

MÜHAZİRƏ – 5 və 6

Nanomaterialların alınma texnologiyaları:

«yuxarıdan-aşağıya» və «aşağıdan-yuxarıya» konsepsiyaları.

Litoqrafiya və epitaksiya üsulları.

Birölçülü, ikiölçülü və üçölçülü nanoquruluşların alınmasında istifadə olunan digər üsullar

Real şəraitdə (açıq sistemlərdə) nanoquruluşların əmələ gəlmə prosesi qeyri-tarazlıq halında gedir. Bu o deməkdir ki, nanoölçülü quruluş əmələ gələn sistemlə ətraf mühit arasında daim enerji, informasiya mübadiləsi baş verir. Məhz bu faktorlar nanoquruluşun forma, ölçü və xassələrinə öz təsirini göstərir. Hətta ən kiçik faktorlar, məsələn, təzyiq, konsentrasiya, temperatur bir çox xassələrin formalaşmasında və ya itirilməsində mühüm rol oynayır.

Nanozərrəciyi alan zaman mütləq ilk növbədə onun yüksək reaksiya qabiliyyəti və qeyri-stabilliyi nəzərə alınmalıdır. Əgər bunlar nəzərə alınmazsa, nanozərrəciklər ətraf mühitlə qarşılıqlı təsirə girərək, mühüm xassələrini itirirlər və aqreqasiyaya uğrayarlar. Bundan başqa, nanoquruluşların bir sıra xassələri və stabilliyi onun alınma üsulundan da birbaşa asılıdır. Ona görə də nanomaterialları almaq üçün aşağıdakı faktorlar mütləq surətdə nəzərə alınmalıdır:

1. **Sistemin qeyri-tarazlılığı**. Praktiki olaraq bütün nanosistemlər termodinamik baxımdan qeyri-dayanıqlı olduqları üçün və onların alınması tarazlıq halında aparılmadığı üçün üsulun seçilməsində bu faktor ilk növbədə nəzərə alınmalıdır;
2. **Nanozərrəciyin bircinsliliyi**. Materialın kimyəvi bircinsliliyinə o vaxt nail olunur ki, sintez prosesində komponentlərin bölünməsi baş verməsin. Ona görə də elə optimal üsuldan istifadə edilməlidir ki, bölünmə baş versə belə o, mühüm xassələrə təsir göstərməsin.
3. **Nanozərrəciklərin monodispersliyi**. Nanozərrəciyin xassələri onun ölçülərindən birbaşa asılıdır. Ona görə də yaxşı, qeyri-adi xassələrə malik nano material almaq üçün ölçülərinə görə az fərqlənən zərrəciklərdən istifadə etmək lazımdır.

Nanoquruluşların alınması 2 konsepsiya üzərində qurulur. Bunlardan biri «aşağıdan-yuxarıya» (kondensasiya olunma; atom, ion, molekulların birləşməsi), digəri isə «yuxarıdan-aşağıya» (dispərgiləşmə; kiçildilmə) konsepsiyalarıdır.

«Aşağıdan-yuxarıya» konsepsiyası fərdi (ayrı-ayrı) atomların birləşərək nizamlı quruluşun yaradılması deməkdir. Bunu öz-özünə qablaşma və ya katalitik kimyəvi reaksiyaların bəzi ardıcılıqla aparılması nəticəsində həyata keçirmək olar. Belə proseslər bioloji sistemlərdə çox geniş yayılmışdır və demək olar ki, canlı təbiətin yaşaması üçün an-baan baş verən təbii haldır. Məsələn, fermentlər adlanan bioloji katalizatorlar amin turşularını elə ardıcılıqla yığırırlar ki, bunun nəticəsində canlı toxuma formalaşır.

«Yuxarıdan-aşağıya» konsepsiyası isə iri makroölçülü obyektin və ya quruluşun tədricən ölçülərinin azalması ilə nanoquruluşların yaradılması deməkdir.

Nanoquruluşların alınmasında istifadə olunan üsullar şərti olaraq **kimyəvi** (nanozərrəciklər kimyəvi reaksiyalar vasitəsilə alınır) və **fiziki** (fiziki proseslə alınma) üsullara bölünür. Lakin hər hansı bir üsulu fiziki və ya kimyəvi adlandırmaq çox çətinidir, çünki əksər hallarda fiziki proseslər və kimyəvi reaksiyalar eyni vaxtda baş verir.

Nanoquruluşların və nanomaterialların alınma üsullarını ümumi halda aşağıdakı kimi təsnif etmək olar: bunun üçün üsullar şərti olaraq 5 qrupa bölünür

1. **Yüksək enerjili üsullar**: bu üsullarda aqreqasiya prosesi və əmələgələn zərrəciklərin ölçülərinin böyüməsi baş vermir. Çünki bu üsullar buxarın tez kondensasiyaya uğranması şəraitində gedir.
2. **Mexano-kimyəvi üsullar**: bu üsullarda nanokompozitlərin alınması aşağıdakı kimi; a) “dəyirmanlarda” bir-biri ilə qarışmayan komponentlərin birgə üyüdülməsi ilə, və b) bərk məhlulların mexaniki gərginlik altında parçalanması nəticəsində yeni fazaların əmələ gəlməsi ilə baş verir.
3. **Fəza-məhdudiyyətli sistemlərdən – nanoreaktorlardan** (damcılardan, təbəqələrdən) **istifadə edilməsinə əsaslanan üsullar**. Burada nanoquruluşlar, əsasən, Lenqmür-Blocet təbəqələrindən və adsorbsiya olunmuş laylardan sintez olunur. Bu üsullar bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olan nanodispers nanozərrəciklərin birbaşa kompozitdə alınmasına imkan yaradır. Bura həmçinin, biotələqid və bir sıra bioloji üsulları aid etmək olar. Bu halda nanoreaktor rolunu biomolekullar yerinə yetirəcək.
4. **Məhlullarda ultramikrodispers kolloid zərrəciklərin formalaşmasına əsaslanan üsullar**.
5. **Yüksək məsaməlik dərəcəli və kiçik dispers quruluşların kimyəvi üsullarla alınması**. Bu üsullara kristallaşma və ion implantasiyası üsullarını da aid etmək olar.

Litoqrafiya üsulu

Hal-hazırda litoqrafiya üsulu elektronikada nanoquruluşların alınmasında geniş istifadə olunan üsul hesab olunur. Bu üsul «yuxarıdan-aşağıya» konsepsiyasına əsaslanır.

Litoqrafiya – şüalanmaya həssas olan nümunənin şüalanması, sonra şüalanmış qatın oradan təcrid edilməsi və müxtəlif kimyəvi emal nəticəsində nanoquruluşun formalaşması deməkdir.

Litoqrafiya iki yunan sözlərinin – “litos” (daş) və “qrafo” (yazıram) sözbirləşmələrindən əmələ gəlib, “daş üzərində yazıram” mənasını verir. Litoqrafiya bərk cisimlər üzərində nanoquruluşlar yaratmağa imkan verir. Bu üsul, əsasən, bir neçə mərhələdə gedir. Bunlardan 3-ü vacib hesab olunur:

1-ci mərhələ: bərk cismin səthinə fotorezistis layı çəkilir.

Fotorezistis – şüalanmanın təsiri altında çəkildiyi səthin quruluşunu dəyişə bilən işığa həssas maddədir.

2-ci mərhələ: səth üzərinə yaratmaq istədiyimiz quruluşun şablonu qoyulur.

3-cü mərhələ: bu mərhələ eksponiləşmə (yəni lazım olan şəklın alınması) mərhələsi adlanır. Bu zaman səth lampa və ya lazerlə optik şüalanmaya məruz qalır. Fotorezistisin təsiri nəticəsində şablondan keçən şüa səthin dəyişməsinə səbəb olur. Səthi aşılamaqla onun müəyyən hissəsi çıxarılır.

Litoqrafiya hal-hazırda mikrosxemlərin yaradılmasında istifadə olunan ən əsas üsullardan biri hesab edilir.

Litoqrafiya üsulları istifadə olunan optik sistemlərdən, fotorezistis materialından və təsir sxemindən asılı olaraq aşağıdakı kimi təsnif edilir:

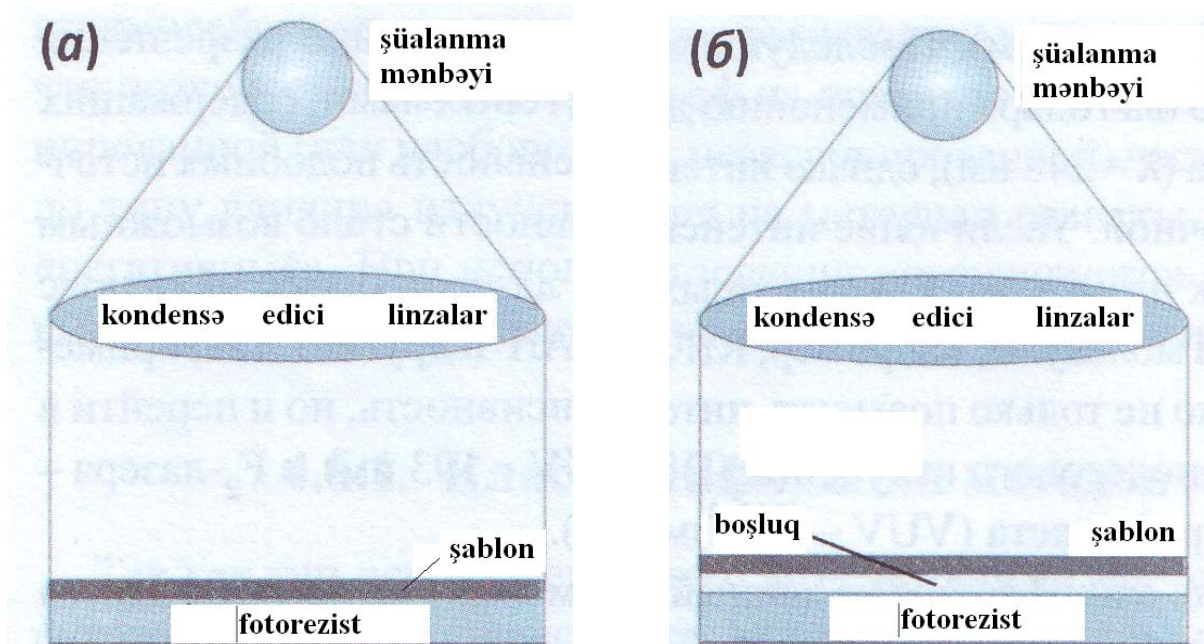
1. Optik litoqrafiya
2. Elektron-şüa litoqrafiyası
3. İon-şüa litoqrafiyası
4. Şüa istifadə olunmayan litoqrafiya (çap litoqrafiyası).

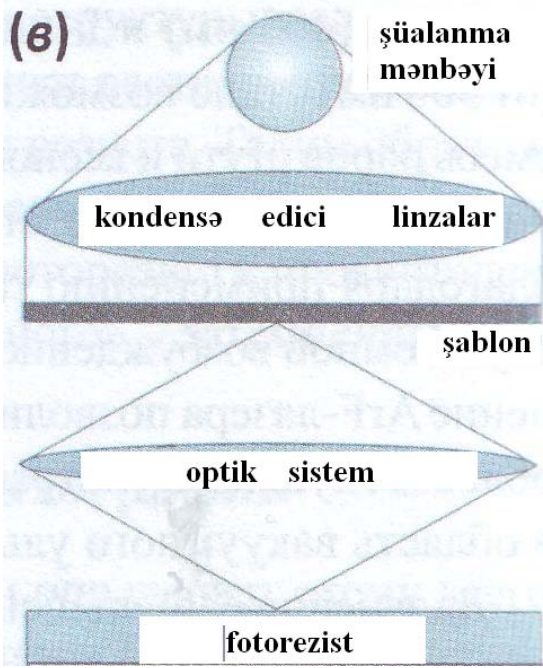
Bu litoqrafiya üsulları arasında ən çox yayılmışı optik litoqrafiya hesab olunur. Bu üsul, dalğa uzunluğu $1 \div 100$ nm tərtibində olan işıq kvantları ilə rezistin şüalanmasına əsaslanır. Optik litoqrafiya şüalanmanın enerji diapazonuna görə:

- a) Dalğa uzunluğu 400 nm-dən böyük olan optik diapazonlu litoqrafiya
- b) UB oblastlı litoqrafiya (395-436 nm)
- c) Dərin UB-şüalanmalı litoqrafiya (190-250 nm)
- d) Vakuumlu UB-şüalanmalı litoqrafiya (150-190 nm)
- e) Sərt UB litoqrafiya (10-15 nm)
- f) Rentgen litoqrafiya (< 10 nm) üsullarına,

ışılama sxeminə görə isə **kontaklı, kontaktsiz və proyeksiyalanmış litoqrafiya** üsullarına bölünür.

Kontaklı optik litoqrafiya üsulu. Burada şablon rezistis ilə birbaşa kontaktda olur (a).





Şablon və fotorezist bu cür yerləşdikdə işıqlanan oblastın minimal ölçüləri $\sqrt{d \cdot \lambda}$ -ya mütənasib olur, burada d -rezistin qalınlığı, λ -istifadə olunan şüalanmanın dalğa uzunluğudur. Lakin eyni şablondan çoxlu sayda istifadə etdikdə onun keyfiyyəti dəyişir - pisləşir. Bu çatışmamazlıq **kontaktsız optik litoqrafiya** ilə aradan qaldırılır. Bu halda rezists və şablon arasında boşluq olur. Bu isə şablonun ömrünü uzatmağa, yəni ondan dəfələrlə istifadə etməyə imkan verir. Lakin buna baxmayaraq, kontaktsız optik litoqrafiya üsulunun da öz çatışmamazlığı var. Bu üsulda litoqrafik sxemin şüaburaxma qabiliyyəti azalır. Çünki, bu halda işıqlanan

oblastın minimal ölçüləri $\sqrt{(d + g) \cdot \lambda}$ ilə mütənasib olur, burada g - rezistis və şablon arasındakı boşluqdur. Məsələn, 400 nm dalğa uzunluqlu, 1 mkm qalınlıqlı rezistisli kontaklı litoqrafiyanın şüaburaxma qabiliyyəti (və ya ayırdetmə qabiliyyəti) 600 nm olduğu halda, fotorezistis ilə şablon arasında məsafə 10 mkm olduqda, bu göstərici 2 mkm-ə qədər pisləşir.

Qeyd olunan çatışmamazlıqların hər ikisi **proyeksiyalanmış litoqrafiya** ilə aradan qaldırılır. Bu üsulda şəkil rezistis üzərinə şablonun altlıq üzərindəki qaraltısına əsasən deyil, rezistis üzərinə birbaşa optik sistemdən fokuslaşaraq düşməsi nəticəsində alınır.

Elektron-şüa və ion-şüa litoqrafiya üsulları. Altlıq və rezististin üzərini modifikasiya etmək üçün istifadə olunan yüklü zərrəciklərə (elektronlar və ya ionlar) uyğun olaraq bu litoqrafiyalar elektron-şüa və ion-şüa litoqrafiyaları adlanır. Elektron-şüa litoqrafiya üsulunun optik litoqrafiya üsulundan üstünlüyü ayırdetmə qabiliyyətinin yüksək olması ilə (~ 1 nm), çatışmamazlığı isə elektronların çox dərin girməsi nəticəsində alınan şəklın aydın olmaması ilə bağlıdır (eksponirə olunmuş hissə qarmaqarışiq olur).

İon-şüa litoqrafiyasında isə qeyd edilən çatışmamazlıq ionların çox da dərinə girməməsi ilə aradan götürülə bilər.

Şüa istifadə olunmayan litoqrafiya (çap litoqrafiyası) haqqında isə zond mikroskopları bölməsində məlumat veriləcək.

Epitaksiya üsulu

“Aşağıdan-yuxarıya” texnologiyası imkan verir ki, ayrı-ayrı atom və molekullardan nanoölçülü obyektlər yığılsın. Çox vaxt bu texnologiyada kondensasiya hadisəsindən istifadə edirlər.

Kondensasiya (yunanca “condenso”-sıxlaşdırıram, qatılaşdırıram mənasını verir) maddənin soyudularaq, və ya sıxılaraq qaz halından maye, və ya bərk halına keçməsi deməkdir.

Yağış, qar, şəh və s. təbiət hadisələri kondensasiyanın nəticəsidir.

Məlumdur ki, kondensasiya və ona əks olan proses, yəni buxarlanma maddənin faza keçidləri nəticəsində mümkün olur.

Faza keçidləri müəyyən kiçik zaman ərzində baş verir və prosesin ilkin mərhələsində nanozərrəciklər əmələ gəlir. Sonradan bu zərrəciklər böyüyərək mikroskopik obyektlərə çevrilir. Məhz ilkin mərhələdə faza keçidlərini “dondurmaqla” nanozərrəciklər almaq mümkündür.

Füllənləri, karbon nanoborularını, nanoklasterləri də kondensasiya hadisəsi ilə almaq olar.

Bu cür texnologiya epitaksiya adlanır.

Epitaksiya (yunanca “epi”-üzərində və “taxis”-yerləşmək, ardıcılıq) bir kristal üzərində digər kristalın istiqamətlənmiş (nizamlanmış) ardıcıl olaraq yığılması, çökdürülməsi deməkdir.

Epitaksiya prosesini həyata keçirən ən müasir üsul **molekulyar-şüa epitaksiyası** hesab olunur. Bu üsul ilə öncədən hazırlanmış və təmizlənmiş altlıq üzərinə ayrı-ayrı atomlar seli yönəldilir. Atomlar selinin sürəti isə bir-birindən asılı olmadan tənzimlənir. Altlığın səthinə çatan atomlar müxtəlif cür və müəyyən qayda ilə düzülərək (nizamlanaraq), bizə lazım olan quruluşlar yaradır. Molekulyar-şüa epitaksiyasında buxar selinin sürətini aşağıdakı tənliklə hesablamaq olar:

$$V_e = \frac{p_e S_e}{\sqrt{2\pi k_B T}}$$

Burada p_e -buxarın tarazlıq təzyiqi, S_e -selin çıxdığı deşiyin sahəsidir. Beləliklə, çökdürülmüş komponentlərin sayını ancaq bir parametri – temperaturu dəyişməklə tənzimləmək olar.

Lazım olan atomların epitaksiyasını həm maye, həm də qaz fazasında yerinə yetirmək mümkündür. Epitaksiya prosesi, əsasən, ayrı-ayrı kristalların bir-birinə birləşməsi və sonda bütöv səthin əmələ gəlməsi ilə nəticələnir. Müasir epitaksiya metodları bir neçə (hətta bir!) atom qalınlığında laylar almağa imkan verir.

Epitaksiya üsulundan mikroelektronikada, kvant elektronikasında və hesablama texnikasında geniş istifadə edirlər.

Məhz müəyyən qanunauyğunluqla sadədən mürəkkəb quruluşun yaranma prosesi **öz-özünə qablanma və ya yığılma** adlanır. Bu termini elmə ilk olaraq alman alimi Herman Hakan gətirmiş və ona belə tərif vermişdir:

Öz-özünə qablanma və ya yığılma açıq sistemlərdə çoxlu sayda müxtəlif elementlərin öz aralarında qarşılıqlı uyğunlaşması nəticəsində nizamlanması prosesinə deyilir.

Göründüyü kimi, öz-özünə qablanma ilkin quruluşdan daha mürəkkəb quruluşun formalaşması ilə bağlı olan prosesdir. Fizika və kimyada öz-özünə

qablanma atom və molekulların qeyri-nizamlı hərəkətindən nizamlı quruluşa keçidini göstərir.

Öz-özünə qablanma sistemlərindən bəhs edən elm isə **sinerqetika** adlanır.

Yunanca *sinergetike* – *birgə təsir, birgə hərəkət* mənasını verir. Sinerqetikanın əsas ideyası nizamsızlıq və xaosdan öz-özünə qablanma nəticəsində nizamlılığın mümkünlüyü deməkdir.

Öz-özünə qablanma təbiətdə ən geniş yayılmış prosesdir. Heyvanlar aləmində buna ən gözəl misal olaraq arılar tərəfindən altıbucaqlı özəklərin tikilməsini, qarışqaların kollektiv hərəkətini və s., canlı sistemlərdə isə DNT molekulunu göstərmək olar.

Birölçülü, ikiölçülü və üçölçülü nanoquruluşların alınma üsulları

Hal-hazırda elektron texnikasında istifadə edilən yarımkeçirici nanonaqillərə və nanosəthlərə, maqnit yazı qurğularında istifadə olunan maqnit nanonaqillərə və nanosəthlərə ehtiyac həddindən artıqdır.

Qeyd etdiyimiz kimi, **nanonaqillər (nanomillər, nanoiplər və kvant naqilləri) ölçüləri nano diapazonda olan birölçülü nanomateriallar, nanosəthlər (nanolaylar və ya nanoörtüklər) isə ikiölçülü nanomateriallar adlanır.**

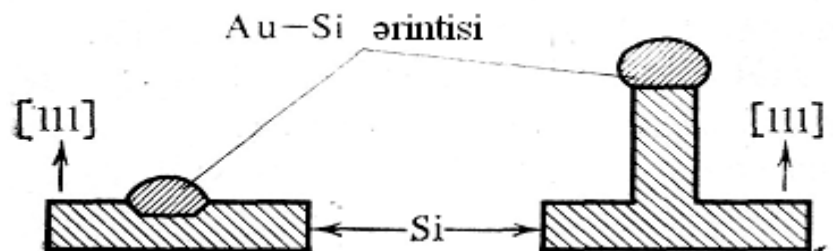
Birölçülü nanoquruluşların, xüsusilə nanonaqillərin alınma texnologiyasının tədbiqinə 1960-cı illərdə başlanılmışdır. Bu texnologiya sapşəkilli kristalların (kristal bığların və ya viskerlərin) alınması prosesi üzərində qurulur və **buxar-maye-kristal (BMK)** mexanizmi ilə həyata keçir. BMK mexanizminə əsaslanan texnologiyaların sonrakı inkişafı müxtəlif materiallardan ibarət müxtəlif ölçülü nanonaqillərin yaranmasına təkan verdi. 1990-cı ildən etibarən nanonaqillər lazer ablyasiyası üsulu ilə yaradılır.

Visker tipli yarımkeçirici nanonaqilləri də almaq üçün buxar-maye-kristal (BMK) mexanizminə əsaslanan texnologiyadan istifadə olunur. Bu proses haqqında aydın təsəvvür yaratmaq üçün aşağıdakı misalı nəzərdən keçirək.

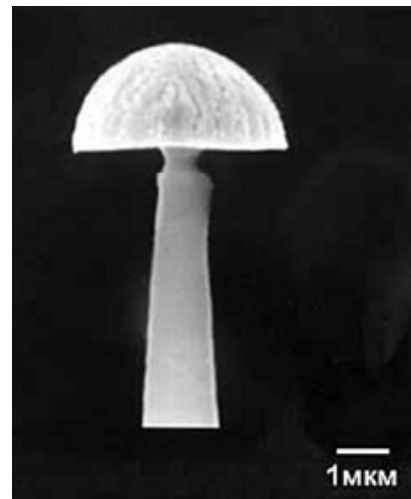
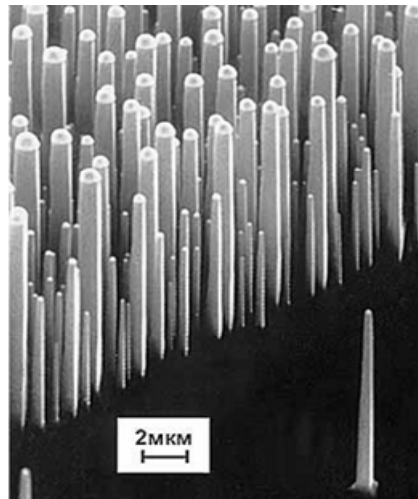
Fərz edək ki, silisium nanokristallik altlıq üzərində qızıl zərrəciyi vardır. Qızdırıldıqda ($\sim 370^\circ\text{S}$ tərtibində) bu zərrəcik altlıqla birgə əriyərək, ərinti-məhlul damcısı əmələ gətirir. Qaz fazasında bu damcı üzərinə reaksiya qabiliyyətli qarışıq yeritsək (məsələn, $\text{H}_2 + \text{SiCl}_4$), bu qarışığın molekulları damcı səthi üzərində adsorbsiya edəcək və nəticədə Si ayrılaraq altlığın sərhəddində çökəcək. Bu prosesi davam etdirməklə

diametri damcı tərtibində olan (~ 100 nm) Si sütunu əmələ gəlir. Aşağıdakı şəkildə Si viskerləri təsvir edilib. Viskerlərin artımı

müəyyən qanunauyğunluqla baş verir. Belə ki, viskerlərin böyümə sürəti damcı diametrindən düz mütənasib asılıdır. Şəkildə Si viskerləri təsvir edilib. Viskerlərin ucu nə qədər

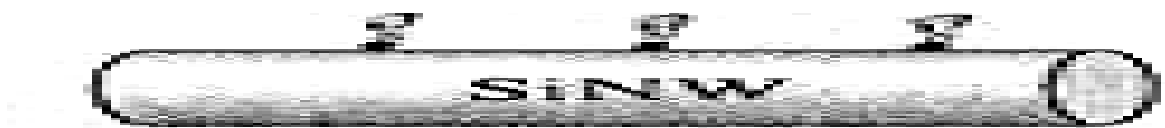


nazik olsa, ondan istifadə edilmə dairəsi daha geniş olur. İti uclu viskerlər, əsasən, kimyəvi üsullarla yaradılır. Belə ki, əvvəlcə aşağıda göstərilən şəkllə uyğun papaq əmələ gəlir, sonra papaq düşərək (termokimyəvi emal nəticəsində) ultra nazik ucluq yaranır (ucun başı 1 atomdan ibarət olur və onun əyrilik radiusu $\sim 2 - 3$ nm tərtibini aşmır). Termokimyəvi üsulla diametri 5 nm tərtibində olan Si nanonaqilləri almaq olar ki, onlarda kvant effektləri çox güclü hiss olunur. Si ucluqlaından AQM-ları üçün zondların hazırlanmasında istifadə edirlər.



Nanonaqillərin yaranmasında istifadə edilən digər üsul **lazer ablyasiyası** adlanır. Bu üsulu da Si nanonaqilinin alınması təmsalında nəzərdən keçirək.

Güclü lazer şüasının təsiri nəticəsində $Si_{0,9}Fe_{0,1}$ birləşməsi buxarlanır; Si və Fe-dan ibarət isti sıx buxar yaranır; bu buxar bufer qazı olan arqonun atomları ilə toqquşaraq soyuyur; Si-Fe ərintili maye nano damcısına kondensə olunur. Ərinti soyumağa başladığı andan ondan nanonaqil əmələ gəlməyə başlayır. Nanonaqilin böyüməsi maye damcı yox olana qədər, yəni damcının davamlı olması üçün ona buxarlanan Si atomlarının gəlməsi kəsilməyə qədər davam edir.



Nanonaqili ucundakı damcı ilə birgə soyuducuya salmaqla da, nanonaqilin böyüməsinin qarşısını almaq mümkündür. Bu üsulla alınan nanonaqillərin diametri $3 \div 20$ nm, uzunluğu isə $1 \div 30$ mkm tərtibində ola bilər.

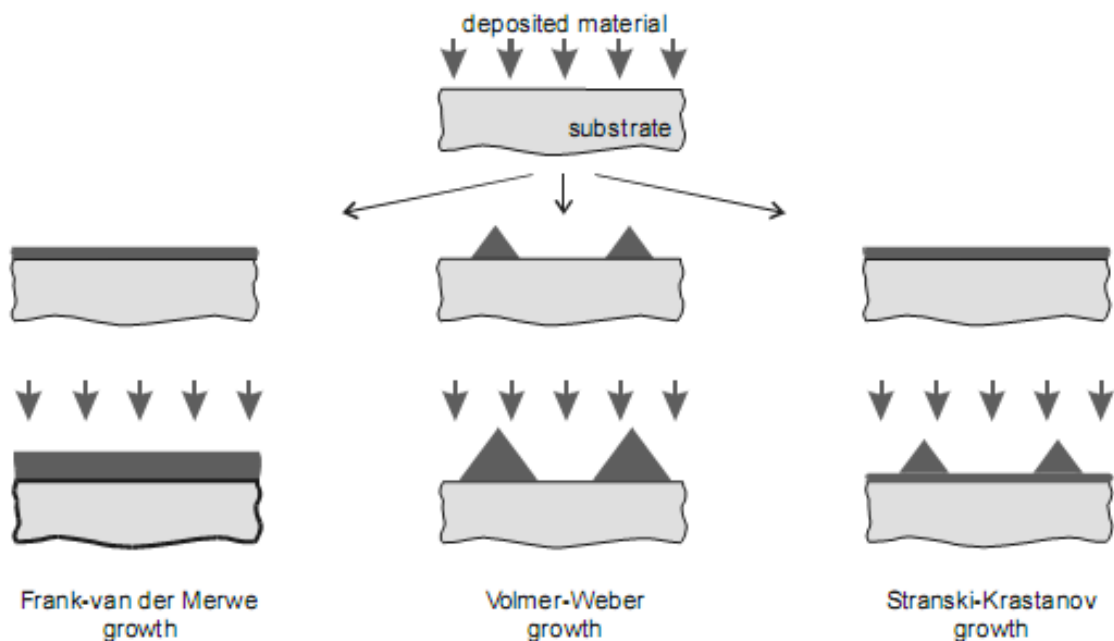
Nanosəthlət praktikada, əsasən, epitaksiya üsulu ilə alınır. Üsulun 2 növünü ayırd edirlər:

- 1) Homoepitaksiya (burada həm səthin materialı, həm də altlıq identikdirlər);
- 2) Heteroepitaksiya (burada səthin materialı ilə altlıq müxtəlif materiallardır, yəni qetri-cinsdilər).

Mürəkkəb şəraitdə işləyən qurğuların səthlərini qorumaq məqsədi ilə işlədilənalmazabənzər və keramik nanosəthlər daha çox perspektivli hesab olunur. Bunlar içərisində xassələrinin spesifikliyi və alınma texnologiyası ilə digərlərindən fərqlənən Lenqmür-Blocet səthlərini xüsusilə qeyd etmək lazımdır.

Əvvəlki mühazirəmizdə Lenqmür-Blocet səthləri haqqında məlumat vermişdik. Bu səthlər bir materialdan ibarət altlıq üzərinə digər materialın çökdürülməsi vasitəsilə alınır ki, bunun da 3 variantı mövcuddur, yəni bu proses 3 rejimdə aparılır:

1. **Frank-Van-der-Merve rejimi**; bu rejimdə bütöv təbəqə hissə-hissə (laylay) yaradılır ki, buna ikiölçülü artım deyirlər.
2. **Volmer-Weber rejimi**; bu rejimdə “adacıqlar” böyüyür (üçölçülü artım).
3. **Stranski-Krastanov rejimi**; bu kombinə olunmuş rejimdir. Burada əvvəlcə laylı, sonra isə “adacıqlı” artım formalaşır.



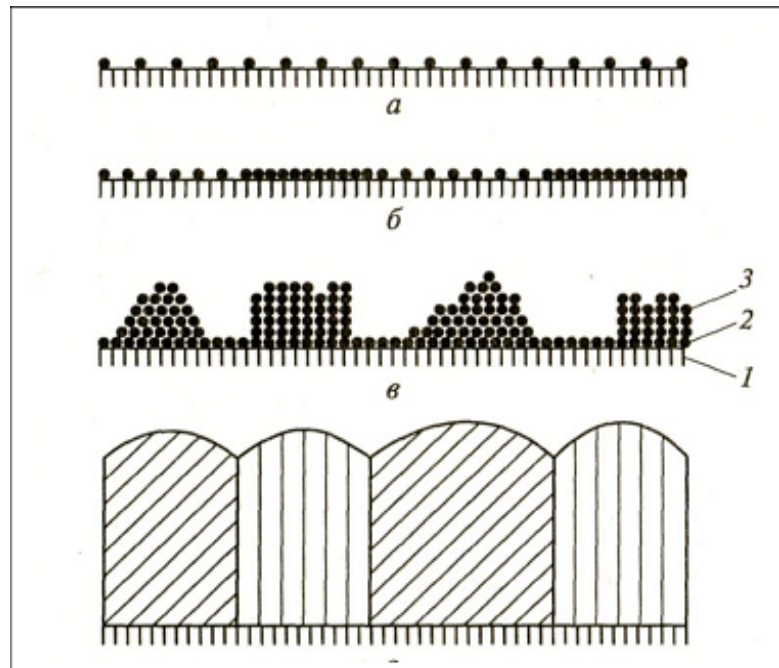
Lenqmür-Blocet texnologiyasında istifadə edilən amfifil molekulları xüsusi (fərqli) quruluşları ilə səciyyələnirlər: molekulun bir ucu hidrofil¹ olduğu üçün suya batmış olur, digər ucu isə hidrofob² olduğu üçün havada (və ya qeyri-polyar həlledicidə) olur. Ona görə də bu cür molekullar hava-su, yağ-su sərhəddində yerləşməyə üstünlük verir, yəni özlərini səthi-fəal maddələr kimi aparır.

Monolayların hava-su sərhəddindən bərk altlıq üzərinə çökdürülməsi prosesi 2 üsulla yerinə yetirilir. Bu üsullar içərisində ən çox yayılmış və daha geniş şəkildə istifadə olunan üsul – şaquli çökdürülmə adlanır. Burada amfifil maddənin monolayı hava-su sərhəddindən altlıq üzərinə şaquli aparılır.

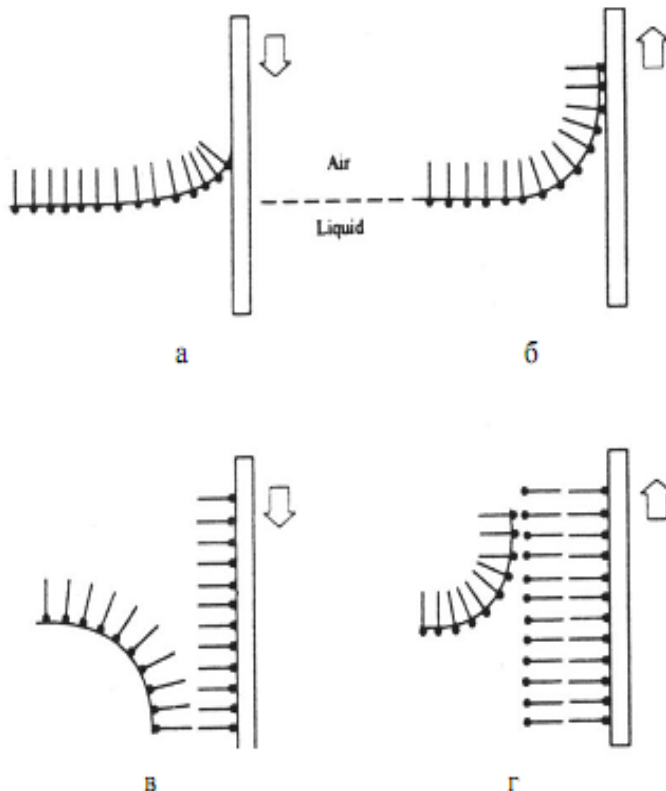
¹ Monolayları su ilə qarşılıqlı təsirə girən (suda həll olan), şişən və LB-texnologiya ilə çökdürülmə maddələr hidrofil maddələr adlanır.

² Su ilə qarşılıqlı təsirə girməyən (suda həll olmayan), şişməyən maddələr isə hidrofob maddələr adlanır.

Stranski-Krastanov
rejimində təbəqənin əmələ
gəlməsinin quruluş sxemi:
a, б – layların əmələ
gəlməsi; в – adacıqların
əmələ gəlməsi;
г – polikristallik təbəqə; 1 –
altlıq;
2 – monolay örtük; 3 –
adacıqlar

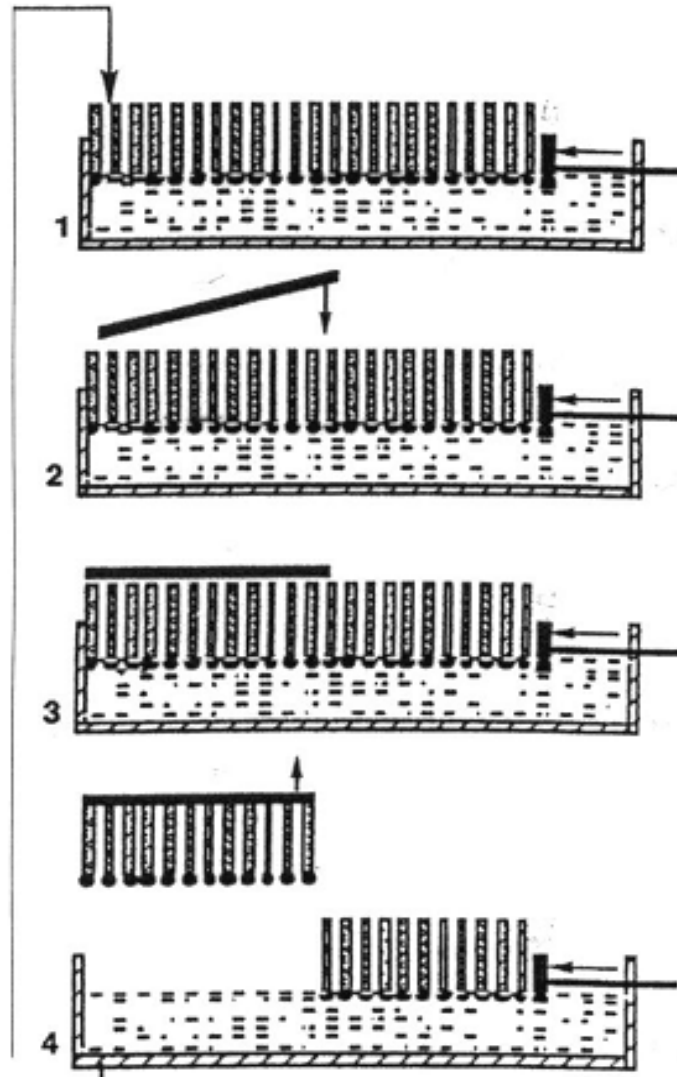


LB-texnologiya ilə çoxlaylı quruluşların yaradılmasında istifadə edilən digər üsul 1938-ci ildə Lenqmür və Şayfer tərəfindən yaradılmış horizontal üsul adlanır. Şayfer üsulundan əsasən bərk (sərt) layların çökdürülməsində (yaradılmasında) istifadə edirlər. Bu üsulla əvvəlcə su-hava sərhəddində sıxılmış monolay formalaşır (şəkildə 1 vəziyyəti). Sonra müstəvi altlıq monolay üzərinə horizontal yerləşdirilir (2 və 3 vəziyyətlər). Altlıq qaldırıldıqda və su səthindən aralandıqda, monolay altlıq üzərinə “yapışmış” olur (4 vəziyyəti).



LB-texnologiyası ilə səthlərin şaquli
formalaşma sxemi: a) mayeyə ilk
batırılma; b) mayedən ilk
qaldırılma; v) ikinci batırılma; q)
ikinci qaldırılma.

Epitaksial layların formalaşması qeyr-tarazlıq şəraitində getdiyi üçün onları tədqiq etmək və enerjiyə görə interpretasiya etmək çox çətinidir.



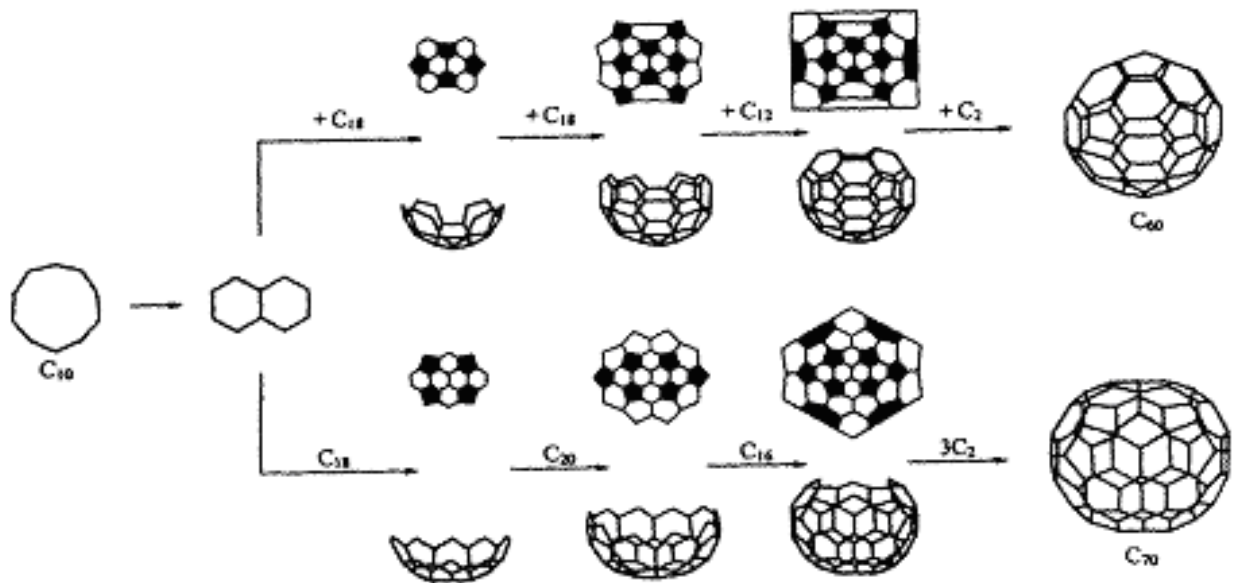
Lenqmür-Şayfer üsulu səthlərin formalaşması

İndi isə üçölçülü nanomateriallardan füllerenlərin və karbon nanodörularının yaranma üsullarını nəzərdən keçirək.

Keçən əsrin elmi nəşrlərində klasterlər haqqında məlumatlarda deyilir ki, hətta 3000 – 4000 K temperaturunda bərk faza ilə tarazlıqda olan karbon qazı, əsasən, C_n klasterlərindən ibarət olur və bu klasterlər içərisində əsas yeri C_{15} klasterləri tutur. Bu deyilənlərdən aydın olur ki, əgər biz karbon atomlarından ibarət buxar yarada bilsək, sonra yüksək temperatur və təzyiqlik şəraitində onun asta-asta kondensasiya etməsinə imkan versək, onda mütləq sferik formalı füllerenlər yaratmış olarıq”.

Elm dairələri arasında füllerenlərin müxtəlif yaranma modelləri irəli sürülür ki, bunlardan biri kimi C_{10} halqasına ardıcıl olaraq dayanıqlı C_2 –nin birləşməsi nəzərdə tutulur. Aşağıdakı şəkildə halqalardan C_{60} və C_{70} füllerenlərinin yaranma modeli göstərilmişdir.

“Halqalardan yığılma” modeli əsasında C_{60} füllereninin yaranma sxemi



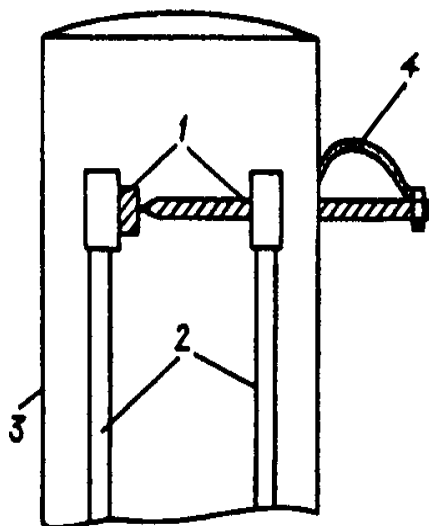
P.E.Smollı Nobel mükafatı alan zaman etdiyi məruzəsində də qeyd etmişdir ki, “ $T > 1000$ K temperaturunda, digər elementlərdən fərqli olaraq, karbon qazı klaster quruluşundan ibarət olur; burada $C_2 \div C_{10}$ klasterləri xətti zəncir, $C_{15} \div C_{40}$ klasterləri halqa, C_{28} və daha yüksək tərtib karbonlar isə fülleren quruluşuna malikdirlər.

Həm füllerenlərin, həm də karbon nanoborularının alınma üsullarını 2 istiqamət üzrə təsnif etmək olar.

1) yüksək temperaturlu ; və 2) orta temperaturlu.

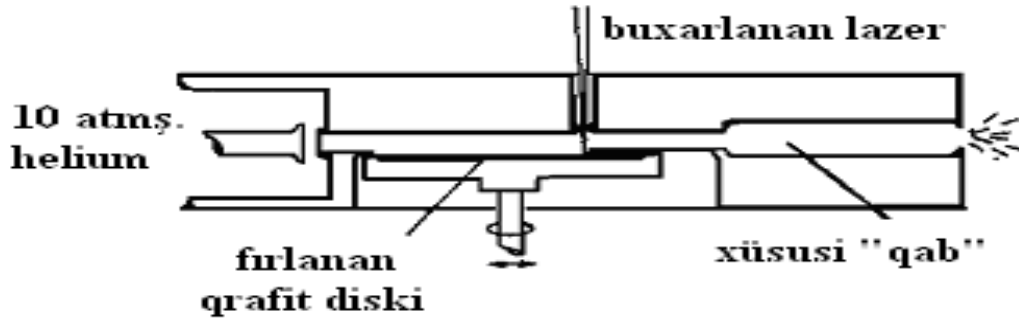
Yüksək temperaturlu üsullar qrafitin bu və ya digər yolla, məsələn, lazer və ya qövsvari boşalma ilə buxarlanmasına əsaslanır.

Yüksək temperaturlu üsullarda qrafitin buxarlanması 3200 °S-də baş verir. Bu üsullar özləri də 2 qrupa bölünür: qrafit elektrodları arasında qövsvari boşalma və impuls lazeri ilə buxarlanma. Hər 2 üsulun sxemi verilib.



Qövsvari kontaklı boşalma təcrübəsinin sxemi

1. Qrafit elektrodları;
2. Su ilə soyudulmuş mis təbəqələr;
3. Su ilə soyudulmuş səth (məhz bunun üzərində alınmış füllürenlər yığılır);
4. Yay.



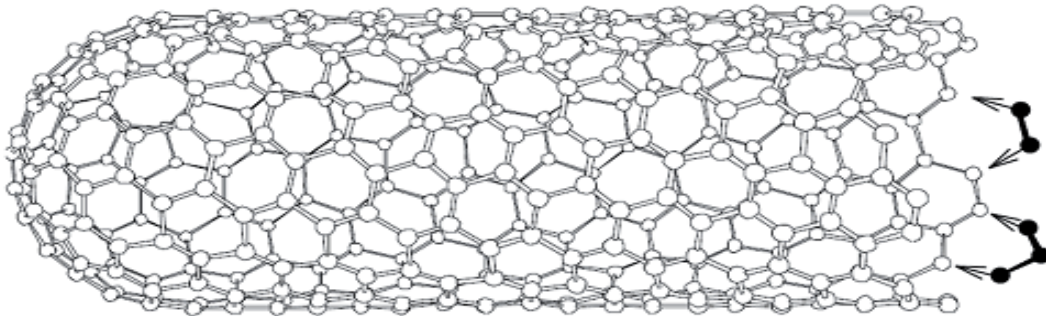
Qrafitin lazerlə buxarlanması üsulunun sxemi

Qövsvari boşalma üsulunda qrafit elektodlarından birində (anodda) katalizator rolunu Fe, Ni, Co elementlərindən ibarət zərrəciklər oynayır. Qövsvari boşalma yaradan reaktor diametri 30 sm, uzunluğu 1 m olan silindrdən ibarətdir. Əvvəlcə reaktordan hava sovrulur, sonra onun içi təzyiqi ~ 600 mbar olan təsirsiz qazla doldurulur. Daha sonra isə oraya 60 A cərəyan verilərək qrafit “yandırılır”.

2-ci üsulla füllerenlərin əmələ gəlmə sxemi yuxarıdakı şəkildə verilib. Füllerenlərin yaranması üçün istifadə olunan 10 atmosfer təzyiqli helium $\sim 10^{-3}$ san müddətində impulsdar vasitəsilə verilir. Lazer təqribən helium qazının verilmə müddətinin ortasında, yəni $\lambda = 532$ nm, $\tau = 5$ nsn və 30-40 mC-a uyğun göstəricilərdə isə düşür. Buxarlanan material helium seli tərəfindən tutulur, onunla qarışır və soyuyur, son mərhələdə klasterlərə kondensə olunma prosesi baş verir. Klasterləşmə dərəcəsi qaz təzyiqinin dəyişməsi, lazer impulsunun isə düşmə vaxtı, və həmçinin, kanalın uzunluğu və həndəsi göstəriciləri ilə tənzimlənmə (dəyişə) bilər.

Karbon nanoborularının alınma üsulları içərisində isə qrafitin lazerlə buxarlanma üsulu daha optimal hesab edilir. Bu üsulla KNB-ı lazer katalizatorlu qrafit elektrodunun təsirsiz qaz seli ilə buxarlanması nəticəsində alınır. Bu halda KNB su ilə soyudulmuş mis təbəqələr üzərinə yığılır. Prosesin özü $\sim 700\div 900$ °S temperaturunda aparılır.

Temperaturdan və istifadə edilən katalizatorun asılı olaraq KNB-nun xassələri fərqli olur. Tədqiqatçılar belə hesab edirlər ki, nanoboruların ucu bütün proses boyu açıq olur və carbon atomları məhz açıq uc tərəfdən birləşir.



KNB-nun böyümə mexanizminin sxemi (ağ şarlarla carbon atomları, qara şarlarla isə C2 dimerləri, yəni 2 carbon atomu və C3 trimerləri, 3 karbon atomu göstərilib. Açıq uc tərəfindən C2 və C3 udularaq nanoborunun böyüməsi baş verir.