

На правах рукописи

**Малиновская Ольга Сергеевна**

**СИНТЕЗ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК  
И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ С ПОМОЩЬЮ МИКРОСКОПИИ**

01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

Автор:



Москва 2009

Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете  
«Московский инженерно-физический институт»

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: кандидат физико-математических наук,  
доцент Антоненко Сергей Васильевич,  
НИЯУ МИФИ, г. Москва

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: доктор физико-математических наук  
Виноградов Алексей Петрович,  
ИТПЭ, г. Москва

кандидат физико-математических наук  
Касимовский Алексей Андреевич,  
ФГУП «Центр Келдыша», г. Москва

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ: ИСФТТ РНЦ «Курчатовский институт»,  
г. Москва

Защита состоится « 25 » декабря 2009 года в 15 час. 00 мин.  
на заседании диссертационного совета Д 212.130.04 НИЯУ МИФИ  
по адресу: 115409, г. Москва, Каширское шоссе, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ

Автореферат разослан « 24 » ноября 2009 года

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в одном  
экземпляре, заверенном печатью организации, по адресу НИЯУ МИФИ.

Ученый секретарь диссертационного совета  
НИЯУ МИФИ, д.ф.-м.н., профессор



И.И. Чернов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность диссертационной работы.** Согласно эмпирическому закону Мура – количество транзисторов на кристалле удваивается каждые полтора-два года, что является естественным результатом развития нанотехнологии. Основу нанoeлектроники составляют те же самые элементы, что и в микроэлектронике – транзисторы, но с нанометровым размером. Благодаря уникальным проводящим свойствам и структурным особенностям углеродные нанотрубки в данном случае являются идеальными претендентами на роль элементов для электронных схем.

Получение новых наноматериалов позволяет создавать системы фильтрации и опреснения воды, а также фильтры для очистки газов и воздуха, которые применяются как в быту, так и на производстве. Благодаря большой плотности нанотрубок на единицу площади, а так же их адгезионным и антибактериальным свойствам, подобные фильтры намного быстрее и эффективнее проводят очистку жидкостей по сравнению с распространенными сейчас поликарбонатными фильтрами.

В ближайшем будущем планируется использование нанотрубок в промышленных масштабах для получения из них сверхпрочных композиционных материалов с матрицами из пластмасс или металлов. Дело в том, что нанотрубки так же обладают хорошими трибологическими свойствами, т.е. стойкостью к истиранию. Подобные материалы уже используются и будут применяться в самых различных областях: изготовление наиболее важных и подвергаемых истиранию деталей для железнодорожного транспорта, машиностроения и приборостроения; прочных и антибактериальных упаковочных материалов для пищевой промышленности; в металлургии, горнорудной промышленности и углеобогащении; нефтегазодобывающей промышленности, теплоэнергетике, водоснабжении и гидроэнергетике для создания оборудования, работающего в особо агрессивных средах при повышенных и низких температурах.

Единственным препятствием на пути повсеместного использования нанотрубок во всех перечисленных выше и многих других областях науки и техники являлось то, что их производство в промышленных масштабах до сих пор было сложным и требовало огромных затрат. С тех пор, как над решением этой задачи стали работать лаборатории во всех уголках мира, были достигнуты значительные результаты. Наиболее крупные производители находятся в таких стра-

нах, как Бельгия (Nanocyl S.A.), Франция (Nanoledge, CNRI, Arkema), Англия (Thomas Swan, Dynamics Lab.), Германия (Bayer), США (Carbon Nanotechnologies, Hyperion Catalysis, Ebay, NanoLab, CarboLex, MER, Tailored Materials Corp., SWeNT, готовятся к производству Nano-C, MIT), Китай (Shenzhen Nanotech, GZEnergy, Sunnano), Япония (Showa Denko, Toray Industries, NEC Corp., CNRI-Mitsui), Корея (ILJIN Nanotech, RIST), Канада (Raymor Industries Inc.), Кипр (Rossetter Holdings Ltd.), Норвегия (n-TEC), Греция (Nanothinx). Мировой рынок углеродных нанотрубок сейчас находится в стадии формирования, его активный раздел прогнозируется через 2–3 года.

Американская Carbon Nanotechnologies в 2004 г. имела установку с производительностью по углеродным нанотрубкам (УНТ) 4,5 кг/сут. и планировала довести производительность до 450 кг/сут.

Во Франции CNRI производит от 40 до 120 т/год, Arkema – до 5 т/год; в Китае Shenzhen Nanotech – 10 т/год, в Бельгии – 5 т/г. Норвегия планировала довести производство до 50 – 200 кг/сут. На пилотной установке фирмы Bayer в Леверкузене производится 2 кг/сут. (около 0,5 т/г.) многослойных УНТ.

Общемировое производство УНТ и УНВ в 2004 г. составило 65 т, общая сумма продаж – 144 млн. €, в 2006 г. – 231,5 млн. USD. Ежегодный рост превышает 60%.

К 2010 г. ожидается рост продаж до 3 млрд. € (по другим оценкам до 5 млрд. USD). Разногласия связаны с неопределенностью терминологии: разные компании близкий по строению и свойствам материал могут называть по-разному и относить к различным группам.

Ускоренными темпами растет производство в Китае и Корее. Ожидается, что в ближайшие два года Китай превзойдет по уровню производства США и Японию. К 2010 г. основным производителем УНТ всех видов может стать Корея.

Цены на УНТ и углеродные нановолокна (УНВ) постоянно снижаются и колеблются в зависимости от морфологии и чистоты материалов в диапазоне 0,1–500 долл./г. В ближайшие 5 лет ожидается их снижение до 100 раз.

В России мощности по производству УНТ и УНВ созданы на тамбовском заводе «Комсомолец» совместно с ООО НТЦ ГраНаТ. Опытное производство было открыто в 4 квартале 2007 г. с производительностью до 200 г/ч. Развитие рынка углеродных наноматериалов в России станет возможно после разработки простых и недорогих методов их получения в лабораторных условиях. Поэтому

необходимость разработки методов получения различных типов нанотрубок, а так же исследование их свойств современными экспериментальными методами определяет *актуальность* данной диссертационной работы.

**Цель работы.** Целью диссертационной работы явилась разработка новых методов получения углеродных нанотрубок для передовых отраслей науки и техники. Для достижения данной цели были решены следующие задачи.

- Проведен подбор материалов для получения углеродных нанотрубок непосредственно на кончике зонда или кантилевера для дальнейшего использования в зондовой микроскопии; полученные зонды с нанотрубками применены для прецизионного сканирования и нанолитографии.
- Разработан простой одноэтапный метод получения малодефектных углеродных нанотрубок.
- Проведен подбор материалов для получения X-, Y- и V- образных углеродных нанотрубок.
- Получены вертикально-ориентированные нанотрубки на подложках из пористого кремния после магнетронного напыления графитовых слоев.
- Проведено сравнение и анализ изображений, полученных с помощью различных видов микроскопии.
- Получены углеродные нанотрубки с нанопочками в виде эндоэдралов и фуллеренов.

**Научная новизна и практическая значимость работы.** В ходе проведенных исследований впервые были получены следующие результаты.

- Получены зонды с нанотрубками для зондовой микроскопии с радиусом закругления до 10 нм методом магнетронного напыления непосредственно на зонды, позволяющие проводить прецизионное сканирование и нанолитографию.
- Разработан простой одноэтапный метод получения X-, Y- и V-образных углеродных нанотрубок с помощью токового отжига графитовой бумаги с нанесенным катализатором.
- Получены углеродные нанотрубки с нанопочками в виде эндоэдралов и фуллеренов методом магнетронного напыления наподложки из слюды покрытой золотом.

- Показано, что метод магнетронного напыления применим для получения пленок из вертикально-ориентированных углеродных нанотрубок на подложках из пористого кремния.

Практическая значимость работы состоит в том, что показана принципиальная возможность получения X-, Y-, V-образных, вертикально-ориентированных нанотрубок, нанотрубок с нанопочками и зондов с нанотрубками, которые применяются в качестве источника автоэлектронной эмиссии, что приведет к качественному улучшению рабочих характеристик таких приборов, как плоские мониторы, катодолюминесцентные источники света, рентгеновские трубки. Так же нанотрубки используются как добавки к покрытиям, обладающим бактерицидными свойствами, в сенсорных приборах и т. д. Зонды с нанотрубками применимы для прецизионного сканирования и нанолитографии. Кроме того, результаты исследования могут быть использованы в преподавании курсов "Введение в физику наносистем" и "Современные методы исследования наносистем".

Теоретическая значимость исследования состоит в выявлении закономерностей образования углеродных наноструктур в различных условиях. Основные положения и выводы, содержащиеся в диссертации, могут быть использованы при дальнейшем развитии теории и моделировании образования наносистем.

#### **Основные положения, выносимые на защиту.**

1. Полученные зонды и кантилеверы с нанотрубками для зондовой микроскопии с радиусом закругления до 10 нм, которые дают возможность проводить прецизионное сканирование и нанолитографию.
2. Разработанный одноэтапный метод омического нагревания графитовой бумаги для получения малодефектных углеродных нанотрубок.
3. Разработанный метод получения X-, Y- и V-образных углеродных нанотрубок.
4. Разработанный способ получения пленок из вертикально-ориентированных углеродных нанотрубок на подложках из пористого кремния после магнетронного напыления графитовых слоев.
5. Выявленная корреляция данных, полученных методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, и сканирующей туннельной и атомно-силовой микроскопии.
6. Разработанный способ получения углеродных нанотрубок с нанопочками в виде эндодралов и фуллеренов.

**Достоверность научных положений, результатов и выводов.** Полученные экспериментальные результаты и разработанные методики подтверждаются известными теоретическими моделями. Результаты, полученные разными методами исследования, согласуются между собой. Опубликованные результаты согласуются с рядом экспериментальных результатов других авторов. Полученные результаты подтверждены тремя патентами. Патент под №2355625 «Способ получения углеродных наноструктур» получил диплом Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам в номинации «100 лучших изобретений России».

**Личный вклад соискателя.** Все результаты, представленные в работе, получены соискателем лично, либо в соавторстве при его непосредственном участии.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, четырех разделов, выводов, списка литературы и приложений. Диссертация изложена на 220 страницах, содержит 102 рисунка, 5 таблиц и список цитируемой литературы из 131 наименования.

**Апробация работы.** Основные положения работы докладывались и обсуждались на следующих научных семинарах, совещаниях и конференциях: Научная сессия МИФИ (Москва, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009); Научная конференция института сверхпроводимости и физики твердого тела «Исследования в области физики конденсированных сред и сверхпроводимости» (Москва, 2005, 2006, 2007); Национальная конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования наноструктур РСНЭ НАНО (Москва, 2005, 2007); Конференция «Электроника и информатика» (Зеленоград, 2005); Международная научно-практическая конференция «Нанотехнологии – производству» (Фрязино, 2005, 2006); Специализированная выставка нанотехнологий и материалов NTMEX (Москва, 2005, 2006); 34 совещание по физике низких температур НТ-34 (Сочи, 2006), 35 совещание по физике низких температур НТ-35 (Черноголовка, 2009); VII Международный Семинар «Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии» БелСЗМ-VII (Минск, 2006); Специализированная выставка «Изделия и технологии двойного назначения, диверсификация ОПК» (Москва, 2006, 2007, 2008); Международная выставка оборудования, материалов и технологий полупроводниковой и смежных отраслей промышленности SEMI Expo CIS (Москва, 2007); Конференция по "Электронной микроскопии и многомасштабному мо-

делированию материалов" ЕМММ (Москва, 2007); Третья международная конференция «Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости» ФПС (Звенигород, 2008); Международный форум по нанотехнологиям (Москва, 2008, 2009); Международный конкурс научных работ молодых ученых в области нанотехнологий (Москва, 2008); Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях (Москва, 2009).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 36 работ в научных журналах и сборниках трудов Международных и Российских конференций, совещаний и семинаров, в том числе 5 статей в рецензируемых журналах.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность разработки новых методов получения углеродных нанотрубок различной формы; сформулированы цель работы и решаемые задачи, указаны новизна и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

**В первом разделе** проведен анализ литературных данных по теме диссертации и выполнена постановка задачи. Проведен обзор и систематизация современных методов получения углеродных нанотрубок. В настоящее время можно выделить три метода, использующихся в технологии: метод термического осаждения графита в дуговом разряде, метод химического осаждения из газовой фазы с использованием катализатора, метод лазерного испарения графита. Существует широкий набор и их модификаций, так же возможно сочетание нескольких методов в одном процессе.

Электродуговой метод представляет собой термическое распыление графитового электрода в плазме дугового разряда, горячей в атмосфере гелия. Метод химического осаждения из газовой фазы основан на использовании процесса разложения ацетилена в присутствии катализаторов. Один из наиболее старых методов – синтез углеродных нанотрубок методом распыления графитовой мишени под воздействием импульсного лазерного излучения в атмосфере инертного газа.

Выявлены недостатки использования тех или иных методов на производстве. Перечисленные методы становятся довольно опасны при масштабном использовании в условиях производства, поскольку предполагают использование взрывоопасных веществ. При реализации других методов возникают техниче-



ские сложности, такие как многоэтапность методов получения, либо неэффективность в соотношении затрат и получаемого результата.

Так же проведен обзор литературы по основным направлениям использования углеродных наноматериалов и их композитов. Наиболее перспективными к использованию являются X-, Y- и V-образные нанотрубки для создания электронных схем и устройств памяти на наноуровне. Пленки из вертикально-ориентированных нанотрубок используются для создания медицинских фильтров для очистки крови и питьевой воды. Сверхпрочные композиты из нанотрубок используются при получении строительных материалов и износостойких деталей для машиностроения. Зонды с углеродными нанотрубками нашли свое применение для прецизионного сканирования и литографии.

Анализ литературы показал, что в различных областях применения необходимы нанотрубки различной формы. Для их получения на основе известных методов разработаны и применены новые методы получения углеродных нанотрубок, такие как токовый отжиг графитовой бумаги с использованием катализаторов и метод магнетронного напыления на различные типы подложек.

Таким образом, основное внимание в последующих главах диссертационной работы направлено на изучение описанных выше вопросов, решение задач, связанных с разработкой новых методик получения углеродных нанотрубок и их исследование с помощью различных видов микроскопии и рентгеновского дифракционного анализа.

**Во втором разделе** описан основной инструментарий получения и исследования свойств углеродных нанотрубок и методика работы на нем.

Все перечисленные методы получения углеродных нанотрубок, включая метод омического нагревания графитовой бумаги и метод магнетронного напыления, реализованы в высоковакуумной установке УРМ - 3. Показано, что в условиях высокого вакуума при давлении  $\sim 10^{-3}$  Па в остаточной атмосфере инертного газа есть возможность управлять свойствами получаемых нанотрубок. Таким образом, получены X-, Y- и V-образные, вертикально-ориентированные относительно подложки углеродные нанотрубки, нанотрубки с нанопочками и зонды с нанотрубками.

Описаны методы исследования нанотрубок с помощью различных инструментов. Необходимость применения нескольких методов к одному образцу обусловлена тем, что ни один из них не дает однозначного ответа о свойствах образца. Если рентгеновский дифракционный анализ дает ответ о наличии на-

нотрубок в образце, то об их структуре и размерах мы можем узнать лишь методами микроскопии. И наоборот, найденные на образце объекты, совпадающие по форме и размерам с типичными нанотрубками, на самом деле могут и не являться ими. Единственным методом, включающим в себя определение и структуры объектов, и химический состав образца, является метод просвечивающей электронной микроскопии, но использование его в случае нанотрубок является довольно сложным в плане приготовления образцов и опасности загрязнения камеры микроскопа. Для наглядности в табл. 1 представлена сравнительная характеристика методов микроскопического исследования.

Таблица 1

Сравнительная характеристика методов микроскопического исследования поверхности твердых тел

Метод	Увеличение	Рабочая среда	Размерность изображения D*	Повреждение образца
Оптическая микроскопия	$10^3$	воздух, жидкость	2D	нет
Конфокальная лазерная микроскопия	$10^4$	воздух	2D/3D	минимальное
Ионная микроскопия	$10^5$	вакуум	2D	сильное
Сканирующая электронная микроскопия	$10^6$	вакуум	2D	несильное
Сканирующая туннельная микроскопия	$10^9$	вакуум, воздух, жидкость	3D	нет
Просвечивающая электронная микроскопия	$10^9$	вакуум	3D	сильное

\*D – (от англ. dimesion – размерность) пространственное представление изображения объекта: 2D – плоское изображение, 3D – объемное изображение.

Таким образом, описаны все используемые методики исследования, включая реализацию одной и той же методики на приборах от разных производителей.

Для реализации методов сканирующей туннельной микроскопии в данной работе использовались нанотехнологический комплекс «Умка», выпускаемый Институтом нанотехнологий Международного фонда конверсии, и Solver PRO компании NT-MDT. Solver PRO отличает большее поле сканирования. В отличие от него НТК «Умка» позволяет исследовать отдельные нанотрубки с хорошим разрешением. Кроме того, НТК «Умка» не требует сложных манипуляций по приготовлению образца и дает больше возможностей для тестирования зондов с нанотрубками и проведения нанолитографии.

Методы атомно-силовой микроскопии реализованы на Integra Aura компании НТ - МДТ и SmartSPM компании «Аист - НТ». Несмотря на худшее разрешение по сравнению со сканирующим туннельным микроскопом, атомно-силовой микроскоп позволяет сканировать контактным методом и получать реальное отражение топографии поверхности. Кроме того, атомно-силовая микроскопия позволяет сканировать как проводящие, так и непроводящие образцы.

Часть изображений отдельных нанотрубок получены на просвечивающих электронных микроскопах – Zeiss LEO912 AB OMEGA и Jeol JEM - 2000 EXII. Для получения изображения данным методом необходимо предварительно подготовить образец специальным образом – он должен представлять собой ультратонкую пленку либо, как в случае с нанотрубками, образцы измельчаются в ультразвуковой ванне и наносятся на тонкие сеточки диаметром 3 мм. Благодаря этим манипуляциям становится возможным изучить структуру каждой отдельной нанотрубки с хорошим разрешением, а так же провести химический анализ.

Для получения изображений методом сканирующей электронной микроскопии использовались электронно-ионные системы FEI Quanta 3D с системой микроанализа Genesis и FEI Quanta 3D FEG. Отличие систем заключается в катодном источнике электронов – вольфрамовый в первом случае и гексаборид-лантановый во втором – что существенно сказывается на разрешающей способности микроскопа, а так же в наличии системы микроанализа в первой системе. Обе системы позволили помимо топографии поверхности получить срез небольшого участка с помощью ионного пучка и исследовать область «под поверхностью».

Для подтверждения наличия нанотрубок в образцах использовался метод рентгеновской дифракции. Данный метод так же сообщает о том, какого вида нанотрубки – одностенные или многостенные.

В связи с шумами аппаратуры, нестабильности контактов, внешних акустических шумов и вибрацией большинство изображений, особенно со сканирующих зондовых микроскопов (СЗМ) подвергалось дополнительной обработке. Приведены некоторые виды фильтрации, позволяющие снизить уровень шумов на изображении: медианная фильтрация, усреднение по строкам, Фурье-фильтрация.

Медианная фильтрация используется для удаления высокочастотных случайных помех. Это нелинейный метод обработки изображений, суть которого можно пояснить следующим образом. Выбирается рабочее окно фильтра, состоящее из  $n \times n$  точек. В процессе фильтрации это окно перемещается по кадру от точки к точке, и производится следующая процедура. Значения амплитуды СЗМ-изображения в точках данного окна выстраиваются по возрастанию, и значение, стоящее в центре отсортированного ряда, заносится в центральную точку окна. Затем окно сдвигается в следующую точку, и процедура сортировки повторяется. Таким образом, мощные случайные выбросы и провалы при такой сортировке всегда оказываются на краю сортируемого массива и не войдут в итоговое изображение. При такой обработке по краям кадра остаются нефигурованные области, которые отбрасываются в конечном изображении. Основной минус медианной фильтрации – размытие получаемого изображения, поэтому она не использовалась при сканировании мелкого рельефа.

Процесс сканирования поверхности в СЗМ происходит таким образом, что частота регистрации информации в строке значительно отличается от частоты регистрации строк. Это приводит к тому, что высокочастотные шумы содержатся, в основном, в строках СЗМ изображения, а низкочастотные шумы изменяют положение строк относительно друг друга. Кроме того, часто во время сканирования изменяется расстояние зонд-образец вследствие микродвижений в элементах конструкции измерительной головки микроскопа или вследствие изменения состояния рабочей части зонда. Избавиться от таких дефектов СЗМ-изображений можно с помощью процедуры выравнивания кадра по строкам. В каждой строке сканирования находится среднее значение рельефа:

$$\bar{Z}_j = \frac{1}{N} \sum_i Z_{ij} .$$

А затем из значений в каждой строке кадра вычитаются соответствующие средние значения:

$$Z'_{ij} = Z_{ij} - Z_j,$$

так что в новом кадре в каждой строке среднее будет равно нулю. Это приводит к тому, что ступеньки, связанные с резкими изменениями среднего значения в строках, будут удалены из кадра.

Одним из мощных методов коррекции СЗМ изображений является спектральная фильтрация на основе преобразований Фурье. Фурье-образ поверхности можно получить по следующим формулам (через  $\nu$  обозначена мнимая единица):

$$F_{\alpha\beta} = \frac{1}{N^2} \sum_{ij} Z_{ij} \exp\left[2\pi\nu\left(\frac{\alpha \cdot i}{N} + \frac{\beta \cdot j}{N}\right)\right].$$

Соответственно обратное преобразование Фурье:

$$Z_{ij} = \sum_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta} \exp\left[-2\pi\nu\left(\frac{\alpha \cdot i}{N} + \frac{\beta \cdot j}{N}\right)\right].$$

При Фурье-фильтрации производятся преобразования над пространственным спектром поверхности. Преобразованный Фурье – образ поверхности можно записать в виде:

$$F'_{\alpha\beta} = F_{\alpha\beta} \cdot H_{\alpha\beta},$$

где  $H_{\alpha\beta}$  представляет собой спектральную функцию применяемого фильтра.

Тогда отфильтрованное изображение получается в результате преобразования Фурье для обработанного спектра поверхности:

$$Z'_{ij} = \sum_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta} \cdot H_{\alpha\beta} \exp\left[-2\pi\nu\left(\frac{\alpha \cdot i}{N} + \frac{\beta \cdot j}{N}\right)\right].$$

Наиболее распространенными являются фильтры низких и высоких частот с круговыми и квадратными окнами. Для фильтров низких частот спектральные функции фильтров определяются в виде:

$$H_{\alpha\beta}^{cir} = \begin{cases} 1 & \text{для } \sqrt{\alpha^2 + \beta^2} \leq R \\ 0 & \text{для } \sqrt{\alpha^2 + \beta^2} > R \end{cases}, \quad H_{\alpha\beta}^{sqr} = \begin{cases} 1 & \text{для } |\alpha| \leq A; |\beta| \leq A \\ 0 & \text{для } |\alpha| > A; |\beta| > A \end{cases},$$

где величины  $R$  и  $A$  представляют собой соответственно радиус кругового и размер квадратного окна функции фильтра. По аналогии для фильтра высоких частот имеем:

$$H_{\alpha\beta}^{cir} = \begin{cases} 0 & \text{для } \sqrt{\alpha^2 + \beta^2} \leq R \\ 1 & \text{для } \sqrt{\alpha^2 + \beta^2} > R \end{cases}, \quad H_{\alpha\beta}^{sq} = \begin{cases} 0 & \text{для } |\alpha| \leq A; |\beta| \leq A \\ 1 & \text{для } |\alpha| > A; |\beta| > A \end{cases}.$$

Одним из недостатков, присущих всем методам сканирующей зондовой микроскопии, является конечный размер рабочей части используемых зондов. Это приводит к существенному ухудшению пространственного разрешения микроскопов и значительным искажениям в СЗМ-изображениях при сканировании поверхностей с неровностями рельефа, сравнимыми с характерными размерами рабочей части зонда. Фактически получаемое в СЗМ изображение является "сверткой" зонда и исследуемой поверхности.

Частично данную проблему позволяют решить методы восстановления СЗМ-изображений, основанные на компьютерной обработке СЗМ данных с учетом конкретной формы зондов. Наиболее эффективным методом восстановления поверхности является метод численной деконволюции, использующий форму зонда, получаемую экспериментально при сканировании тестовых (с хорошо известным рельефом поверхности) структур. Рассмотрен данный метод в одномерном случае. Если форма зонда описывается функцией  $P(x)$ , а форма истинного рельефа поверхности описывается функцией  $R(x)$ , то СЗМ изображение поверхности получается в виде:

$$I(a) = R(x_k) - P(x_k - a),$$

при условии  $dR/dx = dP/dx$  в точках касания  $x_k$ ,

где  $a$  – смещение зонда в системе координат, связанной с поверхностью.

Восстановление исходного рельефа поверхности в данном методе производится путем обратного преобразования. Суть этого метода состоит в том, что СЗМ изображение поверхности повторно сканируется инвертированным зондом. Тогда изображение восстановленного рельефа поверхности получится в виде

$$R'(x) = I(x_{k1}) - P(x - x_{k1}),$$

при условии  $dI/dx = dP/dx$  в точках касания  $x_k$ .

Здесь  $x_k$  – абсцисса точки касания функции СЗМ изображения и функции зонда, инвертированной по оси  $y$  и по оси  $x$ .

Полное восстановление поверхности образца возможно лишь при соблюдении двух условий: зонд в процессе сканирования коснулся всех точек поверхности, и в каждый момент зонд касался только одной точки поверхности.

Если же зонд в процессе сканирования не может достигнуть некоторых участков поверхности, то происходит лишь частичное восстановление рельефа. Причем, чем большего числа точек поверхности касался зонд при сканировании, тем достовернее можно реконструировать поверхность.

СЗМ-изображение и экспериментально определенная форма зонда представляют собой двумерные массивы дискретных значений, для которых производная является плохо определенной величиной. Поэтому вместо вычисления производной дискретных функций на практике при численной деконволюции СЗМ-изображений используется условие минимальности расстояния между зондом и поверхностью при сканировании с постоянной средней высотой:

$$\text{Min} \{I(x_{k1}) - P(x-x_{k1})\} .$$

В этом случае за высоту рельефа поверхности в данной точке можно принять минимальное расстояние между точкой зонда и соответствующей точкой поверхности для данного положения зонда относительно поверхности. По своему физическому смыслу данное условие эквивалентно условию равенства производных, однако оно позволяет проводить поиск точек касания зонда с поверхностью более адекватным методом, что существенно сокращает время реконструирования рельефа.

Для калибровки и определения формы рабочей части зондов используются специальные тестовые структуры с известными параметрами рельефа поверхности. Калибровочная решетка в виде острых шипов позволяет хорошо прописывать кончик зонда, а прямоугольная решетка помогает восстановить форму боковой поверхности. Комбинируя результаты сканирования данных решеток, можно полностью восстанавливать форму рабочей части зондов.

В данной работе реализация фильтрации СЗМ-изображений и моделирование кончика зонда осуществлялось в программе Scanning Probe Image Processor Version 4.2.2.0.

**В третьем разделе** описаны разработанные и запатентованные методы получения углеродных нанотрубок различной структуры. В ходе работы разработано два основных метода получения – метод отжига графитовой бумаги и метод магнетронного напыления при постоянном токе. Так же подробно описаны подбор параметров (тип подложки, катализаторы, длительность процесса и др.) для получения нанотрубок той или иной формы.

Показано, что метод токового отжига с использованием катализатора в виде наночастиц железа помимо прямых нанотрубок позволяет получить Y-, X- и

V-образные нанотрубки. А метод магнетронного напыления при постоянном токе на подложке из пористого кремния приводит к получению пленки из вертикально-ориентированных углеродных нанотрубок. Кроме того, показано, что использование подложек из слюды покрытой тонким слоем золота приводит к образованию нанотрубок с «нанопочками». Описана методика магнетронного напыления, применимая для получения зондов с нанотрубками диаметром до 10 нм для дальнейшего использования в зондовой микроскопии для прецизионного сканирования и литографии.

**В четвертом разделе** представлены результаты реализации различных методов получения нанотрубок. Результаты представляют собой данные сканирующей туннельной (СТМ), атомно-силовой (АСМ), сканирующей электронной (СЭМ), просвечивающей электронной (ПЭМ) микроскопии и методом рентгеновской дифракции.

Рентгеновские исследования показали, что структурные особенности образцов, связанные с наличием в пленках нанотрубок, имеют пик рентгенограммы при  $2\theta = 5,76^\circ$ .

Структурные исследования получаемых нанотрубок, прежде всего, были проведены на ПЭМ. В образцах наблюдались как отдельные нанотрубки, так и связанные по несколько нанотрубок вместе – прообразы жгутов из нанотрубок. Кончики нанотрубок, как правило, конусовидные, иногда в виде усеченного конуса (рис. 1). Реже встречаются нанотрубки с круглыми шапочками – половинками фуллеренов, или открытые нанотрубки.

Показано, что образцы, полученные методом магнетронного напыления на различные типы подложек, содержат нанотрубки различной формы. В том числе приводится изображение многослойной X-образной нанотрубки (рис. 2а) и изображение нанотрубок, покрытых половинками фуллеренов, так называемыми «нанопочками» (рис. 2б). Приведены примеры использования подобных нанотрубок как в электронике, так и для создания новых типов экранов, систем с квантовыми точками и устройств памяти терабитного диапазона на их основе.



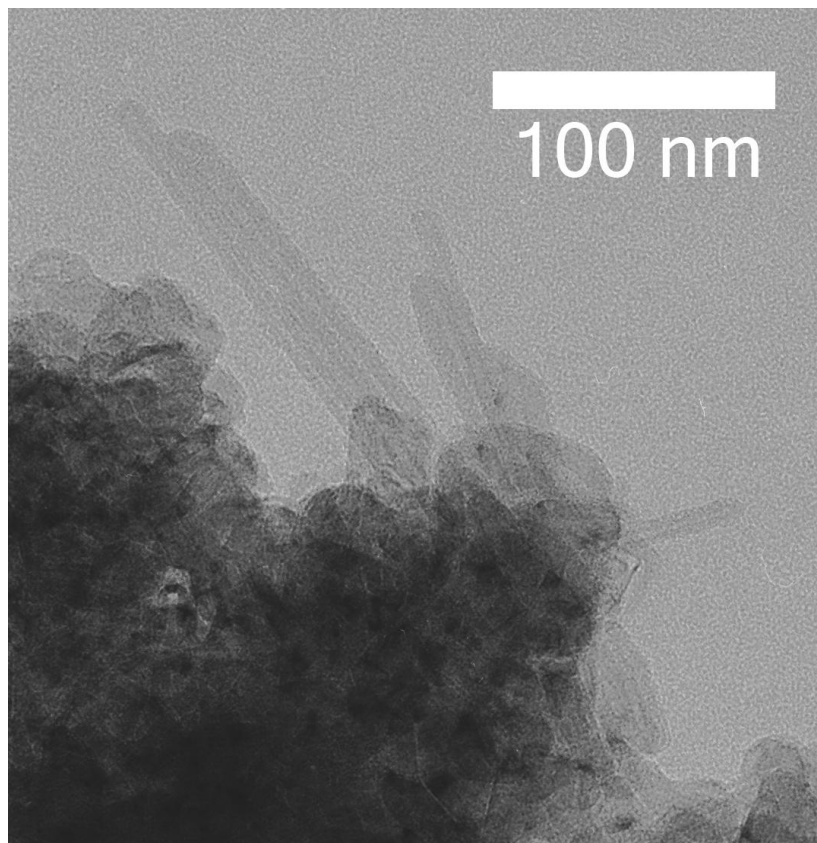


Рис. 1. ПЭМ-изображение углеродных нанотрубок

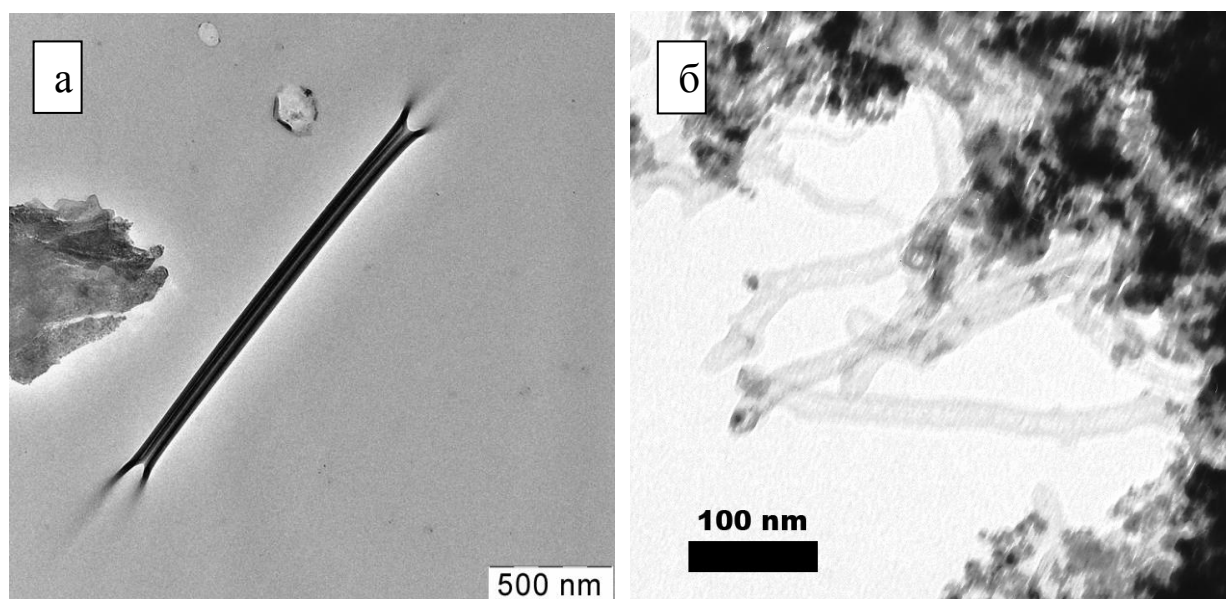


Рис. 2. ПЭМ-изображения: X-образной многослойной нанотрубки (а); нанотрубок с «нанопочками» (б)

Представлены результаты сканирования на РЭМ подложек из пористого кремния и дорожек алюминия, покрытых тонким слоем золота с напыленной методом магнетронного напыления пленкой из вертикально-ориентированных нанотрубок (ВОНТ) (рис. 3). Подобные наномембраны могут быть использованы для создания фильтров для очистки крови и пресной воды, а также фильтры для очистки газов и воздуха.

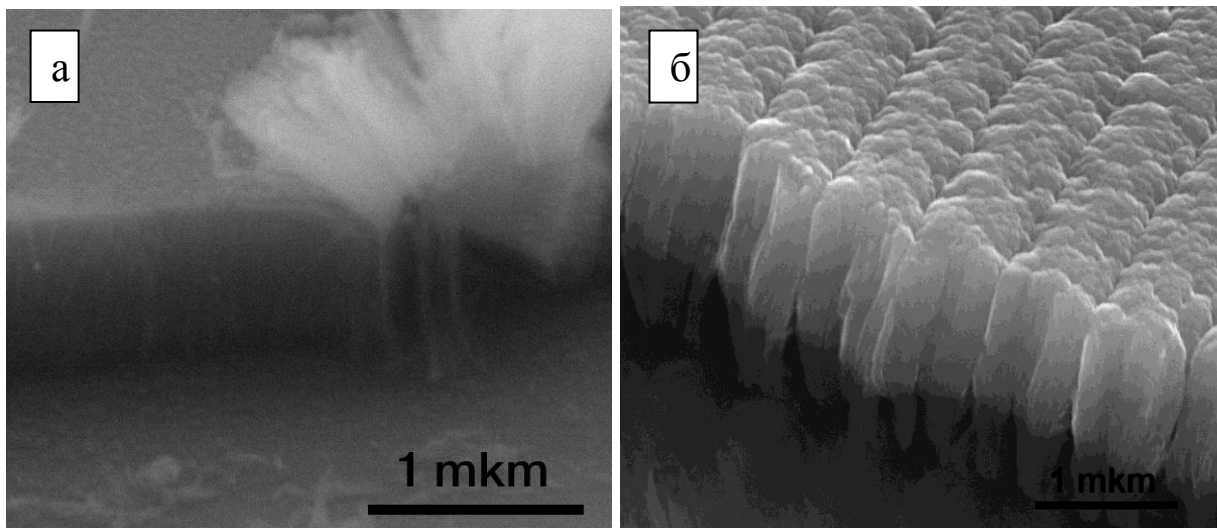


Рис. 3. РЭМ-изображения слоя ВОНТ: на поверхности пористого кремния (а); на поверхности алюминия покрытого тонким слоем золота (б)

Методами РЭМ наблюдались Y-образные нанотрубки на кремниевой подложке, и достаточно крупные по диаметру 300 - 400 нм наблюдались на подложках алюминий/золото (рис. 4).

Исследования зондов показало наличие нанотрубок по всей поверхности зондов диаметром ~ 30 нм. Дальнейшее тестирование зондов проводилось методами СТМ и АСМ. Зонд с нанотрубкой обеспечивает на порядок лучший контроль качества образцов по сравнению с обычными зондами, вплоть до атомарного (рис. 5). Помимо прецизионного сканирования в работе показана пригодность зондов с нанотрубками для нанолитографии.

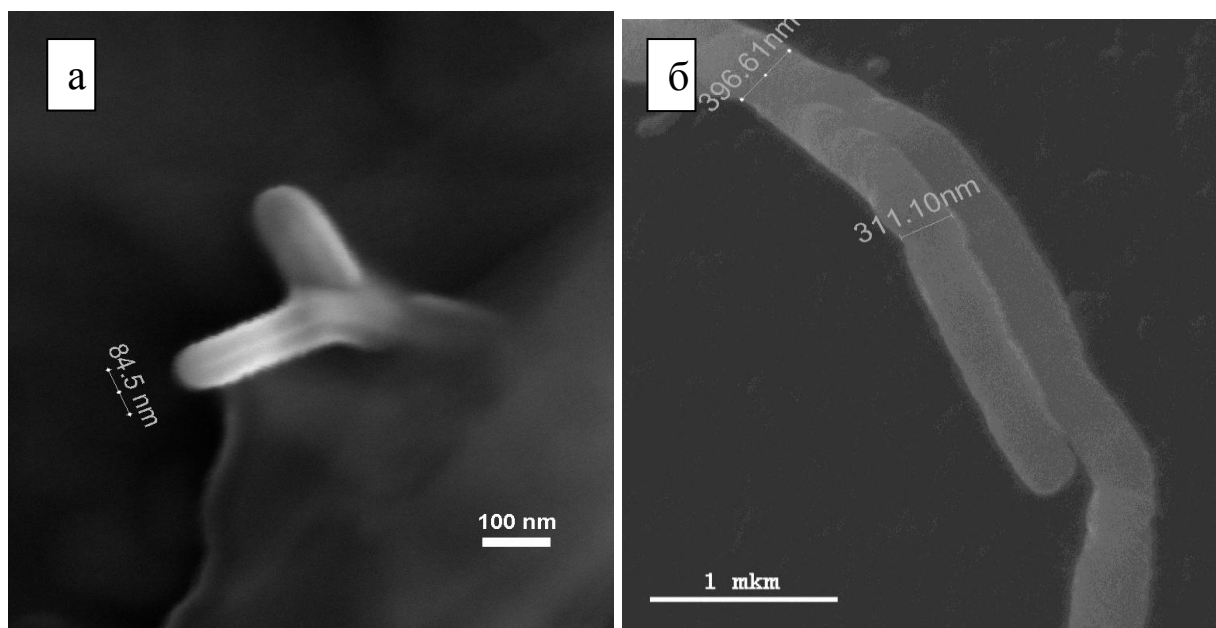


Рис. 4. РЭМ-изображения нанотрубок Y-образной формы: на подложке из пористого кремния (а); на подложке алюминий/золото (б)

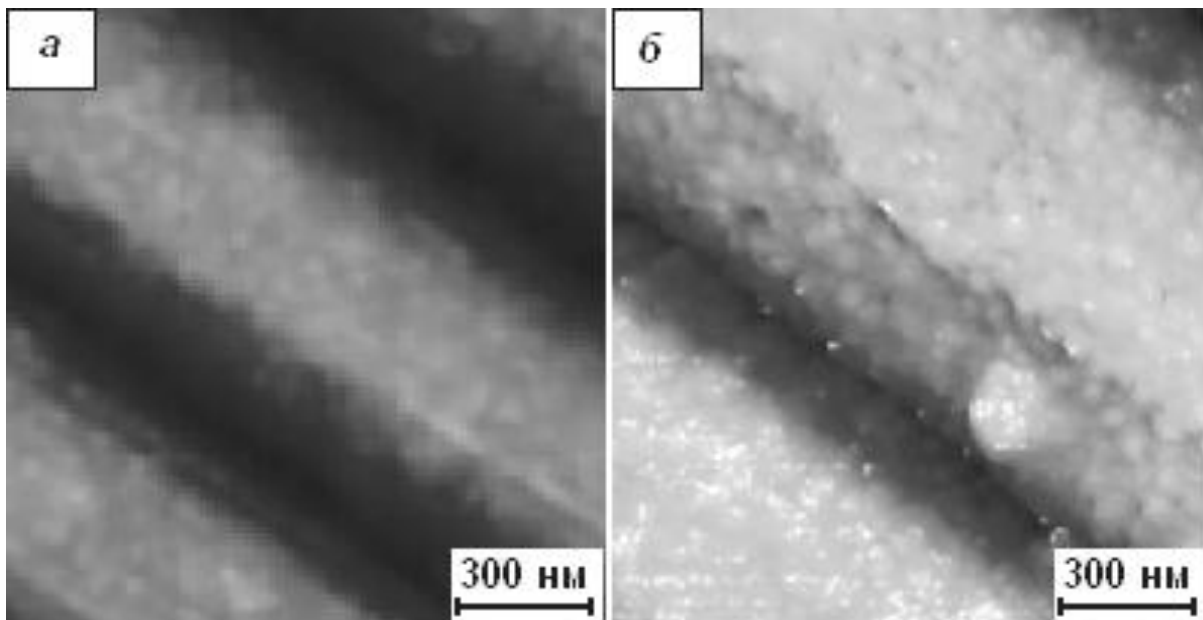


Рис. 5. СТМ-изображение поверхности тестового образца DVD-диска полученное: вольфрамовым зондом (а); зондом с нанотрубкой на кончике (б)

Представлены результаты сканирования на СТМ подложек из углеродной бумаги после токового отжига (рис. 6). Показано, что на подложках преобладают нанотрубки Y- и V-образной формы. Приводятся примеры и описание использования подобных нанотрубок в наноэлектронике в качестве нанотранзисторов и нанодиодов.

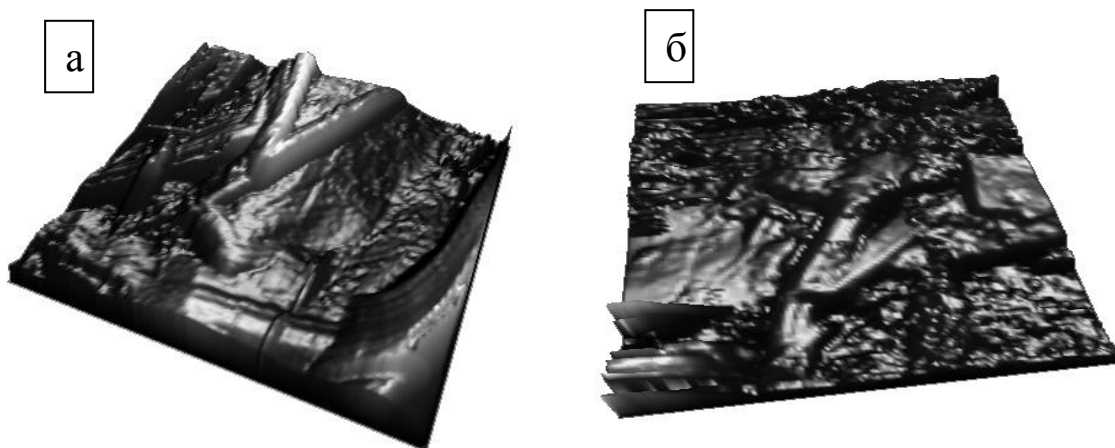


Рис. 6. 3D-СТМ-изображение: Y-образной нанотрубки (размер изображения  $0,6 \times 0,6$  мкм) (а); V-образной нанотрубки (размер изображения  $2 \times 2$  мкм) (б)

Исходя из изображения, полученного методами АСМ, проведено моделирование кончика зонда с нанотрубкой. Моделирование осуществлялось в программе Scanning Probe Image Processor Version 4.2.2.0. В данной программе реализован так называемый метод «Оценки зонда вслепую» (Blind Tip

Reconstruction). Методика основывается на предположении, что все выступы на образце представляют собой самостоятельный образ острия. Собираемые данные по X- и Y- осям суммируются, а затем создается усредненная модель зонда.

Радиус закругления зонда составил 52,90 нм, что соответствует среднему диаметру нанотрубок получаемых методом магнетронного напыления 60 нм. На рис. 7,б черным цветом выделены области, которые оказались недоступны для сканирования данным зондом в связи с ограничением рабочей части зонда.

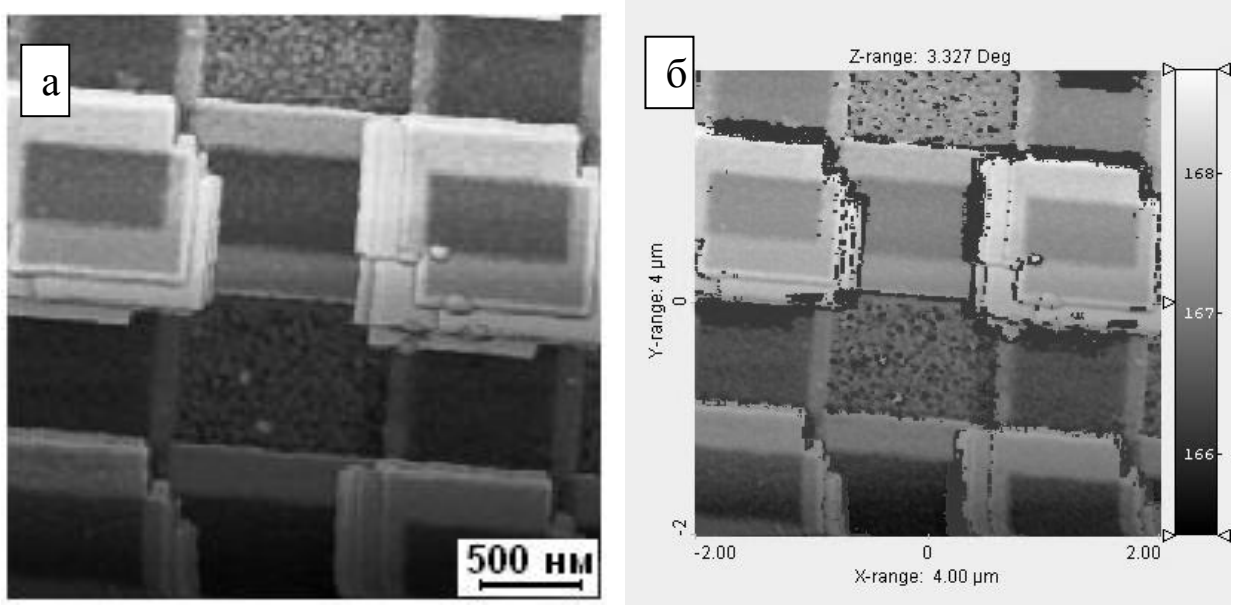


Рис. 7. Поверхность тестового образца TGQ1, полученная при сканировании зондом с пучком нанотрубок (4 × 4 мкм) (а); черным выделены области не достигаемые зондом (б)

На рис. 8 показан профиль и 3D-изображение модели зонда.

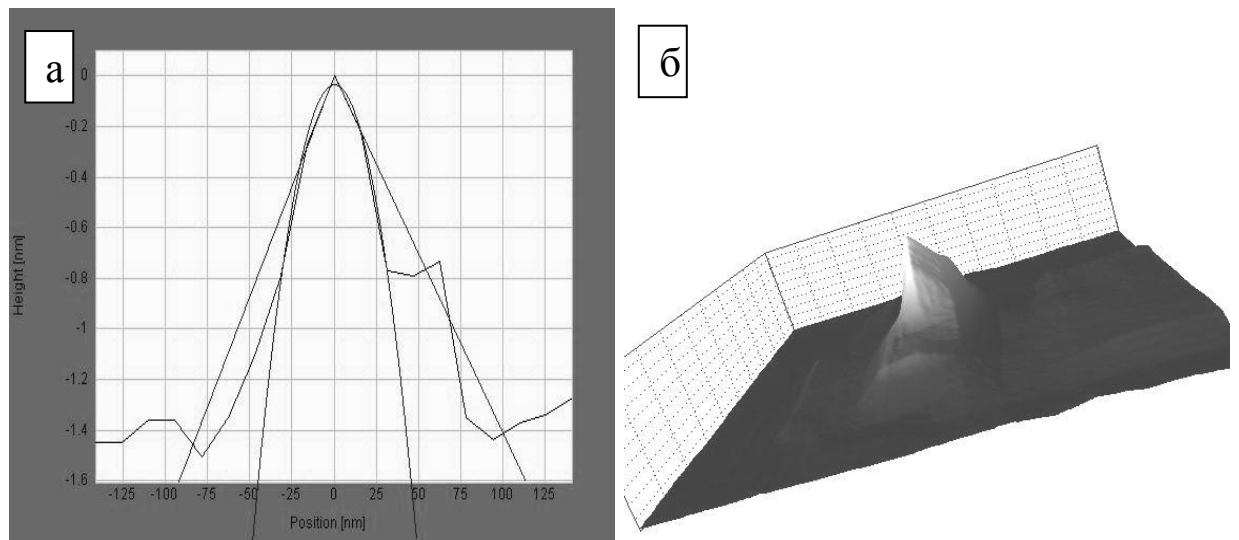


Рис. 8. Моделирование кончика зонда: профиль (а); 3D-модель (б)

При сканировании тестовых образцов зонды, модифицированные нанотрубками, показали худший результат сканирования, чем обычные зонды. Основная причина заключается в том, что нанотрубки размещаются по всему периметру кантилевера, а обычные зонды гладкие, без выступов. Таким образом, сканирование проводится нанотрубкой, находящейся наиболее близко к поверхности образца. По мере передвижения зонда вдоль образца информация поступает от различных нанотрубок и накладывается друг на друга.

Таким образом, можно заключить, что зонды с нанотрубками имеют больший диаметр, но значительно меньший радиус закругления острия зонда по сравнению с обычными зондами. Это обеспечивает их успешное использование для образцов с небольшим перепадом высот, но затрудняет сканирование образцов с низким классом шероховатости.

Другой артефакт, обнаруженный при сканировании на АСМ, заключается в сканировании сразу несколькими остриями-нанотрубками. Тестовый образец представлял собой кремниевую решетку из трехмерного массива прямоугольников  $1,5 \times 1,5$  мкм. На полученном изображении видно, что изображения прямоугольников «наложились» друг на друга, что вызвано одновременным сканированием сразу несколькими остриями и совмещением поступающего от них сигнала. Если несколько нанотрубок оказываются на одинаковом расстоянии от поверхности, то сканирование проводится по всем ним, и изображения от каждой нанотрубки накладываются друг на друга. Если нанотрубки находятся на разном расстоянии от поверхности, но наиболее близкая нанотрубка стораает, то сканирование переходит на другую ближайшую нанотрубку. При этом получаемое изображение «сдвигается». Эти артефакты легко различимы в процессе сканирования и лишь немного сокращают выход положительного результата сканирования (~ 10%).

Таким образом, моделирование исходя из СЗМ-изображения позволяет получить наиболее важные параметры зонда.

Подобные очень острые зонды – прецизионный инструмент в зондовой микроскопии для исследования образцов с тонкой структурой, биологических объектов, наночастиц и для контроля качества DVD-дисков.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

По результатам полученных экспериментальных данных по разработке новых методов получения углеродных нанотрубок различной формы и исследованию их свойств с помощью микроскопии можно сделать следующие выводы.

1. Разработан метод получения зондов с нанотрубками для зондовой микроскопии, позволяющий получать зонды с радиусом закругления до 10 нм, что дает возможность проводить прецизионное сканирование и нанолитографию.

2. Разработан простой одноэтапный метод омического нагревания графитовой бумаги для получения малодефектных углеродных нанотрубок. Предложенный метод обеспечивает получение X-, Y- и V-образных углеродных нанотрубок. Сочетание электрофизических свойств подобных нанотрубок позволяет применять их в нанoeлектронике.

3. Получены пленки из вертикально-ориентированных углеродных нанотрубок на подложках из пористого кремния методом магнетронного напыления графитовых слоев. Углеродные нанотрубки расположенные таким образом представляют собой материал со значительно более высокими эмиссионными и фильтрующими свойствами по сравнению с хаотически расположенными нанотрубками.

4. Выявлена корреляция данных, полученных методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, и сканирующей туннельной и атомно-силовой микроскопии, что подтверждает достоверность полученных результатов.

5. Получены углеродные нанотрубки с нанопочками в виде эндоэдралов и фуллеренов, эмиссионные свойства которых значительно больше бездефектных нанотрубок.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Патент 2294892 РФ, МПК В82В3/00. Способ получения углеродных нанотрубок / Антоненко С.В., Малиновская О.С., Мальцев С.Н., патентообладатель: Московский инженерно-физический институт (государственный университет) – № 2005121757/28; заявл. 11.07.2005.

2. Антоненко С.В., Малиновская О.С., Мальцев С.Н. Модификация графитовой бумаги с помощью токового отжига. – В сб.: Труды научной сессии МИФИ-2005. М.: МИФИ. Т.4. С. 175.
3. Антоненко С.В., Малиновская О.С., Мальцев С.Н. Различные способы получения образцов с нанотрубками: на графитовой бумаге и с помощью магнетрона. – В сб.: Аннотации научной конференции института сверхпроводимости и физики твердого тела «Исследования в области физики конденсированных сред и сверхпроводимости». М.: РНЦ «Курчатовский институт», 2005. С. 53.
4. Малиновская О.С., Антоненко С.В., Мальцев С.Н. Нанотрубки: получение и исследование методами электронной микроскопии. – В кн.: Тезисы Докл. V Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования наноструктур (РСНЭ НАНО – 2005), Москва., 2005. С. 232.
5. Антоненко С.В., Малиновская О.С., Мальцев С.Н. Методы управления проводимостью нанотрубок. – В кн.: Материалы конференции «Электроника и информатика», Зеленоград. 2005. С. 92.
6. Антоненко С.В., Малиновская О.С., Мальцев С.Н. Реализация разных типов проводимости в графитовых образцах с нанотрубками. – В сб.: Труды научной сессии МИФИ-2006. М.: МИФИ, 2006. Т.4. С. 173.
7. Малиновская О.С., Соколов И.В., Коробов Д.Ю., Яблоков М.Ю. Сканирующая туннельная микроскопия: особенности работы с наноструктурированными объектами. – В кн.: Труды Международной научно-практической конференции «Нанотехнологии – производству 2005». М: Концерн «Наноиндустрия», «Янус-К», 2005. С. 189-194.
8. Антоненко С.В., Малиновская О.С., Мальцев С.Н. Особенности получения X-, V- и Y-образных нанотрубок. // В сб.: Аннотации научной конференции института сверхпроводимости и физики твердого тела «Исследования в области физики конденсированных сред и сверхпроводимости». М.: РНЦ «Курчатовский институт», 2006. С. 108.
9. Антоненко С.В., Малиновская О.С., Мальцев С.Н. Электрофизические свойства углеродных пленок, содержащих многостенные нанотрубки. – В кн.: Труды 34 совещания по физике низких температур (НТ-34). Ростов н/Д: Изд-во РГПУ, 2006. Т.2. С. 119.

10. Антоненко С.В., Малиновская О.С., Мальцев С.Н. Изучение нанотрубок с помощью метода СТМ. – В кн.: Труды 34 совещания по физике низких температур (НТ-34). Ростов н/Д: Изд-во РГПУ, 2006. Т.2. С. 118.
11. Малиновская О.С. Исследование нанотрубок и других углеродных наноструктур с помощью сканирующего туннельного микроскопа НТК «Умка». – В сб.: Доклады VII Междунар. Семинара «Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии». Минск: Ин-т тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси. 2006. С. 191-194.
12. Патент 2355625 РФ, МПК В82В3/00, С23С14/35. Способ получения углеродных наноструктур / Антоненко С.В., Малиновская О.С., патентообладатель: Московский инженерно-физический институт – № 2007127228/02; заявл. 16.07.2007. Патент под №2355625 «Способ получения углеродных наноструктур» получил диплом Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам в номинации «100 лучших изобретений России».
13. Антоненко С.В., Малиновская О.С., Мальцев С.Н. Электрофизические свойства углеродных пленок, содержащих многостенные нанотрубки. – Журнал экспериментальной и теоретической физики, 2007, т. 132, № 1, с. 227 – 229.
14. Антоненко С.В., Малиновская О.С., Мальцев С.Н. Изучение нанотрубок с помощью метода сканирующего туннельного микроскопа. – Журнал экспериментальной и теоретической физики, 2007, т. 132, № 1, с. 230 – 232.
15. Антоненко С.В., Малиновская О.С., Мальцев С.Н. Синтез углеродных нанотрубок методом токового отжига графитовой бумаги. – Приборы и техника эксперимента, 2007, т. 50, № 4, с. 543 – 544.
16. Антоненко С.В., Малиновская О.С., Мальцев С.Н. Различные вариации углерода и их применение. Новые углеродные нанобъекты. – Нанотехника, 2007, №11, с. 7-11.
17. Антоненко С.В., Малиновская О.С., Мальцев С.Н. Способ приготовления углеродных нанотрубок – прототипов наноприборов. – В сб.: Труды научной сессии МИФИ-2007. М.: МИФИ, 2007. Т.4. С. 175-177.
18. Антоненко С.В., Малиновская О.С., Мальцев С.Н., Фролова В.А. Методы модификации зондов для использования в зондовой микроскопии. – В сб.: Аннотации Докл. по физике конденсированного состояния, сверхпроводимости и материаловедению. М.: РНЦ «Курчатовский институт», 2007. С. 46.



19. Антоненко С.В., Малиновская О.С., Мальцев С.Н., Тимофеев А.А. Новый вид углеродных наноструктур. – В сб.: Аннотации Докл. по физике конденсированного состояния, сверхпроводимости и материаловедению. М.: РНЦ «Курчатовский институт», 2007. С. 57.
20. Антоненко С.В., Малиновская О.С., Мальцев С.Н. Углеродные глобулы из нанотрубок. – В кн.: Тезисы Докл. VI Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования наноструктур (РСНЭ НАНО – 2007). Москва. 2007.
21. Антоненко С.В., Малиновская О.С., Мальцев С.Н., Тимофеев А.А. Получение углеродных нанотрубок с "нанопочками". – В кн.: Тезисы докладов VI Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования наноструктур (РСНЭ НАНО – 2007). Москва. 2007.
22. Антоненко С.В., Малиновская О.С., Толкачева С.М. Изучение облученных и отожженных пленок ВТСП методами РЭМ и СТМ. – В сб.: Труды научной сессии МИФИ-2008. М.: МИФИ, 2008. Т.7. С. 61.
23. Антоненко С.В., Малиновская О.С., Фролова В.А. Метод модификации зондов углеродными нанотрубками для использования в сканирующей зондовой микроскопии. – В сб.: Труды научной сессии МИФИ-2008. М.: МИФИ, 2008. Т.7. С. 61-63.
24. Антоненко С.В., Малиновская О.С., Толкачева С.М., Фролова В.А. Изучение облученных и отожженных пленок ВТСП методами РЭМ, АСМ и СТМ. – В сб.: Труды III международной конференции «Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости». М.: ФИАН, 2008. С. 119-120.
25. Антоненко С.В., Малиновская О.С., Толкачева С.М. Рентгеноспектральный анализ ВТСП пленок. – В сб.: Труды III международной конференции «Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости» ФПС'08. М.: ФИАН, 2008. С. 149.
26. Антоненко С.В., Малиновская О.С. Новые углеродные наносистемы на основе нанотрубок, фуллеренов и их производных. – В сб.: Тезисы Докл. научно-технологических секций Междунар. форума по нанотехнологиям Rusnanotech'08. М: Международный форум по нанотехнологиям Rusnanotech'08. Т. 1. С. 304-307.

27. Антоненко С.В., Малиновская О.С. Углеродные нанотрубки для наномедицины. – В кн.: Тезисы всероссийской научной конференции с медицинским уклоном. М: Конференция «Нанотехнологии в онкологии», 2008. С. 18.
28. Антоненко С.В., Малиновская О.С., Новикова Т.Б. Способ приготовления вертикально ориентированных нанотрубок. – В сб.: Докл. научной сессии МИФИ-2009. М.: МИФИ, 2009. Т.2. С. 216.
29. Антоненко С.В., Малиновская О.С., Соколов И.В., Фролова В.А. Способ приготовления зондов с нанотрубками. – В сб.: Докл. научной сессии МИФИ-2009. М.: МИФИ, 2009. Т.2. С. 216.
30. Антоненко С.В., Малиновская О.С. Одностадийный метод синтеза углеродных наносистем. – Приборы и техника эксперимента, 2009, № 3, с. 132-134.
31. Антоненко С.В., Малиновская О.С., Фролова В.А. Моделирование зондов с нанотрубками. – В сб.: Тезисы Докл. II Всероссийской конференции «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях». М.: МИФИ, 2009. С. 255.
32. Антоненко С.В., Малиновская О.С., Толкачева С.М., Фролова В.А. Сравнительный анализ изображений пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  полученных на СТМ, РЭМ и Integra Aura. – В сб.: Тезисы Докл. II Всероссийской конференции «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях». М.: МИФИ, 2009. С. 410.
33. Антоненко С.В., Малиновская О.С., Фролова В.А. Технология получения зондовых датчиков с нанотрубками. – В сб.: Тезисы Докл. II Всероссийской конференции «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях». М.: МИФИ, 2009. С. 435.
34. Антоненко С.В., Малиновская О.С. Применение метода магнетронного напыления для получения углеродных нанотрубок различной формы. – В кн.: Тезисы Докл. XXXV совещания по физике низких температур (НТ-35). М.: Граница, 2009. С. 205-206.
35. Антоненко С.В., Малиновская О.С. Получение зондов с углеродными нанотрубками. – В кн.: Тезисы Докл. XXXV совещания по физике низких температур (НТ-35). М.: Граница, 2009. С. 247-248.
36. Патент 2369938 РФ, МПК H01L21/203, B82B3/00. Способ получения зондов с углеродными нанотрубками / Антоненко С.В., Малиновская О.С., патентообладатель: Московский инженерно-физический институт (государственный университет) – № 2008113800/28; заявл. 08.04.2008.