І.Ю. Проценко  
«02» травня 2022 року

**ЗАВДАННЯ  
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ МАГІСТРА  
Сещенка Дмитрія Ігоровича**

Тема роботи Сучасні наноматеріали: методи отримання і галузі застосування

затверджена наказом по університету від «18» квітня 2022 р., № 0270-VI

2. Термін здачі студентом закінченої роботи 17 травня 2022 року

3. Вихідні дані до роботи (актуальність, мета) Матеріали в наноструктурному стані мають комплекс рідкісних властивостей, які не можуть бути одержані в мікро-, а тим більше у макроскопічному стані. Унікальність наноструктур полягає в тому, що їх властивості стають залежними від форми та розмірів: по-перше, за рахунок утворення на їх межах потенціальних бар'єрів, які обмежують рух носіїв заряду в одному, двох або трьох напрямках і задають електронним процесам і явищам переважно квантовий характер при домінуючій ролі поверхні поділу. Мета кваліфікаційної роботи здобувача полягає в огляді та аналізі методів отримання наноматеріалів, їх властивостей та галузей застосування, а також оцінки експериментальних даних отриманими цими методами.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, що належить їх розробити)

1. Загальна характеристика нанотехнологій і наноматеріалів.

2. Галузі застосування наноматеріалів.

3. Підходи до формування наноструктур.

4. Методика отримання наноструктур.

5. Властивості та фазовий стан алотропних модифікацій карбону.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

Слайд № 1. Актуальність та мета роботи.

Слайд № 2. Класифікація та характеристика нанотехнологій та наноматеріалів.

Слайд № 3. Підходи «знизу-вгору» та «зверху-вниз» до синтезу вуглеце-вих наноматеріалів

Слайд № 4-5. Методика експерименту.

Слайди № 6-11. Аналіз фізичних властивостей та фазового стану алотропних модифікацій карбону.

Слайди № 12. Висновки, публікації.

6. Дата видачі завдання 02.05.2022 р.

**КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН**

№	Назва етапів виконання кваліфікаційної роботи	Термін виконання етапів роботи	Примітка
1.	Аналіз літературних даних	до 02.05.2022 р.	<i>вик.</i>
2.	Проведення аналітичного огляду, освоєння методики експерименту, аналіз результатів експериментальних досліджень.	до 12.05.2022 р.	<i>вик.</i>
4.	Оформлення тексту кваліфікаційної роботи.	до 17.05.2022 р.	<i>вик.</i>
5.	Попередній захист роботи	18.05.2022 р., онлайн	<i>вик.</i>
6.	Захист роботи в екзаменаційній комісії	24.05.2022 р., онлайн	<i>вик.</i>

Здобувач вищої освіти

Сещенко Д.І.

Науковий керівник

Шпетний І.О.

## РЕФЕРАТ

Мета кваліфікаційної роботи магістра полягає в огляді та аналізі методів отримання наноматеріалів, їх властивостей та галузей застосування, а також оцінки експериментальних даних отриманими цими методами.

Під час виконання роботи проведено огляд одних із найпоширеніших методів для отримання наноматеріалів – це електронно-променевої літографії, імпульсно-лазерного осадження та осадження з газової пари. Зроблено аналіз літературних досліджень, що стосується синтезу наноматеріалів на основі вуглецю.

У результаті проведеного аналізу встановлено, що кожен з представлених методів являє собою унікальний механізм, в яких в залежності від умов осадження та каталізатора, можна отримати різні за властивістю наноматеріали, що мають унікальну структуру, хоча походять з одного агрегатного стану. Визначено групу перспективних наноматеріалів, що мають ряд переваг (твердість, гнучкість, екологічність та ін.), що дозволяє застосовувати їх у ряді галузей, у тому числі у приладобудуванні.

Робота викладена на 35 сторінках, зокрема, містить 10 рисунків, 2 таблиці, список використаних джерел із 14 найменувань.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** НАНОМАТЕРІАЛИ, ВОТТОМ-UP, ТОР-DOWN, ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ, ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОСАДЖЕННЯ З ГАЗОВОЇ ПАРИ, АЛМАЗНА ПЛІВКА.

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП</b> .....	6
<b>РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОТЕХНОЛОГІЙ І НАНОМАТЕРІАЛІВ</b> .....	7
1.1. Особливі властивості наноматеріалів .....	7
1.2. Застосування наноматеріалів .....	8
1.3. Технологія bottom-up та top-down .....	11
<b>РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ НАНОПОКРИТТІВ</b> .....	15
2.1. Метод електронно-променевої літографії .....	15
2.2. Метод імпульсного лазерного осадження .....	17
2.3. Електрохімічне осадження з газової пари .....	19
2.3. Синтез вуглецевих нанотрубок CVD методом .....	20
<b>РОЗДІЛ 3. ВЛАСТИВОСТІ ТА ФАЗОВИЙ СТАН АЛОТРОПНИХ МОДИФІКАЦІЙ КАРБОНУ</b> .....	25
3.1. Вуглецеві нанотрубки з біовугілля на основі каталізатора Ni .....	25
3.2. Вплив плазми на синтез алмазних плівок .....	29
<b>ВИСНОВОК</b> .....	33
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b> .....	34

## ВСТУП

За останні роки наноматеріали набули великої популярності та привернули неабияку увагу вчених з різних галузей, починаючи від хімії, матеріалознавства та техніки, закінчуючи фізикою конденсованої речовини, а також у військовій промисловості (матеріали, що роблять літаки невидимими для радіолокації; бронезилети та ін), електроніки (підвищення інтеграції електронних компонент; нові матеріали з підвищеними характеристиками стійкості до температури, збереження своїх структурних, діелектричних, електрофізичних і магнітних властивостей; розроблення нових датчиків: газу, тиску, випромінювання (з широким діапазоном хвиль) на основі мембран з атомарною товщиною), машинобудування (зносостійкі, антикорозійні, захисні матеріали), будівництва (полегшені конструкції будівель, покращені бетоносуміші), сонячної, космічної, медичної галузей та закінчуючи побутом (нановокриття для збереження чистоти вікон, акваріумів; незабруднювальний та водонепроникний одяг).

Особлива увага приділяється вуглецевим наноматеріалам, зокрема графену та його похідним продуктам. Завдяки своїм видатним хімічним, механічним, електричним та тепловим властивостям вуглецеві наноструктури нещодавно знайшли застосування у багатьох різноманітних сферах; включаючи доставку ліків, електроніку, композиційні матеріали, датчики, польові випромінювальні пристрої, накопичення та перетворення енергії тощо.

Дивовижні властивості цих матеріалів та найбільший потенціал до екологічно чистих та екологічно безпечних методів синтезу та виробництва вуглецевих наноструктурованих матеріалів, безсумнівно, необхідні, і тому їх можна побачити як фокус багатьох дослідників у галузі науки та техніки у 21 столітті. Це базується на неймовірному майбутньому, яке чекає попереду цих розумних матеріалів на основі вуглецю.

# РОЗДІЛ 1

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОТЕХНОЛОГІЙ І НАНОМАТЕРІАЛІВ

### 1.1. Особливі властивості наноматеріалів

У макромасштабі хімічні й фізичні властивості матеріалів не залежать від розміру, але при переході до наномасштабу все змінюється, включаючи колір матеріалу, точку плавлення й хімічні властивості. У нанокристалічних матеріалах істотно змінюються механічні властивості. За певних умов ці матеріали можуть бути надтвердими або надпластичними. Твердість нанокристалічного нікелю при переході до нанорозмірних розмірів збільшується у декілька разів, а міцність на розтягування зростає у 5 разів. Температура плавлення кластерів (більше 1000 атомів) золота стає такою самою як і для об'ємного золота. Додавання наноструктурованого алюмінію в ракетне паливо дуже змінює його швидкість згоряння. Теплопровідність моторного мастила істотно зростає при додаванні багат шарових вуглецевих нанотрубок. Так, у нанокристалічних і нанопористих матеріалах різко збільшується питома поверхня, тобто частка атомів, що знаходяться в тонкому ( $\sim 1$  нм) приповерхневому шарі. Це приводить до підвищення реакційної здатності нанокристалів, оскільки атоми, що знаходяться на поверхні, мають ненасичені зв'язки на відміну від тих, що знаходяться в об'ємі, які пов'язані із сусідніми атомами. При отриманні нанопорошків в більшості випадків чутливість до займання від електричної іскри, зіштовхування або механічного тертя та інтенсивність горіння зростають при зменшенні розміру частинок у пиловій хмарі. Якщо металеві частинки мають розміри порядку мкм - нм, то їх мінімальна енергія займання (МЕЗ) значно зменшується і становить менше ніж 1 мДж. У феромагнітних наночастинках при зменшенні розміру нижче деякого критичного значення для системи стає енергетично не вигідним стан розбиття на домени. У результаті наночастинки перетворюються з полідоменних в однодоменні, при цьому отримуючи особливі магнітні властивості [1].

## 1.2. Застосування наноматеріалів

Наноматеріали представляють інтерес, оскільки в такому масштабі з'являються унікальні оптичні, магнітні, електричні та інші властивості. Ці нові властивості мають великий потенціал застосування в наступних сферах: авіація та космічна промисловість, хімічна промисловість, оптика, сонячний водень, паливні елементи, батареї, датчики, виробництво електроенергії, авіаційна промисловість, будівництво/будівельна промисловість, автомобільне машинобудування, споживча електроніка, термоелектричні пристрої, фармацевтика, та косметичної промисловості. Однією з найактуальніших проблем нашого часу є пошук альтернативних джерел енергії, які є екологічно чистими, що залежить від використання наноматеріалів у різних сферах застосування, таких як сонячні батареї, фарби та інші застосування в галузі зеленої хімії [2].

В основі аерокосмічних досліджень і розробок є використання легших конструкційних матеріалів і більш ефективних двигунів – єдиною метою є обмеження споживання палива та викидів вуглецю, пов'язаних із авіаперевезеннями. Різні наноматеріали з успіхом використовуються в літакобудуванні, як наповнювачі для підвищення властивостей структурних і неструктурних полімерів. Найбільш часто використовувані нанокомпозити, що включають вуглецеві нанотрубки (жорсткість, міцність та електричні властивості), наноглини (вогнезагисне покриття), нановолокна (стійкість до деформації) та графен [3].

Питання енергозабезпечення завжди є актуальними, вони передбачають два основних завдання – створення приладів з економним споживанням електроенергії та виготовлення зарядних пристроїв на основі нових технологій із покращеними показниками. У ядерній енергетиці використання наноматеріалів дозволяє покращити безпеку енергопостачання, підтримка різних типів палива та збільшити кількість виготовлювальної електроенергії. Використання циконієвих сплавів для покриття ядерного паливного стержня дозволяє поліпшують механічні властивості та стійкість до корозії. Крім того, використання металевих



або керамічних наночастинок запобігає окисленню та гідридизації, оскільки менші проміжки між наночастками перешкоджають мікропроникненню рідин в глибокі шари облицювання, де максимальні напруження або температурні градієнти виникають під час розширеної роботи паливного стержня додає додаткову механічну роботу міцність і стійкість до деградації. Перетворення сонячної енергії в електричну, з використанням нанотехнологій, також набули нових барв, що дозволило збільшити . Найбільш використовуваним матеріалом фотоелектричний матеріал є CdTe та аморфний тонкоплівковий кремній (a-Si, TF-Si). Вони дають змогу створити сонячні батареї легшими, тоншими, гнучкими та напівпрозорими (наприклад для вікон). Осадження наночастинок кремнію на поверхні сонячної батареї дозволяють поглинути більше сонячної енергії, що підвищує її ККД до 46%. Багатоперехідні сонячні батареї дорожчі за інші, тому що вони потребують високої якості матеріалу кристалів, і оскільки вони мають високу міцність, вони використовуються переважно у космічній сфері. Органічні сонячні батареї – це ще один крок до використання «зеленої енергії». Хоча їх ефективність становить лише 11,5%, вони мають великий потенціал, малу вагу, гнучкі, легкі в обробці та низьку ціну. Існують органічні сонячні панелі з матеріалами n-типу з вбудованими органічними нанодротами, наприклад з політіофену ( $C_4H_2S$ ) або перилену диїмід тетракарбонової кислоти ( $C_{24}H_{10}N_2O_4$ ) та наночастинок серцевини, наприклад  $Ag-SiO_2$ ,  $Ag-TiO_2$ ,  $Au-TiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $WO_3$ ,  $MoO_3$ , у поєднанні з фулеренами або нанотрубками покращують переміщення заряду та збільшують ефективність перетворення потужності на 3% [4].

Покращення вже існуючих ліків або розробка нових значною мірою сприяло зростаючим дослідженням у наномедицині. Зміна токсичності, розчинності та біодоступності є одними з модифікацій, які нанотехнології впроваджують у ліки. Наноматеріали використовувалися для транспортування ліків, доставки генів, біовиявлення патогенів і білків, зондування структури ДНК, тканинної інженерії, виявлення пухлин, очищення біологічних молекул. Наночастинок срібла завдяки своїм бактерицидним властивостям використовуються при лікуванні різноманітних ран із метою знезараження. Типовий розмір

наночастинок срібла 5-50 нм, їх додають до мийних засобів, зубних паст, вологих серветок, наносять на поверхні кондиціонерів, покривають столові прилади, дверні ручки (в місцях, де велика небезпека поширення інфекцій) і навіть клавіатури і «мишки» для комп'ютерів. Наночастинки золота разом із антитілами можуть знизити шкідливий ефект від опромінення при лікуванні пухлин. Сучасне обладнання дозволяє «із середини побачити життя» живих клітин, виконувати маніпуляції з молекулами та дає можливість вирощувати або клонувати частини органів. Поєднання біологічних та медичних знань разом із здобутками електроніки дозволяють створювати мікроелектронні пристрої (чіпи) для контролю здоров'я людини або тварини. Довгострокова мета досліджень наномедицини — наномашини. Це спрямовано на характеристику кількісних компонентів молекулярної шкали. Основними аспектами наномашини є хороше розуміння клітинного механізму, рання діагностика та лікування. Ще одним напрямком досліджень є тканна інженерія, в основі якої лежить доставка генів до конкретних ділянок клітин, що дозволяє збільшити швидкість зростання і асиміляція його з сусідніми тканинами, а у поєднанні з генною терапією дозволяє покращити регенерацію клітин [5].

Найбільш затребованим напрямом використання наноматеріалів являється електроніка, основним завданням якої є створення компактних, екологічних та дешевих приладів та пристроїв. Звичайні батареї піддаються деградації при кожному циклі заряду/розряду через хімічну модифікацію електродів. Останнім часом суперконденсатори викликали інтерес завдяки своїй здатності забезпечувати щільність потужності в десятки кіловат на кілограм і десятки тисяч циклів заряду/розрядження без погіршення якості, що на порядки вище, ніж батареї. Суперконденсатори є потенційними рішеннями для зберігання даних для додатків, у яких пристрій здебільшого простоює, але піддається випадковим і швидким потребам в енергії, наприклад, для передачі даних. Нанорозмірні інновації змогли підвищити продуктивність акумулятора завдяки покращеним матеріалам електродів. При розгляді матеріалів електродів критично важливою є здатність утримувати велику кількість іонів, наприклад графен має високе

відношення площі поверхні до об'єму, оскільки він здатний вмістити вдвічі більше іонів  $\text{Li}^+$ , ніж об'ємний графіт. Датчики, які в даний час інтегровані в побутову електроніку, в основному є датчиками руху та зображення. Крім того, деякі портативні пристрої містять біомедичні датчики для вимірювання частоти пульсу, електрокардіографи, глюкозу або кисень крові, призначені для моніторингу здоров'я, а також для спортивних додатків. Розвиток технологічного процесу при виготовленні транзисторів у комп'ютерній техніці (мікропроцесори) поступово зменшується з 90 до 3 нм (на 2029 рік Intel планує перейти на 1,4 нм). Завдяки розвитку матеріалознавства і мікроелектроніки відбувається зменшення елементарної комірки запам'ятовувальних пристроїв. На сьогодні перспективними стають матеріали на основі надґраток, діамагнетиків, феромагнетиків, в яких реалізовується ефект гігантського магнітного опору, перпендикулярного упорядкування та анізотропії. Серед напівпровідникових технологій відзначимо лазери, що працюють при низькій температурі, мають малий поріг генерації (до 15 мкА), які набудуть широкого використання, наприклад, в квантовій криптографії. Поєднання отриманих новітніх результатів із сфери матеріалознавства та електроніки дозволяє створювати пристрої з унікальними гнучкими, волого- та удароміцними властивостями, що мають високий ККД та тривалий термін служби. Застосування нових матеріалів дозволяє створювати високоефективне фотоприймальне обладнання для видимого та інфрачервоного випромінювання, використання якого підвищить ефективність моніторингу ліній електромереж, трубопроводів, охоронних систем [6].

### **1.3. Технологія bottom-up та top-down**

Існують два різні способи утворення металевих наночастинок. Це підхід «знизу-вгору» та підхід «зверху-вниз». Підхід знизу-вгору додатково включає створення наноматеріалів та об'єктів в одній і тій же наносфері на основі атомів, молекул та агрегатної групування. Таке групування відбувається чітким та керованим способом, що дозволяє збільшити функціональність структури таких

матеріалів. Підхід зверху-вниз, який походить від мікроелектроніки, пов'язаний із чітким скороченням або руйнуванням систем у їхньому поточному стані за рахунок підвищення ефективності існуючих технологій. Це призводить до зменшення розмірів пристроїв до наномасштабних аспектів. Що стосується розміру об'єктів, обидва методи дуже схожі. Обидва підходи, як правило, сходяться з точки зору діапазону розмірів об'єктів. Однак перший підхід, як правило, є більш розповсюдженим на основі типу матеріалу, конструкційних різновидів та нанометричного контролю, тоді як другий підхід лише робить придбання матеріалів більш важливим, однак контроль може бути не таким сильним.

Що стосується синтезу металевих наночастинок, використовуються два різні підходи. Стратегія зверху-вниз стосується зменшення розмірів сучасних технологічних пристроїв, а стратегія знизу-вгору виконує протилежну роль, будуючи ще більш складні молекулярні пристрої на атомному розташуванні. Хоча підхід зверху-вниз є вигідним при виробництві технологічних конструкцій у далеко зафіксованому порядку та для підключення макроскопічних пристроїв, знизу-вгору придатний для виробництва та влаштування порядку короткого діапазону в аспекті наномасштабу. Очікується, що поєднання обох стратегій сформує найкращу інтеграцію обладнання для виготовлення на основі нано. Крім того, для архітектурних споруд з мікрометровою шкалою (ГМ) побудована техніка зверху-вниз. Також розроблена стратегія знизу-вгору для об'єднання невеликих колекцій атомів, виміряних в нанометрах (нм). Залишилось інтегрувати обидва підходи що створення видовжених форм на наномасштабі. Найпоширенішою формою підходу зверху-вниз є літографічна техніка, яка використовує розширені візуальні джерела короткої довжини хвилі. Однією з головних переваг техніки зверху-вниз при виготовленні спільних ланцюгів є той факт, що всі її частини створені та структуровані у впорядкованому вигляді, так що подальше збирання не потрібно. Високий рівень полірування робить візуальну літографію розвиненою особливо у виробництві мікроелектричного чіпа з довжиною хвилі, що досягає рівня нижче 100 нанометрів (що йде традиційним методом). З іншого

боку, джерела коротших довжин хвиль, такі як інтенсивне УФ та рентгенівське випромінювання, створені, щоб дозволити методам друку літографії досягти рівня між 10-100 нанометрами. Промені, як електронний літографічний промінь, забезпечують модель, що досягає 20 нанометрів. У цій техніці модель формується шляхом промивання електронно-променевої тонким малюнком по поверхні. Інші болотно-зосереджені іонізовані пучки використовуються для безпосередньої обробки та моделювання пластин з меншим ефектом порівняно з електронно-променевою літографією. Методи друку механічного характеру, також відомі як наномасштабне друкування, штампування та формування - розширюються, охоплюючи невеликі вимірювання від 20 до 40 нанометрів. Хоча деталі різняться, головною метою цього є створення масивного "штампа", використовуючи метод високих пікселів, такий як електронно-променева літографія, після чого додаючи штамп або наступні до поверхневого шару, таким чином, створюючи модель. Кожен варіант включає покриття поверхневого шару марки "чорнилом", а потім спорожнення безпосередньо на поверхні моделі марки. Наведено приклад, модель під контролем молекулярного моношару може бути успішно отримана шляхом нанесення чорнила безпосередньо на покрити поверхню. За допомогою іншої техніки штамп використовується з метою механічного притискання моделі до крихітного шару елемента. Як правило, поверхневий шар являє собою полімерний елемент, який був зразком для формування шляхом нагрівання під час процесу штампування. Потім травлення плазми використовуються для маскування під штампованими шарами; згодом видаляються полімери, тоді як нанолінійна літографічна модель залишається на поверхні. Моделі рельєфу однаково формуються з фоторезисту на пластині за допомогою візуальної або електропроменевої літографії, а потім спорожняються на водянистому попереднику. Ефектом цього є тверда гумоподібна речовина, яку можна легко від'єднати та використовувати як штамп. Вони можуть бути використані будь-яким із описаних вище способів. Відмінною рисою останньої техніки є гнучкість штампа (рис. 1.1).

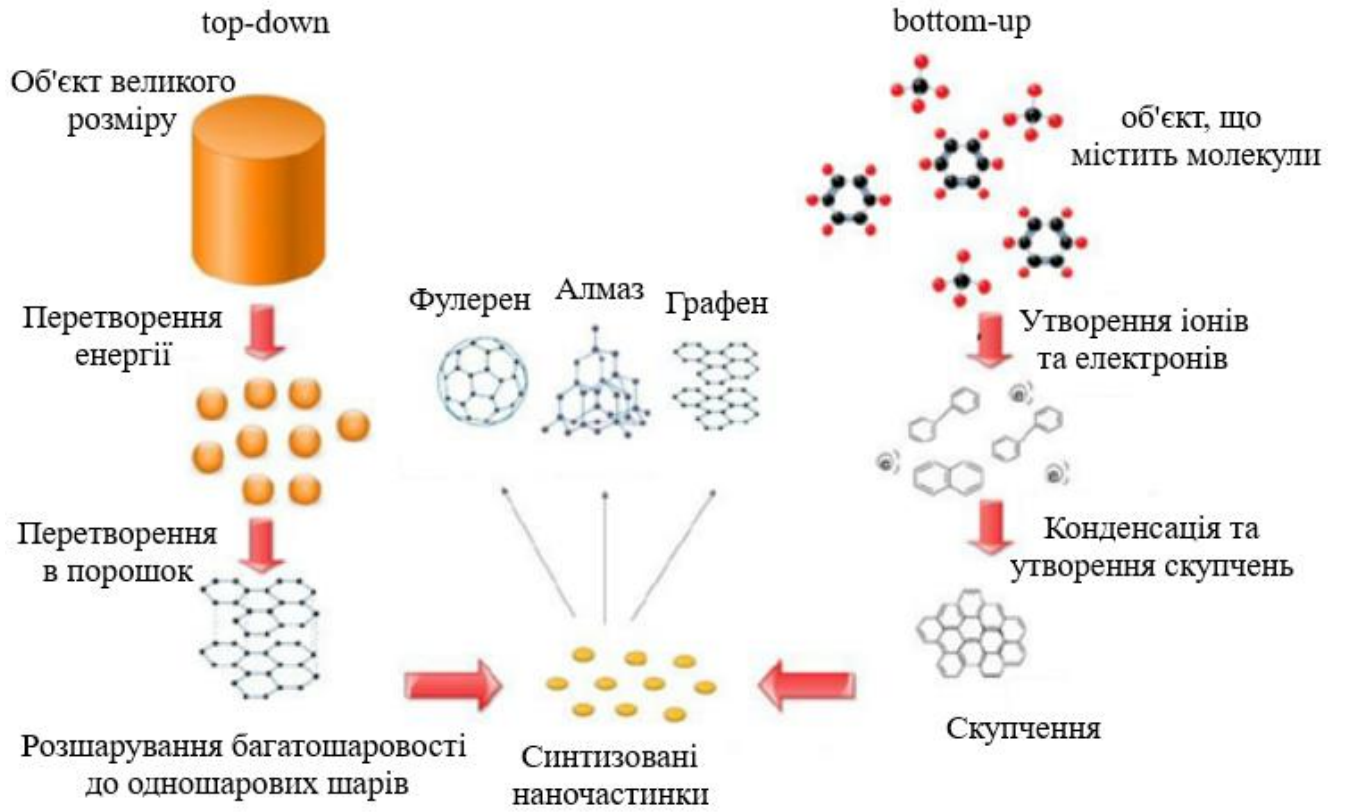


Рисунок 1.1 – Підходи знизу-вгору (bottom-up) та зверху-вниз (top-down) до синтезу вуглецевих наноматеріалів. Адаптовано з роботи [7]

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИ ОТРИМАННЯ НАНОПОКРИТТІВ

#### 2.1. Метод електронно-променевої літографії

Серцем підходу мініатюризації зверху вниз є техніка нанолітографії, така як електронно-променева літографія (EBL), літографія нановідбитків (NIL), рентгенівська літографія (XRL) та літографія екстремальних ультрафіолетових променів (EUVL). Серед чотирьох методів нанолітографії підхід EBL є лідером у пошуках остаточної наноструктури завдяки його здатності точно фокусувати та контролювати електронні промені на різних підкладках. Було продемонстровано, що електронні промені можуть бути сфокусовані до менш ніж 1 нм. Це розширить роздільну здатність EBL до субнанометрової області за умови наявності відповідного стійкого матеріалу.

Електронно-променева літографія — це метод створення субмікронних і нанорозмірних елементів шляхом впливу на електрично чутливі поверхні електронного променя. Він використовує той факт, що деякі хімічні речовини змінюють свої властивості при опроміненні електронами так само, як фотоплівка змінює свої властивості при опроміненні світлом. За допомогою комп'ютерного контролю положення електронного променя можна записувати довільні структури на поверхню, тим самим дозволяючи переносити оригінальне цифрове зображення безпосередньо на підкладку. В даний час його точність і нанолітографічні можливості роблять його найкращим інструментом для виготовлення масок для інших передових методів літографії.

У нанофабрикації EBL необхідні робочі умови, при яких розсіювання електронів викликає мінімальне вплив резисту. Для досягнення цієї мети використовуються електрони дуже високої або дуже низької енергії. У випадку високої енергії розширення пучка в резисті за рахунок пружного розсіювання мінімальне і промінь глибоко проникає в субстрат. Електронний підхід з низькою

енергією ефективний, оскільки електрони мають занадто малу енергію для розсіювання на великі відстані в резисті.

Для впровадження електронно-променевої нанолітографії у виробничий процес необхідні швидкість і точність, а також контроль і продуктивність у процесах нанофабрикації. На нанорозмірі фундаментальні межі взаємодії резистів електронного променя також є важливими питаннями, які стосуються розсіювання електронів і чутливості окремих класів резистів до низької напруги в пружно розсіяних електронах. Питання пропускну здатності, точності та продуктивності мають відношення до конструкції приладу, швидкості опору та контролю процесу.

Прилад EBL складається з трьох основних частин: електронної гармати, вакуумної системи та системи керування (рис. 2.1).

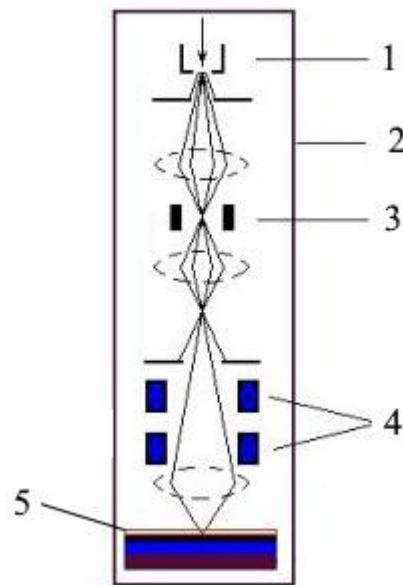


Рисунок 2.1 – Схема електронно-променевої літографії: 1 – електронна гармата; 2 – вакуумна камера; 3 – конденсаторна лінза; 4 – проекційна лінза; 5 – пластина. Адаптовано з роботи [8]

Електронна гармата генерує, прискорює, фокусує та проектує промінь електронів на підкладку. Електрони спочатку утворюються катодами або випромінювачами електронів. Потім вони прискорюються електростатичними полями для отримання більш високої кінетичної енергії та формуються в



енергетичний промінь. Система наведення, що складається з електричних і магнітних фокусуєчих лінз і відхиляючої системи, передає промінь до робочої точки на підкладці.

Електронний промінь можна правильно генерувати і без обмежень поширюватися на підкладку у високому вакуумі. Залежно від матеріалу, що використовується для електронної гармати та застосування електронно-променевої обробки, вимога до рівня вакууму зазвичай може коливатися від  $10^{-1}$  до  $10^{-6}$  Па. Тому вакуумна система, яка створює вакуумне середовище в колоні електронної гармати і робочій камері, вважається однією з найважливіших частин в приладі електронно-променевої обробки. Система керування забезпечує можливість маніпулювання генеруванням, поширенням та синхронізацією електронного променя.

Основними перевагами методу електронної літографії є: висока виділяюча здатність (0,2-0,3 мкм), яка обмежена властивостями електронорезистів; точність суміщення до 0,05 мкм; можливість корекції дефектів, пов'язаних з викривленням пластин.

Недоліком методу є висока вартість обладнання і низька продуктивність, зумовлена великим часом експонування, що частково усувається при використанні багатопроменевих установок для проведення електронної літографії.

## **2.2. Метод імпульсного лазерного осадження**

Метод імпульсного лазерного напилення (PLD) є гнучким, найпростішим і широко використовується для отримання оксидів металу. Ця техніка використовує потужний імпульсний лазер для випаровування цільового матеріалу в надвисокому вакуумі або в присутності газів, таких як кисень. При реактивному імпульсному осадженні процес здійснюється в присутності хімічнореагентного газу, де молекули газу взаємодіють з матеріалом і осідають на підкладці. У цій

техніці кристалізація досягається при низьких температурах осадження, оскільки іонізовані речовини мають високу кінетичну енергію. Коли лазерний промінь взаємодіє з вихідним матеріалом і викликає абляцію, він може викликати швидке нагрівання та охолодження вихідного матеріалу з дуже високою температурою. Отже, на невеликих ділянках мішені можливе миттєве випаровування. Потужність подається у вигляді потужних імпульсів, що створюють умови миттєвого випаровування, що призводить до важливої переваги конгруентного випаровування складових матеріалів. Коли потужне лазерне випромінювання падає на поверхню твердого тіла, воно поглинається лише тоді, коли щільність енергії буде більше, ніж поріг абляції, і перетворюється в електронне збудження, а потім у теплову енергію, щоб викликати випаровування, абляцію та збудження. Принципова схема техніки PLD наведена на рис. 2.2.

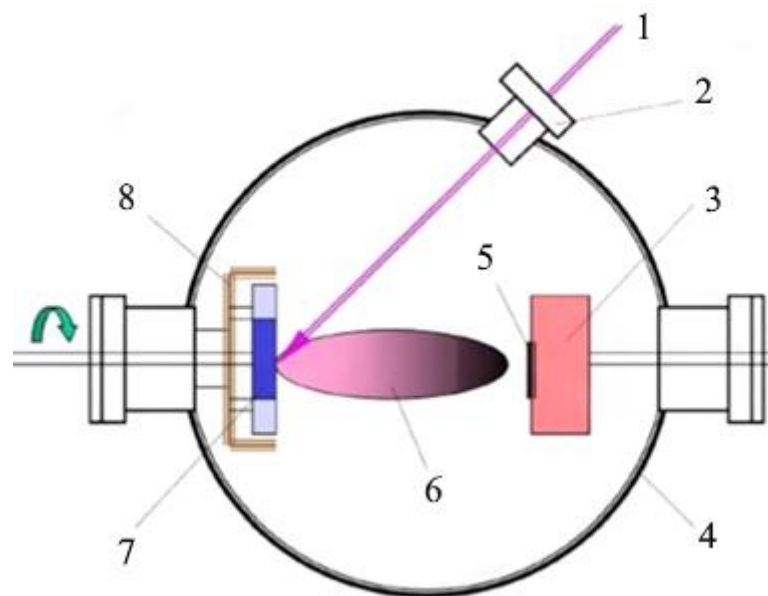


Рисунок 2.2 – Схема імпульсного лазерного напилення: 1 – лазерний промінь; 2 – порт з кварцевим вікном; 3 – нагрівач; 4 – вакуумна камера; 5 – підкладка; 6 – лазерний шлейф; 7 – обертова мішень; 8 – цільова карусель. Адаптовано з роботи [9]

Напилення на постійному струмі (PVD) є одним із потужних методів, в якому вихід атомів з поверхні матеріалу мішені на підкладку здійснюється шляхом бомбардування частинками високої енергії. При катодному розпиленні

вихід відбувається внаслідок бомбардування позитивними іонами у вакуумній камері, де мішень і підкладка розміщені паралельно один одному. В основному в якості мішені використовуються провідні метали [9].

У камері використовуються благородні гази (аргон), оскільки вони не взаємодіють з матеріалом мішені. Спочатку в камері знаходиться тиск до  $10^2$  Па, а пізніше, після стабілізації тліючого розряду, тиск можна підтримувати на рівні  $10^{-4} - 10^{-5}$  Па. Позитивні іони в розряді вражають катодну пластину і розряджають нейтральні атоми. Швидкість розпилення матеріалу  $Q$  за постійних умов обернено пропорційна тиску газу  $p$  і відстані катода до анода,  $D$ . Можна також прийняти, що кількість розпиленого матеріалу буде пропорційна струму позитивних іонів, що протікає до катода:

$$Q = \frac{KV_i}{pD} \quad (1)$$

де  $K$  – константа пропорційності, яка є функцією напруги  $V$ .

Однак швидкість розпилення також залежить від виходу розпилення (кількості атомів, що викидаються на один іон, що падає), який, у свою чергу, залежить від енергії іонів, маси іонів, матеріалу мішені та геометрії цільової підкладки.

### 2.3. Електрохімічне осадження з газової пари

Електрохімічне осадження з газової пари (CVD) є одним з найбільш гнучких та економічно ефективних технологічних процесів. Процес CVD починається з резервуарів, що містять ініціатор (червоний) і один або кілька мономерів (фіолетовий і синій), які є будівельними блоками бажаного полімерного покриття (рис. 2.3). Матеріали випаровуються шляхом нагрівання або зниження тиску, а потім вводяться у вакуумну камеру, що містить матеріал, на який наноситься покриття. Ініціатор сприяє прискоренню процесу, в якому мономерні з'єднуються в ланцюги, утворюючи полімери на поверхні матеріалу підкладки.

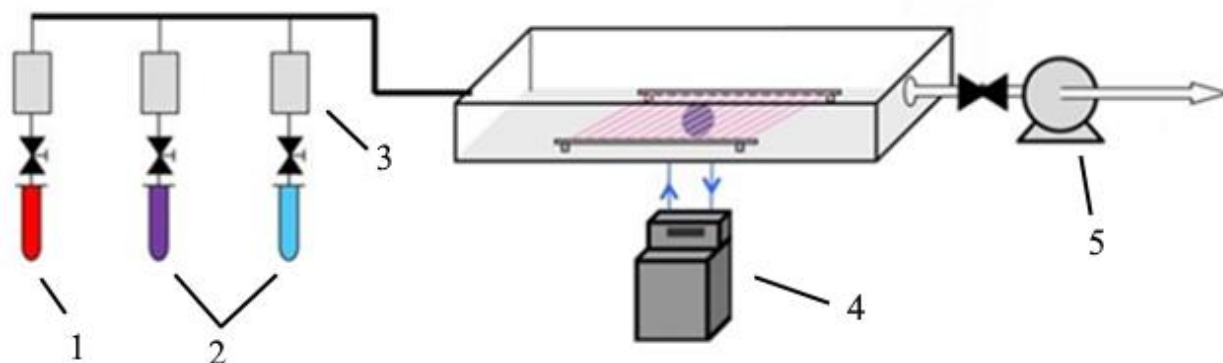


Рисунок 2.3 – Схема хімічного осадження з газової фази: 1 – ініціатор; 2 – мономери; 3 – контролер потоку газу; 4 – контролер температури; 5 – насос. Адаптовано з роботи [10]

Однією великою перевагою обробки CVD є те, що вона може створювати покриття однакової товщини навіть над складними формами. Наприклад, CVD можна використовувати для рівномірного покриття вуглецевих нанотрубок, щоб змінити їх механічні властивості та змусити їх хімічно реагувати на певні речовини.

Осадження високоякісного графену з CVD-процесу зазвичай здійснюється на різні підкладки з перехідних металів (Ni, Pd, Ru, Ir та Cu). CVD-зростання графену в основному практикується на мідних та нікелевих підкладках.

### 2.3. Синтез вуглецевих нанотрубок CVD методом

В залежності від типу та пропорції використуваної суміші вуглеводного (етилен, метан, ацетилен тощо) та технологічних (азот, водень, аргон) газів, можна отримати високоякісні графенові плівки, вуглецеві нанотрубки (ВНТ), фулерени, алмазні покриття тощо.

При синтезі ВНТ за допомогою CVD каталізатор наноситься на підкладку, а потім зародок каталізатора здійснюється шляхом хімічного травлення. Попередньо підготовлений матеріал підкладки поміщають у реактор для процесу росту. Після того як реактор/піч нагріють до достатньої температури реакції

(600–1200°C), суміш вуглеводневого газу і технологічний газ реагує в реакційній камері над поверхні металевих каталізаторів за певний період часу (зазвичай 15–60 хв) і при розщепленні газу, що містить атом вуглецю, який безперервно протікає через наночастинку каталізатора, щоб утворити атоми вуглецю, а потім утворити ВНТ, що ростуть на частинці каталізатора в реакторі, який збираються зі стінок реактора та опорних поверхонь після охолодження системи до кімнатної температури. Частинка каталізатора може залишатися внизу або у верхній частині зростаючої вуглецевої нанотрубки (рис. 2.4).

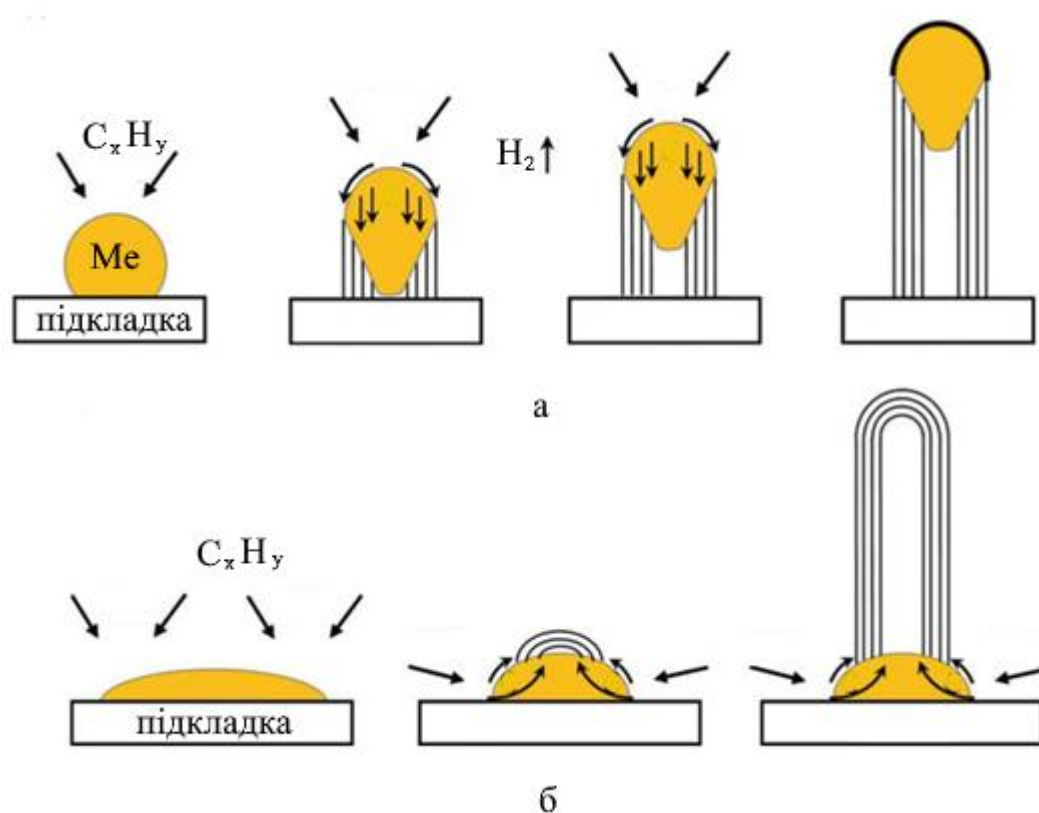


Рисунок 2.4 – Діаграми моделі росту ВНТ: а – механізм росту верхівки (гострий кут контакту), б – механізм росту кореня (тупий кут). Адаптовано з роботи [11]

Хоча механізм росту ВНТ був суперечливим, існує два широко прийняті механізми. Коли пара вуглеводню контактує з нагрітими металевими наночастинками, вона спочатку розкладається на вуглець і водень. Водень виходить разом з газом-носієм або відновником, а вуглець розчиняється в

металевому каталізаторі. Коли температура досягає межі розчинності вуглецю в металі, частинки вуглецю, що розклалися, випадають в осад і кристалізуються з утворенням ВНТ. Розкладання вуглеводнів — екзотермічний процес, кристалізація вуглецю — ендотермічний процес, і тепловий градієнт продовжує цей процес. Причина двох механізмів росту полягає в тому, що взаємодія між каталізатором і субстратом відрізняється.

Коли каталізатор слабо взаємодіє з субстратом, вуглець, що розклався з вуглеводню, дифундує з металевого каталізатора до нижньої частини металевого каталізатора і випадає в осад між субстратом і металевим каталізатором, тим самим сприяючи зростанню всіх наночастинок металевого каталізатора. Коли металева частинка повністю покривається надлишком вуглецю, ріст припиняється, що називається ростом наконечника.

Коли каталізатор сильно взаємодіє з субстратом, вуглець випадає в осад, не виштовхуючи частинки металу вгору, тому він змушений випадати в осад з верхньої частини металу, що називається «базовою моделлю росту», яку також називають зростанням коренів.

Під час синтезу ВНТ багато параметрів впливають на кінцеву морфологію та властивості ВНТ, такі як джерело вуглецю, каталізатор, температура реактора, тиск в системі, швидкість потоку газу-носія, час осадження, тип реактора, геометрія реактора, підтримка каталізатора, активні металеві компоненти в каталізаторі тощо.

Попередники в CVD можуть бути у будь-якому стані, будь то твердий, рідкий або газоподібний. У випадку рідкого джерела вуглецю необхідно лише нагріти рідину, щоб вона перетворилася на пару, а потім увійти в трубчастий реактор разом з інертним газом або відновником. Якщо в якості джерела вуглецю використовується твердий вуглеводень, його можна зберігати безпосередньо в кварцовому човні разом з каталізатором і разом помістити в трубчастий реактор. У разі летких матеріалів (камфора, нафталін тощо), вони можуть бути перетворені безпосередньо з твердих речовин на пару, а потім вступити в реакцію на каталізаторі, коли газ потрапляє в зону високої температури.

Крім того, концентрація газу-джерела вуглецю також впливає на ментальність ВНТ. Якщо концентрація занадто висока, занадто багато ВНТ може бути обгорнуто аморфним вуглецем і вуглецевими наночастинками, що призведе до шорсткої поверхні продукту. В основному це пов'язано з надлишковим надходженням вуглецю в процесі росту. Таким чином, належний контроль концентрації вихідного газу вуглецю може ефективно зменшити або навіть видалити надлишок речовин на поверхні ВНТ. По-друге, чистота газу також може впливати на утворення ВНТ. Вміст кисню може істотно змінити кінетику росту ВНТ.

Найпоширенішими джерелами вуглецю є монооксид вуглецю (CO), етан ( $C_2H_6$ ), етилен ( $C_2H_4$ ), ацетилен ( $C_2H_2$ ), бензол ( $C_6H_6$ ) і ксилол ( $C_8H_{10}$ ).

Якщо джерелом вуглецю є лінійний вуглеводень, такий як метан, етилен або ацетилен, вони, як правило, розкладаються на лінійні димери атомів вуглецю або вуглецю при високих температурах, і синтез за допомогою CVD може утворити прямі вуглецеві нанотрубки, а якщо це бензол, два циклічних вуглеводні, такі як толуол, фулерен і циклогексен, можуть створювати відносно вигнуті вуглецеві нанотрубки [12].

Низькотемпературна реакція (300–800°C) утворює багат шарову вуглецеву нанотрубку («multi-walled carbon nanotube» - скорочено MWCNT), тоді як реакція з вищою температурою (600–1150°C) сприяє зростанню одношарових вуглецевих нанотрубок («single-walled carbon nanotube» - скорочено SWCNT). SWCNT мали вищу енергію формування, ніж MWCNT, оскільки SWCNT мають характеристики малого діаметра, великої кривизни та високої енергії деформації. Ось чому більшість MWCNT ростуть легше, ніж SWCNT. SWCNT повинні бути вирощені з певних вуглеводнів, таких як метан і монооксид вуглецю, які підтримують термічну стабільність при високих температурах. Навпаки, ефективні джерела вуглецю для синтезу MWCNT не можуть бути стабільними при високій температурі, що може призвести до відкладення великої кількості аморфних домішок вуглецю за межами необхідних продуктів.

Додавши в реактор невеликі кількості вуглеводнів, етилену та водню, результати показують, що додавання алканів може сприяти синтезу MWCNT. Тому вони демонструють унікальний механізм утворення вуглецевих нанотрубок, який значно відрізняється від відомих раніше; вони вважають, що джерело вуглецю може не розкладатися під час утворення зв'язку C–C.

SWCNT можна синтезувати з толуолу, метану, бензолу, фенілацетилену, фулерену та циклогексану як джерел вуглецю. Перевага етанолу як джерела вуглецю полягає в тому, що отримані ВНТ майже не містять аморфного вуглецю. Низька ціна етанолу може значно знизити вартість, роблячи виробництво вуглецевих нанотрубок майже безкоштовним. Також було виявлено, що вертикально вирівняні SWCNT ростуть на кремнієвих підкладках під дією біметалічних каталізаторів з молібдену та кобальту. Також виявлено, що переривчаста подача ацетилену може значно допомогти етанолу підтримувати активність каталізатора, тим самим збільшуючи швидкість росту вуглецевих нанотрубок.



## РОЗДІЛ 3

### ВЛАСТИВОСТІ ТА ФАЗОВИЙ СТАН АЛОТРОПНИХ МОДИФІКАЦІЙ КАРБОНУ

#### 3.1. Вуглецеві нанотрубки з біовугілля на основі каталізатора Ni

Щоб дослідити вплив Ni каталізатора на синтез ВНТ, а контрольний експеримент проводили під мікрохвильовим опроміненням без використання Ni каталізатора і в присутності  $\text{CH}_4$ . Аналізи рентгенівських променів (XRD) та раманівської спектроскопії були проведені за умов, що наведені в таблиці 3.1. Довжина ВНТ була в діапазоні 2600–3200 нм.

Таблиця 3.1 – Умови осадження вуглецевих нанотрубок [13]

Параметр		Значення
Концентрація газів	$\text{CH}_4$	60%
	$\text{N}_2 / \text{H}_2$	40%
Час осадження		1 год
Температура		600 °C
Потужність CVD		2 кВт

Під час XRD аналізу пік біля  $2\theta = 26,3^\circ$  відповідав відображенню графіту (002). Дифрактограми (рис. 3.1(а, б)) показують, що наявність Ni як каталізатора була критичною для утворення ВНТ. Коли Ni використовувався в якості каталізатора під час мікрохвильового опромінення (рис. 3.1а), пік графіту (002) був значно сильнішим, ніж у випадку, коли каталізатор не використовувався (рис. 3.1б), що свідчить про високо впорядковану структуру ВНТ у присутності каталізатора. З іншого боку, коли завантажені Ni зразки біовугілля нагрівали в реакторі з нерухомим шаром у присутності метану, пік при  $2\theta = 26,3^\circ$  був дуже слабким (рис. 3.1в) порівняно з мікрохвильовою піччю і переважно був виявлений

широкий пік, що відповідає аморфному вуглецю. Ці результати свідчать про те, що ВНТ не утворювалися за звичайних умов нагрівання з нерухомим шаром і що мікрохвильове опромінення відіграло ключову роль у синтезі ВНТ.

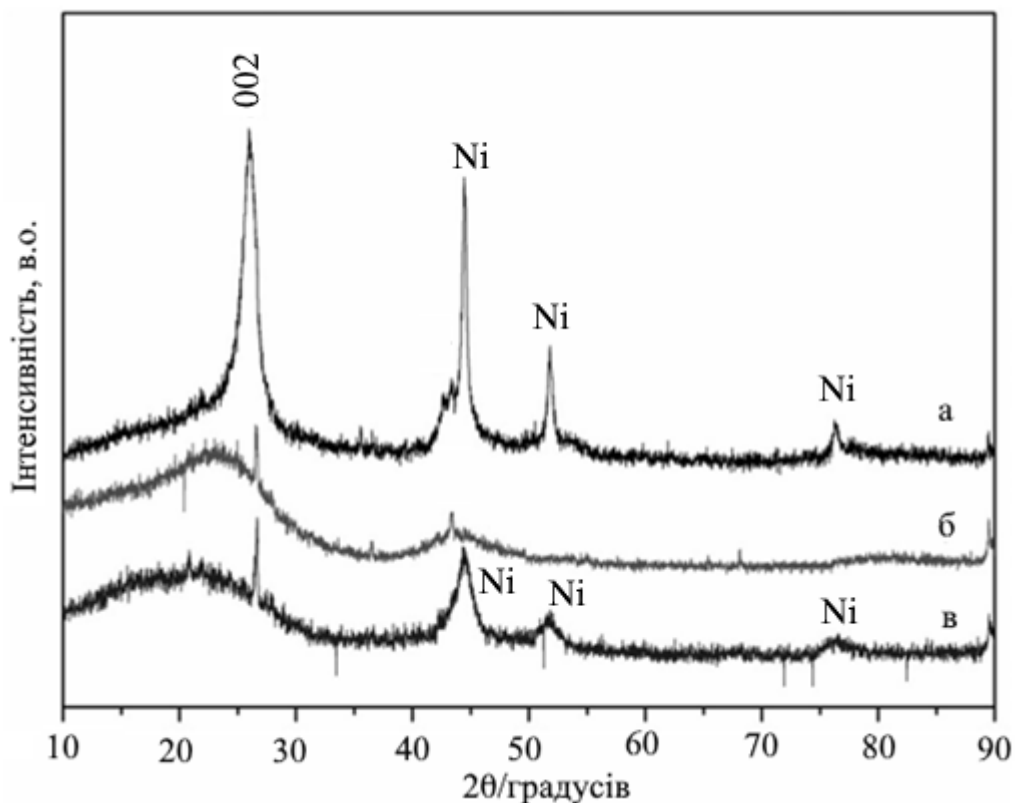


Рисунок 3.1 – Дифрактограма рентгенівських променів у різних експериментальних умовах: а – з каталізатором Ni; б – без каталізатора; в – з каталізатором у нерухомому шарі. Адаптовано з роботи [13]

Для характеристики ВНТ широко застосовувалася спектроскопія раманівського сполучення. На рис. 3.2а порівнюються нормовані спектри комбінаційного розрізу зразка біовугілля, покритого ВНТ (нагрітого в мікрохвильовій печі в присутності Ni каталізатора та метану) зі зразками біовугілля, обробленими мікрохвильовою піччю без будь-якого каталізатора, і біовугілля, нагрітого в звичайних умовах. Коли зразки біовугілля, наповнені нікелем, обробляли мікрохвильовою обробкою в присутності метану, спостерігалось значне збільшення інтенсивності G-смуги, що пов'язували з утворенням ВНТ. Крім того, повна ширина як половинний максимум G-смуги в

спектрі раманівського розсіяння Ni-вмісних зразків була нижчою, що вказує на високий вуглецевий порядок ВНТ. Відношення інтенсивності смуги D до смуги G ( $I_D/I_G$ ) є широко використовуваним показником для оцінки якості вуглецевих нанотрубок з точки зору порядку вуглецю та розвитку графічної структури. Значення співвідношення  $I_D/I_G$  для ВНТ, що утворюються під впливом мікрохвильового опромінення та за участю Ni та  $CH_4$ , було розраховано рівним 1, що свідчить про високий ступінь графітизації ВНТ. Це співвідношення було вищим для оброблених мікрохвильовою піччю біовугління за відсутності каталізатора Ni (1,21) і зразка, обробленого в умовах нерухомого шару (1,03). Щоб краще зрозуміти вуглецеву структуру ВНТ, спектри КРС (комбінаційне розсіювання світла) першого порядку трьох зразків були розгорнуті до серії з п'яти смуг за допомогою функції Гаусса. На рис. 3.2б показані типові спектри раманівського випромінювання зразка ВНТ, утвореного під час мікрохвильового опромінення та в присутності Ni каталізатора та  $CH_4$ . Пік на  $1589\text{ cm}^{-1}$  відповідав G-смугі і був пов'язаний з графітовими структурами, тоді як пік на  $1348\text{ cm}^{-1}$  відповідав смугі  $D_1$  і був пов'язаний з дефектами всередині графітової решітки та малими кластерами ароматичних кілець. Смуги  $D_2$  і  $D_3$ , які з'явилися на  $1620\text{ cm}^{-1}$  і  $1530\text{ cm}^{-1}$  відповідно, були віднесені до неупорядкованих графічних структур, функціональних груп і органічних молекул відповідно. З'явилася смуга  $D_4$  біля  $1150\text{ cm}^{-1}$  вказує на присутність кароматико-калкільних і ароматичних ефірів на гідроароматичних кільцях.

На рис. 3.2в порівнюється відношення площ смуг  $I_{D1}/I_G$  для зразків біовугління, оброблених мікрохвильовою піччю, у присутності нікелевого каталізатора із зразками, де нікель-каталізатор не використовувався. Для порівняння також було розраховано відношення  $I_{D1}/I_G$  обробленого біовугілля з нерухомим шаром, яке було значно вищим, ніж у зразку біовугління з вмістом Ni, отриманого з мікрохвильового CVD. Зменшення співвідношення  $I_{D1}/I_G$  вказувало на більший площинний розмір графічних структур у біовуглінах, покритих УНТ. На рис. 3.2г порівнюється співвідношення  $I_G/I_{All}$  трьох зразків, яке можна розглядати як показник ступеня впорядкованості вуглецю.

Утворення ВНТ на оброблених мікрохвильовою піччю біовугліннях, наповнених нікелем, призвело до майже двохразового збільшення відношення  $I_G/I_{ALL}$ , що означає, що графічна структура ВНТ була добре розвинена під час мікрохвильового синтезу.

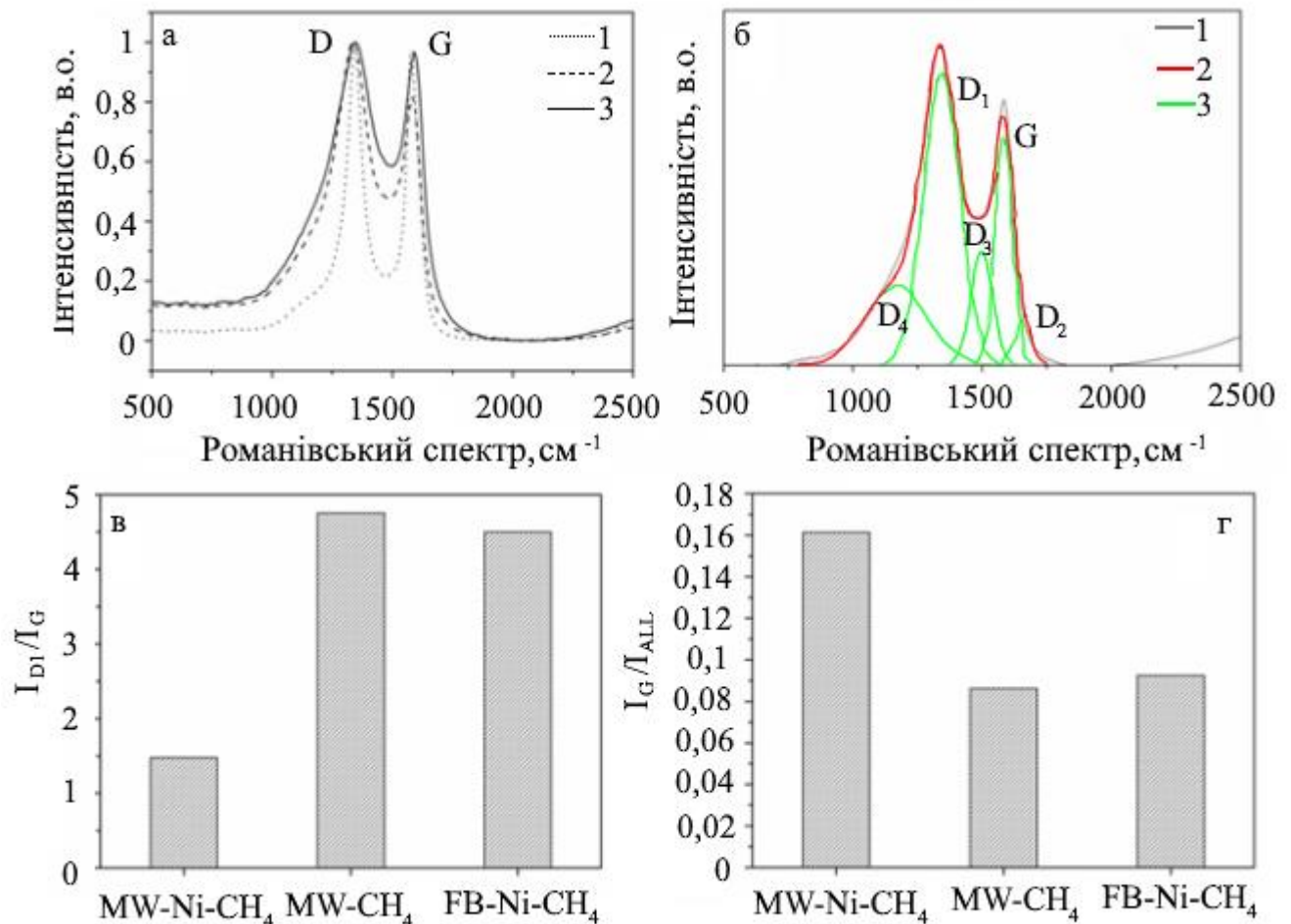


Рисунок 3.2 – (а) нормалізовані спектри КРС: 1 – MW-Ni-CH<sub>4</sub>, 2 – MW-CH<sub>4</sub>, 3 – FB-Ni-CH<sub>4</sub>; (б) типові розгорнуті спектри КРС: 1 – необроблений спектр, 2 – підібраний спектр, 3 – розкручені піки; (в)  $I_{D1}/I_G$  і (г)  $I_G/I_{ALL}$  співвідношення зразків ВНТ. Адаптовано з роботи [13]

З наведених вище результатів можна зробити висновок, що мікрохвильове опромінення та наявність нікелевого каталізатора та CH<sub>4</sub> мали великий вплив на утворення та зростання ВНТ при низьких та середніх температурах. Під час CVD-процесу вуглецеві нанотрубки утворилися в результаті термічного розкладання

метану і розчинення вуглецю в Ni, супроводжується подальшою дифузією та осадженням вуглецю.

### 3.2. Вплив плазми на синтез алмазних плівок

Для осадження алмазних плівок була використана система імпульсного мікрохвильового плазмового осадження. Перед осадженням кремнієві підкладки р-типу попередньо засівали ультразвуком у розчині для посіву наноалмазів протягом 30 хвилин, потім промивали деіонізованою водою та висушували в потоці N<sub>2</sub>. Середній розмір алмазних частинок у розчині становив 13 нм. Дослідження проводилось за умов, що наведені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Умови осадження алмазних плівок на Si підкладку р-типу [14]

Параметр		Значення
Концентрація газів	CH <sub>4</sub>	4%
	CO <sub>2</sub>	4%
	H <sub>2</sub>	92%
Тиск в камері		30 Па
Час осадження		11 год
Температура		500 °C
Потужність CVD		6 кВт

Перед вимірюванням залишкової напруги 4-дюймові зразки алмазу з майже однаковою товщиною плівки (~650 нм) готували безпосередньо на кремнієвій підкладці в імпульсній та безперервній плазмі. Висока швидкість росту легко створює шорстку поверхню. Швидкість росту алмазної плівки збільшується при збільшенні робочого циклу і зменшується з частотою. Щоб зрозуміти, чому імпульсна плазма (PW) дає більш гладку плівку порівняно з безперервною плазмою (CW), було проаналізовано їх зерна. Плівка PW характеризується

безліччю дрібних агрегатів частинок із середнім розміром 80 нм, тоді як зерна алмазу CW мають середній розмір 240 нм і добре окреслені грані поверхні.

Товстий шар А складається з вуглецю  $sp^3$  та  $sp^2$ , про що свідчить наявність піків  $n_1$  та  $n_2$  при  $\sim 285$  та  $289$  eВ відповідно (рис. 3.3а). Інтенсивність піку  $n_2$  в положенні  $P_3$  набагато сильніша порівняно з  $P_2$ , що вказує на те, що частка вуглецю  $sp^3$  збільшується, коли плівка стає товще. Позиція  $P_1$  складається з більш аморфного вуглецю, що демонструється значно слабкими піками інтенсивності. Частка вуглецю  $sp^3$  збільшується до шару алмазної плівки (рис. 3.3б), що підтверджує його критичну роль у забезпеченні джерела вуглецю для росту алмазу.

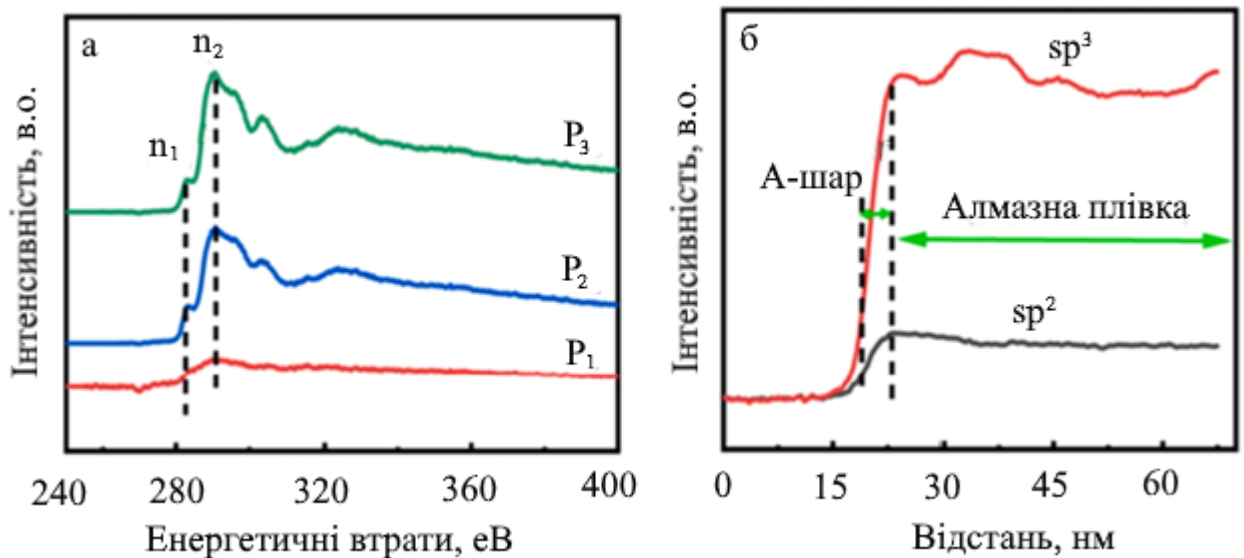


Рисунок 3.3 – (а) спектри втрат енергії електронів з втратами вуглецевого ядра, отримані з 3х позицій; (б) лінійне сканування піків  $n_1$  та  $n_2$ . Адаптовано з роботи [14]

Кількість алмазної фази у зразку PW менша, ніж у зразку CW, що відображається дещо слабкішим піком відбитка алмазу  $1332\text{ cm}^{-1}$  (рис. 3.4). Наявність транс-поліацетиленових (t-РА) включень виявляється за піком на  $1150\text{ cm}^{-1}$ , які зазвичай виявляються на границях зерен. Всупереч очікуванням, що раманівський сигнал t-РА має бути сильнішим у зразку PW через його високу

щільність меж зерен, слабший сигнал t-PA у зразку PW можна пояснити дією газу CO<sub>2</sub>, що утворюють функціональні групи C–O на кордонах зерен.

Механізм росту алмазних плівок PW і CW схематично проілюстрований на рис. 3.5. Для врегулювання невідповідності решітки формується проміжний А-шар між попередньо засіяними алмазними наночастинками та кремнієвою підкладкою на ранній стадії осадження. Коли вміст вуглецю sp<sup>3</sup> насичується, відбувається вторинне зародження алмазу, це захищає нижній А-шар від травлення. У порівнянні з CW плазмою, плазма PW з меншим робочим циклом виробляє зменшену кількість радикалів СН для росту алмазів, а також зменшує концентрацію протравлюваних речовин (груп ОН та атомів водню), що призводить до більш високого утримання аморфного вуглецю. Це призводить до більш товстого А-шару в плівці PW (рис. 3.5(а, в)). Збільшення робочого циклу або частоти імпульсної плазми може підвищити якість плівки, але швидкість осадження до певної міри приноситься в жертву.

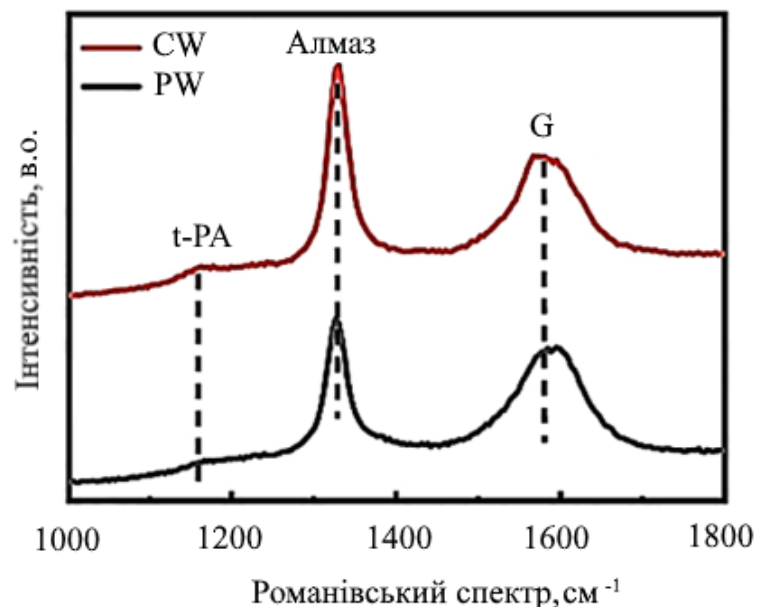


Рисунок 3.4 – Спектри КРС зразків PW і CW. Адаптовано з роботи [14]

Завдяки посиленню реакцій повторного зародження в імпульсній плазмі частинки алмазу еволюціонують у довгі та тонкі стовпчики, а вузькі грані на кінці цих стовпчиків зливаються у відносно гладку поверхню (рис. 3.5в). Навпаки,

зростання великогранних алмазних зерен у плазмі СВ призводить до більш грубої плівки (рис. 3.5г).

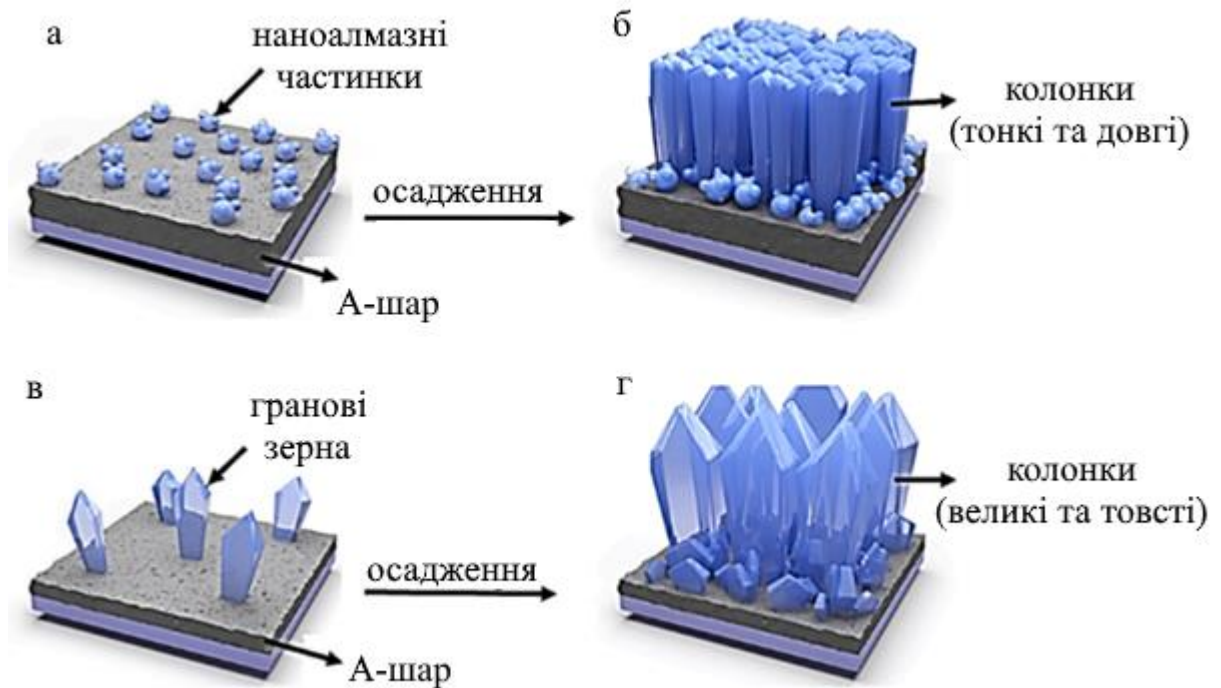


Рисунок 3.5 – Схема вирощення алмазної плівки за допомогою: а–б – імпульсної плазми; в–г – безперервної плазми. Адаптовано з роботи [14]

Підсумовуючи результати, бачимо, що на поверхні розділу підкладка/плівка для плівок РВ було виявлено набагато товстіший  $sp^3$  - багатий шар аморфного вуглецю (~4 нм), ніж плівки СВ. Плівки РВ характеризуються наявністю значно вужчих алмазних стовпчиків у верхній частині плівки порівняно з плівками СВ. Хоча наявність аморфних вуглецевих включень у плівках РВ сприяє зниженню залишкового напруження, його механічні властивості порушуються.



## ВИСНОВОК

1. У роботі розглянуто основні властивості наноматеріалів, їх методи отримання та галузі використання.
2. Визначено, що методи отримання / синтезу наноматеріалів можна поділити на дві основні групи: зверху-вниз (фізичний) та знизу-вгору (хімічний) методи. В залежності від вихідного стану наноматеріалу, який необхідно отримати, використовується певний метод, також може бути використаний комплексний метод (використання декількох підходів).
3. Розглянуто особливості синтезу наноматеріалів на основі вуглецю методом осадження з газової пари. Встановлено, що в залежності від каталізатора та умов осадження, ми отримуємо об'єкти з різною структурою, фізичною та хімічною здатністю. До таких умов відноситься: температура, час осадження, тиск, потужність, швидкість потоку газу та каталізатор.
4. Визначено, що до перспективних наноматеріалів відносять вуглець, зокрема його похідні. Так на прикладі вуглецевих нанотрубок можна створювати захисні покриття починаючи від аерокосмічної та автомобільної сфери, закінчуючи створенням протезів та запобіганню переломів у медицині.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Review of the Explosibility of Nontraditional Dusts / S. M. Worsfold, P. R. Amyotte, F. I. Khan et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2012. – V. 51 (22). – P. 7651–7655.
2. Srinivasan S, Kannan AM, Kothurkar N, Khalil Y, Kuravi S. Nanomaterials for energy and environmental application. *Journal of Nanomaterials*. 2016; 2015:2. Article ID: 979026.
3. Will Soutter. *Nanotechnology in Aerospace Materials*. 2019.
4. Cecilia I. Va'zquez, Rodrigo A. Iglesias. *Engineered Nanomaterials in Energy Production Industry*. 2018.
5. Jaishree Damodharan. *Nanomaterials in medicine – An overview*. 2020.
6. Hannah M. Gramling, Michail E. Kiziroglou, Eric M. Yeatman. *Nanotechnology for Consumer Electronics*. 2017.
7. Habiba K, Makarov VI, Weiner BR, Morell G. Fabrication of Nanomaterials by Pulsed Laser Synthesis. In: Waqar A, Ali N (editors). *Manufacturing Nanostructures*. UK: one central press (OCN); 2014. 263-92. ISBN: 9781910086070.
8. Electron Beam Lithography and Nanotechnology [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <https://www.texaspowerfulsmart.com/electron-beam/electron-beam-lithography-and-nanotechnology.html>.
9. K.V. Madhuri. Thermal protection coatings of metal oxide powders. *Metal oxide powder technologies*. 2020; 209-231.
10. Chemical vapor deposition [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <https://news.mit.edu/2015/explained-chemical-vapor-deposition-0619>.
11. Kumar M, Ando Y. Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: A review on growth mechanism and mass production. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2010; 10(6):3739-3758.
12. Jian Zhanga, Arash Tahmasebia, Joy Esohe Omoriyekomwana, Jianglong Yu. Production of carbon nanotubes on bio-char at low temperature via microwave-assisted CVD using Ni catalyst. *Diamond and Related Materials*. 2019; 98-106.

13. Shah KA, Tali BA. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2016; 41:67-82.
14. Jiteng Gu, Zhongxin Chen, Runlai Li, Xiaoxu Zhao. Nanocrystalline diamond film grown by pulsed linear antenna microwave CVD. *Diamond and Related Materials*. 2021; 108576.