

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
МОСКОВСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

С.В. Антоненко

ТЕХНОЛОГИЯ НАНОСТРУКТУР

Рекомендовано УМО «Ядерные физика и технологии»
в качестве учебного пособия для студентов
высших учебных заведений

Москва 2008

УДК 620.3 (075)
ББК 30.5я7
А72

Антоненко С.В. **Технология наноструктур: Учебное пособие.**
М.: МИФИ, 2008. – 116 с.

Учебное пособие посвящено основам технологических процессов получения наноструктур, исследованию их свойств, изготовлению изделий из них и применению наносистем.

Пособие предназначено для студентов, обучающихся по специальности «Физика конденсированного вещества» и специализирующихся по кафедре «Физика твердого тела и наносистем», а также может быть рекомендовано для студентов, аспирантов, слушателей групп повышения квалификации и переподготовки специалистов в области получения и исследования наносистем.

Пособие подготовлено в рамках Инновационной образовательной программы.

Рецензент канд. техн. наук, К.В. Куценко

ISBN 978-5-7262-0947-0

© Московский инженерно-физический институт
(государственный университет), 2008

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|----|
| Предисловие..... | 6 |
| Глава 1. Технологии приготовления наноструктур на основе полупроводников..... | 7 |
| 1.1. Полупроводники и механизмы формирования пленок из них | 7 |
| 1.1.1. Классификация полупроводников..... | 7 |
| 1.1.2. Механизмы приготовления пленок полупроводников | 8 |
| 1.2. Подложки для пленок полупроводников и требования, предъявляемые к ним..... | 9 |
| 1.2.1. Типы полупроводниковых подложек..... | 9 |
| 1.2.2. Рост полупроводниковых монокристаллических подложек..... | 11 |
| 1.2.3. Требования, предъявляемые к полупроводниковым подложкам | 13 |
| 1.2.4. Контроль качества подложек и пленок с помощью зондовой и электронной микроскопии..... | 13 |
| 1.3. Модификация полупроводниковых подложек..... | 15 |
| 1.3.1. Механическая обработка..... | 15 |
| 1.3.2. Технохимическая обработка и подготовка подложек..... | 16 |
| 1.4. Защитные, изолирующие и другие дополнительные покрытия | 19 |
| 1.4.1. Диэлектрические пленки..... | 19 |
| 1.4.2. Пленки кремнийорганических соединений, полимеров и стекол | 21 |
| 1.4.3. Дополнительные покрытия пленок..... | 22 |
| 1.5. Молекулярно-лучевая эпитаксия..... | 23 |
| 1.5.1. Описание метода МЛЭ..... | 23 |
| 1.5.2. Установки МЛЭ..... | 24 |
| 1.6. Жидкофазная, газофазная и иные типы эпитаксии..... | 26 |
| 1.6.1. Синтез пленок методом ЖФЭ..... | 26 |
| 1.6.2. Получение пленок способом ГФЭ..... | 28 |
| 1.6.3. Твердофазная и лазерная вакуумная эпитаксии..... | 31 |
| 1.7. Получение гетероструктур..... | 34 |
| 1.7.1. Гетеропереходы и гомопереходы..... | 34 |
| 1.7.2. Создание гетеропереходов..... | 35 |
| 1.8. Методы формирования сверхрешеток..... | 36 |
| 1.8.1. Сверхрешетки..... | 36 |
| 1.8.2. Приготовление сверхрешеток..... | 38 |
| 1.9. Методы формирования квантовых ям, нитей..... | 39 |
| 1.9.1. Низкоразмерные системы..... | 39 |
| 1.9.2. Наносистемы с квантовыми ямами..... | 40 |
| 1.9.3. Получение квантовых нитей..... | 41 |
| 1.10. Способы приготовления квантовых точек..... | 42 |

| | |
|--|----|
| 1.10.1. Квантовые точки..... | 42 |
| 1.10.2. Синтез ВСМКТ..... | 43 |
| 1.11. Получение наноструктур с ДЭГ..... | 44 |
| 1.11.1. Двумерный электронный газ..... | 44 |
| 1.11.2. Формирование наноструктур типа МДП и МОП..... | 45 |
| 1.12. Изготовление устройств из наноструктур..... | 48 |
| 1.12.1. Гетероструктуры и гетеропереходы..... | 48 |
| 1.12.2. Сверхрешетки..... | 49 |
| 1.12.3. Квантовые точки..... | 50 |
| Глава 2. Методы получения нанопроволок и кластеров..... | 51 |
| 2.1. Нанопроволоки..... | 51 |
| 2.2. Кластеры и их ассоциации..... | 53 |
| 2.2.1. Кластеры..... | 53 |
| 2.2.2. Химия кластеров и способы их модификации..... | 55 |
| 2.3. Формирование кластеров..... | 56 |
| 2.3.1. Получение кластеров термическим и лазерным методами..... | 56 |
| 2.3.2. Синтез кластеров с помощью молекулярных пучков..... | 58 |
| Глава 3. Методы формирования фуллеренов, эндоэдралов, клатратов..... | 61 |
| 3.1. Приготовление графитовых и алмазных пленок..... | 61 |
| 3.1.1. Общие свойства углеродных модификаций..... | 61 |
| 3.1.2. Приготовление алмазоподобных пленок..... | 62 |
| 3.1.3. Формирование эпитаксиальных пленок алмаза..... | 63 |
| 3.2. Углеродные фуллерены и методы их получения..... | 64 |
| 3.2.1. Фуллерены..... | 64 |
| 3.2.2. Свойства фуллеренов и способы их приготовления..... | 64 |
| 3.3. Конденсированные фуллерены..... | 65 |
| 3.3.1. Фуллерит..... | 65 |
| 3.3.2. Пленки фуллеренов..... | 67 |
| 3.4. Эндоэдралы, нановискеры и другие структуры углерода..... | 68 |
| 3.4.1. Эндоэдралы..... | 68 |
| 3.4.2. Нановискеры и другие системы на основе углерода..... | 69 |
| 3.5. Онионы и шаровидный углерод..... | 69 |
| 3.5.1. Формирование онионов..... | 69 |
| 3.5.2. Шаровидный углерод..... | 71 |
| 3.6. Обработка фуллеренов и эндоэдралов..... | 72 |
| 3.6.1. Сборка и трансформация фуллеренов друг в друга..... | 72 |
| 3.6.2. Модификация фуллеренов и эндоэдралов..... | 72 |
| 3.7. Соединения включения..... | 73 |
| 3.7.1. Клатраты..... | 73 |
| 3.7.2. Наноструктуры типа «гость-хозяин»..... | 74 |

| | |
|--|-----|
| Глава 4. Технологии получения нанотрубок, изделий из них и других наноструктур на основе углерода..... | 76 |
| 4.1. НТ – типы, структуры и модели роста..... | 76 |
| 4.1.1. Нанотрубки..... | 76 |
| 4.1.2. Структура УНТ..... | 79 |
| 4.1.3. Модели роста..... | 80 |
| 4.1.4. Формирование дефектов в МСНТ..... | 81 |
| 4.2. Дуговой метод приготовления нанотрубок..... | 81 |
| 4.3. Способы формирования нанотрубок с помощью лазера и электронного луча..... | 84 |
| 4.3.1. Лазерный метод получения УНТ..... | 84 |
| 4.3.2. Использование сфокусированного солнечного излучения и электронного луча..... | 86 |
| 4.4. Химические методы изготовления нанотрубок..... | 87 |
| 4.4.1. Электролитический метод..... | 87 |
| 4.4.2. Методы химического синтеза УНТ..... | 88 |
| 4.5. Магнетронный, токовый и другие способы синтеза нанотрубок..... | 90 |
| 4.5.1. Магнетронный метод выращивания МСНТ..... | 90 |
| 4.5.2. Токовый способ формирования УНТ..... | 93 |
| 4.5.3. Другие методы приготовления нанотрубок..... | 94 |
| 4.6. Формирование жгутов и кристаллов из УНТ. Выращивание НТ вертикально ориентированных к подложке..... | 96 |
| 4.6.1. Связки и кристаллы из нанотрубок..... | 96 |
| 4.6.2. Вертикально ориентированные к подложке УНТ..... | 97 |
| 4.7. Технологии обработки нанотрубок..... | 99 |
| 4.7.1. Получение открытых УНТ..... | 99 |
| 4.7.2. Заполнение нанотрубок..... | 101 |
| 4.8. Нанотрубки из разных материалов. Свойства УНТ..... | 102 |
| 4.8.1. НТ из различных веществ..... | 102 |
| 4.8.2. Свойства нанотрубок..... | 104 |
| 4.9. Композиты, нити и системы из НТ и иных наноструктур..... | 105 |
| 4.9.1. Композиты..... | 105 |
| 4.9.2. Нити и бумага из НТ..... | 107 |
| 4.10. Применение нанотрубок..... | 107 |
| Список литературы..... | 115 |

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие «Технология наноструктур» дает краткое описание основных понятий и представлений о свойствах наноструктур и методах их формирования. В данной области знаний смена информации происходит очень быстро, объемы публикаций по этим вопросам достигают миллионов страниц и поэтому есть настоятельная необходимость дать краткое начальное представление о современном состоянии дел в этой сфере знаний.

Наноструктура – упорядоченный конденсированный объект нанометровых размеров, при описании свойств которого нужно учитывать законы квантовой механики. Технология (от греч. *téchne* — искусство, мастерство и греч. *логия* — изучение) — совокупность методов и устройств для получения необходимого изделия или достижения нужного результата. Помимо описания метода приготовления наноструктур и устройств для этого иногда полезно представить и технологический маршрут – последовательность технологических операций, применяемых для получения нужного изделия.

Актуальность данного пособия обусловлена необходимостью обучения студентов методам и процессам приготовления наноструктур, способам их модификации и исследованию их свойств. Технология наноструктур, несомненно, востребована в свете широкого распространения пленочных и наносистемных технологий. В рамках Инновационной образовательной программы введен новый практикум [1] по данной тематике и учебное пособие призвано дать краткое описание базовых понятий и представлений о свойствах наноструктур и методах их приготовления.

Автор признателен Толкачевой С.М. и Новиковой Т.Б. за помощь в оформлении материала и Малиновской О.С. и Тимофееву А.А. за получение микрофотографий.

ГЛАВА 1. ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

1.1. Полупроводники и механизмы формирования пленок из них

1.1.1. Классификация полупроводников

Полупроводники – материалы, у которых концентрация подвижных носителей заряда значительно ниже концентрации атомов и может изменяться под влиянием температуры, освещения или относительно малого количества примесей. Удельная электропроводность полупроводников $\rho \sim 10^{-6} - 10^9$ Ом · м при комнатной температуре.

По структуре полупроводники делятся на кристаллические, аморфные, стеклообразные и жидкие. Особый класс составляют твердые растворы полупроводников, в которых атомы разных сортов хаотически распределены по узлам правильной кристаллической решетки.

По химическому составу полупроводники могут быть в виде элементов (Ge, Si, Se, Te) и соединений. Существуют полимерные и органические полупроводники. Полупроводниковые соединения принято классифицировать по номерам групп периодической таблицы элементов, к которым принадлежат входящие в соединение элементы [2].

1. Элементарные полупроводники: Ge, Si, Se, C (алмаз) и т. д.

2. Соединения типа $A^{III}B^V$ (где А – первый компонент соединения, В – второй компонент и т.д.) имеют в основном кубическую кристаллическую решетку с ковалентной связью, а также образуют твердые растворы сложных соединений. Пример: GaAs, InP, InAs, InSb, GaP, $Ga_xAl_{1-x}As$ и другие.

3. Соединения типа $A^{II}B^{VI}$ часто обладают полиморфизмом, отличаются наличием политипов кубической и гексагональной модификации решетки с ковалентно-ионной связью, а также образуют непрерывные твердые растворы. Примеры: CdTe, CdS, ZnTe, ZnO, ZnS, $Cd_xHg_{1-x}Te$, $Cd_xHg_{1-x}Se$ и т.д.

4. Соединения типа $A^{IV}B^{VI}$ имеют кристаллическую структуру типа NaCl или орторомбическую с ковалентно-ионной связью. Примеры: PbS, PbTe, SnTe, $Pb_xSn_{1-x}Te$, $Pb_xSn_{1-x}Se$.

5. Соединения типа $A^{III}B^{VI}$ имеют кубическую кристаллическую структуру, для них характерны низкая подвижность носителей заряда: GaTe₃, Ga₂Se₃, In₂Te₃.

6. Тройные соединения типа $A^{II}B^{IV}C^V$: CdSnAs₂, CdGeAs₂, ZnSnAs₂.

7. Карбид кремния: α – SiC (гексагональная решетка), β – SiC (кубическая решетка).

8. Стекла: а) халькогенидные: As₂Se₃ – As₂Te₃; б) оксидные: V₂O₅ – P₂O₅ – RO_x (R-металл), при охлаждении кристаллизуются.

9. Некристаллические аморфные полупроводники: α – Si(H) – насыщен водородом; α – Si_{1-x}C_x(H) и другие.

10. Органические полупроводники: а) кристаллы с переносом заряда; б) полимеры, легированные атомами К, Na и др..

1.1.2. Механизмы приготовления пленок полупроводников

Пленки полупроводников могут быть сформированы на подложках с помощью целого ряда методов [3]: твердофазной эпитаксии (ЭТФ), жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ), газофазной эпитаксии (ГФЭ), лазерной вакуумной эпитаксии (ЛВЭ), молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), магнетронного, ионного, термического и т.д. Пленка – тонкий слой конденсированного вещества. Подложка – объект, предназначенный для фиксации пленки.

Обычно рассматривают три основных механизма роста пленок:

1. Механизм Франка – Ван-дер-Мерве характеризуется зарождением на поверхности подложки псевдоморфного слоя пленки, т.е. слоя упруго деформированного до полного соответствия параметров кристаллической решетки пленки и подложки, при дальнейшем послойном росте пленки происходит полная релаксация упругих напряжений. Обуславливается полным смачиванием и сильной адгезией (сцеплением) между пленкой и подложкой.

2. Механизм Фольмера – Вебера, характеризуется слабым взаимодействием между пленкой и подложкой, что приводит к форми-

рованию островковых пленок. Обуславливается слабым смачиванием и слабой адгезией между пленкой и подложкой.

3. Механизм Странского – Крастанова характеризуется первоначально двумерным ростом пленки с последующим образованием трехмерных островков. Этот механизм реализуется при росте квантовых точек.

Пленки полупроводников по структуре могут быть такими же, как и сами полупроводники: монокристаллическими, поликристаллическими, аморфными и т.д. Наиболее значимыми для приготовления наноструктур являются монокристаллические эпитаксиальные пленки. Эпитаксия – процесс наращивания монокристаллического слоя вещества на подложку, при котором кристаллографическая ориентация слоя повторяет кристаллографическую ориентацию подложки. Эпитаксиальные слои – однородные монокристаллические тонкие пленки, получаемые с помощью эпитаксии. Эпитаксия обычно имеет место тогда, когда несоответствие параметров решеток $H \leq 10 - 15\%$ ($H = (a - b)/a$, где a и b – параметры решетки подложки и пленки). К тому же, для получения необходимых эпитаксиально выращенных наноструктур нужны монокристаллические подложки с оптически гладкой поверхностью.

1.2. Подложки для пленок полупроводников и требования, предъявляемые к ним

1.2.1. Типы полупроводниковых подложек

1. Германий Ge – химический элемент IV группы атомов периодической системы Менделеева, атомный номер 32. Германий – полупроводник с шириной запрещенной зоны – 0,66 эВ (0°С), кристаллическая решетка типа алмаза, ковалентная связь, тверд и хрупок, растворяется царской водкой, перекисью водорода, кипящими щелочами КОН, NaOH. Вообще монокристаллический германий выпускается разных марок: ГДЗ, ГДГЗ, ГЭСЗ, ГДСЗ, ГЭМ (в частности эти заготовки используются и для изготовления подложек). Первая буква в обозначении материала: Г – германий; вторая – тип проводимости: Д – дырочная, Э – электронная; третья и четвертая

буквы – легирующая примесь: З – золото, Г – галлий, С – сурьма, М – мышьяк, Б – бор, К – кремний. Иногда в конце формулы материала приводится концентрация примесей в 1 см^{-3} (например, ГДСЗ- 10^{14}) или удельное сопротивление в $\text{Ом} \cdot \text{см}$ (например, ГЭСЗ-0,2). Германиевые структуры, состоящие из эпитаксиального слоя на подложке, маркируются в виде дроби [4]:

$$\frac{50\text{ГДБ-0,05}}{150\text{ГДГЗ-0,75}}$$

где числитель дроби характеризует эпитаксиальный слой: 50 мкм толщиной, германий, дырочная проводимость, легирован бором, удельное сопротивление $0,05 \text{ Ом} \cdot \text{см}$; знаменатель дроби характеризует подложку: 150 мкм толщиной, германий, дырочная проводимость, легирован галлием и золотом, удельное сопротивление $0,75 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

2. Кремний Si – химический элемент IV группы атомов периодической системы Менделеева, с атомным номером 14. Кремний имеет кубическую гранецентрированную кристаллическую решетку типа алмаза, полупроводник с шириной запрещенной зоны 1,1 эВ (0°C). Кремний хорошо растворяется в кипящих щелочах. Монокристаллический кремний маркируется также как и германий. КМД: К – кремний, М – моносилановый, Д – дырочный тип проводимости; КЭМ-0,003 – кремний с электронной проводимостью, легированный мышьяком, удельное сопротивление $0,003 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

3. Арсенид галлия GaAs – полупроводниковый материал с большой шириной запрещенной зоны 1,45 эВ (0°C), соединение мышьяка и галлия. GaAs растворяется в смеси азотной и плавиковой кислот. Маркируется арсенид галлия следующим образом: АГЭТ 8,5-17 – арсенид галлия с электронной проводимостью, легированный теллуром, с концентрацией основных носителей заряда (электронов) $8,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. АГДЦ 3-19 – арсенид галлия с дырочной проводимостью, легированный цинком, с концентрацией носителей заряда $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. ЭАГЭО 2-16 – арсенид галлия монокристаллический для эпитаксиальных структур, с электронной проводимостью, легированный оловом с концентрацией носителей заряда $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

4. Фосфид галлия GaP – полупроводниковый материал с большой шириной запрещенной зоны 2,26 эВ (0°C). Монокристалличе-

ский GaP представляет собой пластины, предназначенные для полупроводниковых источников света. Маркировка: ФГЭТК-К/30 – фосфид галлия с электронной проводимостью, легированный теллуром и кислородом, цвет свечения материала красный, яркость 30 нит.

5. Арсенид индия InAs – полупроводниковый материал с небольшой запрещенной зоной 0,356 эВ (0°С), с высокой подвижностью носителей заряда. Маркировка: ИМЭО-1 – арсенид индия с электронной проводимостью, легированный оловом, с концентрацией носителей заряда $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

6. Антимонид индия InSb – полупроводниковый материал для фотоэлементов, ширина запрещенной зоны мала 0,18 эВ (0°С). Маркировка: ИСДЦ-5 – индий-сурьма с электронным типом проводимости легированный цинком с концентрацией носителей заряда $1 \cdot 10^{15} - 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

7. Антимонид галлия GaSb – полупроводниковый монокристаллический материал для туннельных диодов, ширина запрещенной зоны 0,79 эВ (0°С). Маркировка: ГСДГ-1 – галлий-сурьма с дырочной проводимостью, легированный германием с концентрацией основных носителей заряда $5 \cdot 10^{17} - 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

1.2.2. Рост полупроводниковых монокристаллических подложек

Наиболее распространенным способом роста материала для подложек является вытягивание кристаллов из расплава по методу Чохральского (Ge, Si и другие соединения полупроводников) в атмосфере H_2 , инертных газов или глубоком вакууме. При выращивании кристаллов из разлагающихся соединений (InAs, GaAs, InP, GaP, CdTe, PbTe и т.д.) расплав герметизируется слоем жидкого борного ангидрида.

Для выращивания монокристаллов также используют методы направленной и зонной кристаллизации с перемещением растущего кристалла в горизонтальном или вертикальном направлении с использованием индукционного или резистивного нагревания материала. Для роста монокристаллов с необходимой кристаллографической ориентацией используются предварительно ориентирован-

ные монокристаллические заготовки. Монокристаллы также получают способом зонной плавки. При выращивании монокристаллов ряда разлагающихся полупроводниковых материалов (CdS, ZnS, SiC, AlN и т.д.) применяют кристаллизацию из газовой фазы методом сублимации и химических транспортных реакций. Если при выращивании не удастся получить соединение стехиометрического состава, то кристаллы разрезают на пластины и подвергают дополнительному отжигу в парах недостающего компонента.

Метод сплавления состоит в нанесении на поверхность полупроводниковой пластины легирующего металла или сплава, подогреве его до температуры плавления, охлаждении, при котором происходит перенос атомов легирующей примеси в кристаллизующийся полупроводник. Таким образом, получают $p-n$ переходы на поверхности полупроводниковой подложки.

Основные процессы при сплавлении – это смачивание металлом поверхности полупроводника, растворение полупроводника в расплаве и его рекристаллизация. Процесс растворения тесно связан с диффузией. Перешедшие в расплав атомы полупроводника за счет диффузии стремятся распределиться в нем равномерно. Уходящие от поверхности сплавления атомы дают возможность раствориться новому слою полупроводника. Равновесие между расплавом и твердым полупроводником будет достигнуто, когда химический потенциал полупроводника в растворе станет равен его химическому потенциалу в твердом состоянии. Если концентрация раствора меньше равновесной, то будет происходить процесс рекристаллизации расплава, т.к. выделение полупроводника происходит как выращивание растворенной части твердой подложки.

Расчет необходимого содержания примеси требует знания количественной связи между ее концентрацией, свойствами полупроводника и свойствами примеси, коэффициента распределения между фазами, упругости паров и скорости растворения в широком интервале температур, растворимости в твердой фазе и т.д. При легировании необходимо равномерное распределение примеси в объеме кристалла или по толщине эпитаксиального слоя. При направленной кристаллизации из расплава равномерное распределение примеси по длине заготовки достигается поддержанием постоян-

ной ее концентрации в расплаве (за счет ее подпитки) либо задается изменением параметров процесса роста кристалла.

1.2.3. Требования, предъявляемые к полупроводниковым подложкам

1. Для приготовления идеальных эпитаксиальных монокристаллических пленок подложка должна представлять собой монокристалл и несоответствие параметров решеток пленки и подложки не должно превышать несколько процентов.

2. Гомогенность распределения легирующих примесей в подложке необходима для обеспечения однородности и воспроизводимости свойств и структуры приготавливаемых эпитаксиальных пленок, для обеспечения их серийного производства с минимальным разбросом электрофизических параметров.

3. Стойкость подложек к воздействию атмосферы и паров воды нужна для приготовления пленок с устойчивыми характеристиками и хорошей адгезией.

4. Устойчивость подложек к перегреву и термоударам необходима для напыления пленок на них при высоких температурах и для работы готовых пленочных изделий при низких и высоких температурах.

5. Высокая теплопроводность подложек необходима для уменьшения инерционности работы полупроводниковых изделий.

1.2.4. Контроль качества подложек и пленок с помощью зондовой и электронной микроскопии

Контроль качества изготовленных подложек и пленок производится рядом методов. Часть методов позволяет исследовать поверхность образца, его рельеф, топографию, шероховатость и т.д. К таким высокоточным методам относится: сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ), составные части которой – сканирующая туннельная микроскопия (СТМ), атомно-силовая микроскопия (АСМ), электростатическая силовая микроскопия (ЭСМ) и ряд других.

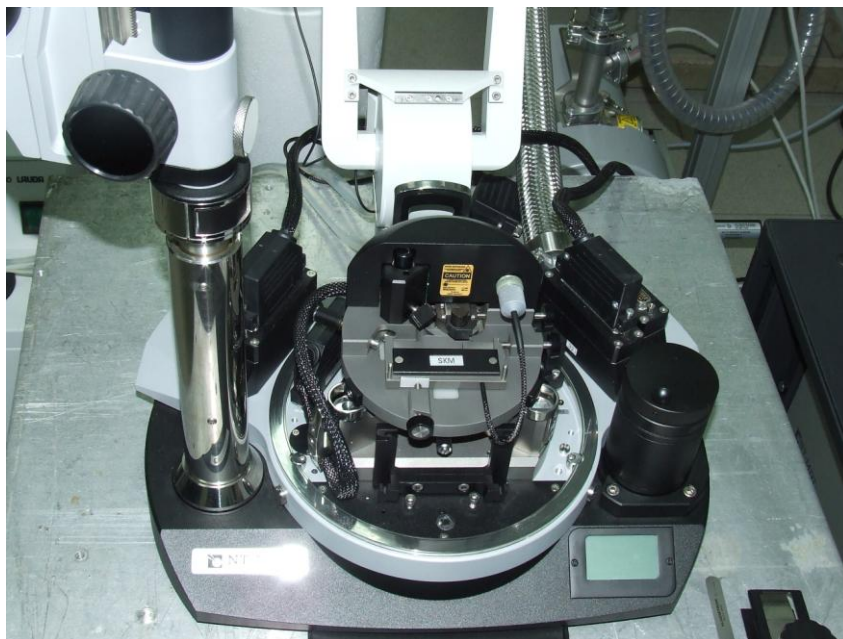


Рис. 1.1. Фотография зондовой нанолaborатории «Интегра»

В основе СТМ лежит регистрация туннельного тока между зондом (кантилевером) микроскопа и поверхностью образца при сканировании вдоль его поверхности. Система обратной связи позволяет регистрировать профиль поверхности постоянного туннельного тока, который совпадает с профилем реальной поверхности образца. В основе АСМ лежит регистрация сил, действующих между зондом и поверхностью образца. Система обратной связи позволяет регистрировать профиль поверхности постоянной силы, который совпадает с профилем геометрической поверхности образца. В основе метода ЭСМ лежит регистрация с высоким разрешением распределения электрического поля и зарядов по поверхности образца.

Зондовая нанолaborатория «Интегра» (рис. 1.1), СЗМ «NanoEducator» [5, 6], СТМ «Умка» позволяют проводить изучение поверхности образцов с помощью приведенных выше методик и ряда других. Для изучения и фотографирования поверхности об-

разцов с помощью электронных пучков используется растровый электронный микроскоп (РЭМ), а для исследования внутреннего строения образцов – просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ).

1.3. Модификация полупроводниковых подложек

1.3.1. Механическая обработка

Для того чтобы подложка была готова к нанесению пленок или эпитаксиальных слоев, она предварительно должна быть обработана, отшлифована и отполирована практически до получения атомно-гладкой поверхности.

Абразивы – материалы, предназначенные для механической обработки (шлифования, полирования) подложек. Свободный абразив – суспензия частиц абразивного материала в жидкости. Связанный абразив – абразив в твердом состоянии. Использование свободного абразива дает возможность более равномерного распределения абразивных зерен по всей обрабатываемой поверхности исходного образца и предотвращения перегрева образца. Зерна связанного абразива должны обладать твердостью, абразивной способностью, механической и химической стойкостью. Абразивная способность – возможность абразива обрабатывать другие материалы, определяемая количеством удаленного материала с обрабатываемой поверхности в единицу времени (алмаз – 1, карбид бора – 0,6, карбид кремния – 0,5). В качестве абразивов часто используют алмаз, карбид кремния, карбид бора, электрокорунд, оксид хрома, аэросил (SiO_2).

Резка материала. Первоначально режут монокристаллический слиток на пластины, которые затем разрезают на подложки с помощью алмазного диска или металлическими полотнами с абразивом. Также пластины можно резать лазером.

Шлифовка подложек – их обработка на твердых дисках-шлифовальщиках абразивными микропорошками. Предварительная шлифовка позволяет выровнять плоскости подложек и удалить

выступающие части. Окончательная шлифовка позволяет заметно улучшить качество поверхности подложек.

Полировка подложек – проводится на мелких полировальниках (жесткий диск, обтянутый замшей, фетром и т.д.), на которые нанесены микропорошки абразива (размер зерна менее 3 мкм). При тонкой полировке обычно используют оксид хрома (размер частиц менее 0,3 мкм), SiO_2 или ZrO_2 (размер частиц менее 0,1 мкм).

Контроль качества механической обработки производят по трем основным критериям годности: 1) геометрические размеры и формы подложек (толщина, стрела прогиба, клиновидность, плоскостность); 2) чистота обработки поверхности подложки (шероховатость, наличие сколов, рисок, впадин, выступов); 3) глубина механически нарушенного слоя. Этот контроль проводится с помощью профилометра или микроскопа (в том числе и СЗМ).

Структура механически нарушенного слоя имеет сложное строение и может быть разделена по толщине на три зоны. Первая зона – нарушенный рельефный слой, состоящий из хаотически расположенных выступов и впадин. Вторая зона характеризуется наличием выколотых пор и трещин, идущих от поверхности подложки в ее глубину. В третьей зоне нет механических повреждений, но материал в ней упруго деформирован (напряженный слой). Толщина поврежденного слоя $F = ks$ (s – размер зерна абразива, $k \approx 1,7$). После процесса полировки чистота поверхности высока, отклонение прогиба и толщины $\pm 0,01$ мкм, на подложке не должно быть сколов и царапин.

1.3.2. Технохимическая обработка и подготовка подложек

Цели технохимической обработки подложек:

1. Получение чистой поверхности полупроводниковой подложки (необходимо для напыления совершенных пленок).
2. Удаление с поверхности подложки механически нарушенного слоя (необходимо для получения атомарно совершенной поверхности слоя).
3. Снятие с поверхности подложки слоя определенной толщины (необходимо для получения подложек заданной толщины).

4. Локальное удаление материала с определенных участков поверхности исходной подложки (необходимо для создания полупроводникового изделия).

5. Модификация поверхности подложки нужно для достижения необходимых электрофизических параметров.

6. Выявление структурных дефектов кристаллической решетки подложки (выявляется селективным химическим травлением).

7. Получение мезоструктур.

8. Осаждение покрытий из металлов позволяет создавать на поверхности подложки проводящие дорожки, омические контакты, элементы электрических схем, термометры.

Подготовка подложек к нанесению пленок заключается в удалении с них загрязнений. Загрязнения подложек могут быть: физически адсорбированными (пыль, волокна, абразив, кислоты, смолы, масла, парафины и воск), химически адсорбированными (оксиды и сульфиды) и электроосажденными в порах подложки (металлы и труднорастворимые оксиды). Механическая грязь удаляется промывкой с ультразвуком и гидродинамической обработкой; органическая грязь – обработкой в кипящих растворителях; химическая грязь – травлением в щелочах и кислотах; соляная и щелочная грязь – ионным обменом и промывкой в особо чистой деионизированной воде.

Отмывка подложек производится в два этапа: обезжиривание подложек в органических растворителях и промывка в особо чистой воде. На первом этапе отмывки используется толуол, четыреххлористый углерод, фреоны, ацетон, спирты и их смеси; фреон – хлористый метилен, фреон – ацетон. Для повышения скорости растворения загрязнений повышают температуру. Отмывка проводится в течение определенного времени и затем проводится смена раствора. Также используются ультразвуковые волны и пары кипящих растворителей. На втором этапе, удаление растворителя проводится в деионизированной воде с подогревом и ультразвуком. Отмывку проводят до тех пор, пока сопротивления воды на выходе и на входе не сравняются ($R = 1 - 20 \text{ МОм} \cdot \text{см}$).

Химическая обработка подложек состоит в растворении их поверхностного слоя под действием кислотных или щелочных растворителей. Избыток растворителя и фиксация его температуры

позволяют проводить процесс химической обработки с постоянной скоростью и таким образом рассчитать толщину удаленного слоя. Следует учитывать, что скорость травления механически нарушенного слоя гораздо выше.

Отметим некоторые материалы подложек и растворители для них. Германий растворяют перекисью водорода при 70-80 °С либо смесью кислот $\text{HNO}_3 + \text{HF}$.

Кремний растворяют смесью кислот $\text{HNO}_3 + \text{HF}$. За счет разницы концентрации растворителя у выступов и впадин происходит более быстрое растворение выступов и сглаживание поверхности. Также растворителями кремния являются растворы KOH или NaOH (10-20%) в воде при 90 – 100 °С. Для анизотропного травления V-образных лунок при изготовлении квантовых нитей используется смесь гидразина, пропилового спирта и воды.

Карбид кремния растворяют расплав KOH (NaOH) при 900°С, расплав K_2CO_3 при 1000 °С.

Химико-динамическая обработка подложек (т.е. перемешивание растворителя или вращения емкости с раствором и подложками) повышает однородность травления.

Электрохимическая обработка подложек включает в себя два процесса: электрохимическое анодное растворение и анодно-механическое травление полупроводниковых материалов. В первом случае на подложку – анод (окислитель) подают положительный потенциал при ее погружении в электролит, а на катод (восстановитель) – отрицательный. Например: анод – Si , электролит $\text{HF} + \text{бифторид аммония}$ или. Воздействие токов 20 – 70 mA/cm^2 приводит к растворению части поверхности кремния. Во втором случае совмещают механическую полировку и анодное травление, на полировальный круг подают (-), а на подложку (+).

Парогазовую обработку подложек проводят после механической и химической обработки. Парогазовая обработка проходит в смеси $\text{HCl} + \text{H}_2$ при 1200 °С: $\text{Si} + \text{HCl} \leftrightarrow \text{SiCl}_2\uparrow + \text{H}_2\uparrow$. Также проводится обработка в смесях $\text{Cl}_2 + \text{H}_2$, $\text{J}_2 + \text{H}_2$ при 1100 °С, например, $\text{Si} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{SiCl}_2\uparrow$. Обработка в смеси $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ при 1250 °С: $\text{Si} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SiO}\uparrow + \text{H}_2\uparrow$.

Ионно-плазменная обработка подложек – травление подложек в среде инертного газа в ионных, магнетронных, плазменных уста-

новках, когда подложку размещают на месте мишени. Высокочастотные установки используют для травления диэлектрических подложек.

Плазмохимическая обработка подложек проводится так же, как и ионно-плазменное травление, только с добавлением активных газов (реактивное травление). Поэтому не только плазма действует на подложку, но и проходят химические реакции с ней. В плазмохимических реакторах можно *in situ* проводить очистку поверхности, травление подложки и осаждение пленки.

1.4. Защитные, изолирующие и другие дополнительные покрытия

1.4.1. Диэлектрические пленки

Защитные и изолирующие покрытия наносятся на пленки полупроводников, на целые изделия из них, иногда на подложки. Требования к защитным пленкам обусловлены тем, что они должны защищать пленку или подложку от внешних воздействий, давать возможность осуществлять локальную диффузию донорной и акцепторной примеси, а также формировать изолированные друг от друга активные и пассивные элементы микросхем. В первую очередь эти пленки должны защищать от отравляющих примесей, химических реагентов, влаги. Отравляющая примесь – примесь, приводящая к ухудшению свойств полупроводниковых пленок. При этом происходит уменьшение количества носителей, деградация СВЧ-характеристик, ухудшение проводимости и т.д.

Требования к покрытиям: химическая стойкость и стабильность во времени, однородность, отсутствие дефектов, стойкость к электрическому пробое и механическая прочность. Лучше всего таким требованиям отвечают диоксид и нитрид кремния, а также кварц, оксид и нитрид алюминия, нитрид бора и т.д. Получают защитные пленки различными методами.

Окисление кремния в парах воды (особой чистоты удельное сопротивление $10 - 20 \text{ МОм} \cdot \text{см}$) проводится при $600 - 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении паров $2,5 \cdot 10^5 - 4 \cdot 10^7 \text{ Па}$. Большое влияние на скорость

роста оксидной пленки оказывают ориентация подложки, тип электропроводности и концентрация примеси исходной подложки. Высокая концентрация примесей в подложке влияет либо на скорость реакции окисления на границе раздела кремний – оксид, либо на коэффициент диффузии окислителей. Легирование образца фосфором и бором ускоряет окисление кремния.

Окисление кремния в сухом кислороде происходит медленнее, чем в парах воды, а во влажном кислороде применяется такая же методика, как и в парах воды. Оксидная пленка может достичь толщины 1 – 1,5 мкм.

Пиролитическое осаждение оксидных пленок кремния осуществляется путем разложения различных кремнийорганических соединений. Этот способ дает возможность: осаждавать оксидные пленки кремния на подложку практически из любого материала, позволяет свести к минимуму перераспределение примесей, которое имело место в исходной подложке, осуществлять процесс приготовления пленок при более низких температурах.

Окисление силана кислородом: $\text{SiH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}\uparrow$ при 150 – 300 °С, скорость осаждения 10 – 50 нм/мин. Получаемые пленки SiO_2 равномерны по толщине по всей поверхности подложки, обладают достаточной сплошностью, стабильностью химического состава, хорошей маскирующей способностью.

Анодное окисление поверхности исходной подложки кремния осуществляется при воздействии на нее электролита и электрического тока. Такое анодирование проводится в электролитах на основе азотной, борной или фосфорной кислот с добавками нитрата натрия, нитрата калия, бихромата алюминия.

Реактивное катодное распыление кремния реализовывается при давлении 0,4 Па в среде $\text{Ag} + \text{O}_2$ и напряжении между катодом и анодом 1500 – 2000 В. Осаждаются при этом пленки оксида кремния.

Химическое осаждение пленок нитрида кремния осуществляется несколькими способами. Нитрирование подложки кремния проходит в потоке азота 300 см³/мин $3\text{Si} + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$ при температурах 1100 – 1300 °С. Реакция азотирования силана аммиаком $3\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{H}_2$ при 700 – 1100 °С проводится в пото-

ке H_2 или Ar (плюс 1% SiH_4 и 3% NH_3), скорость роста пленки равна 100 нм/мин.

Реактивное катодное осаждение пленок нитрида кремния реализуется с помощью распыления кремниевой мишени при напряжении 1 – 3 кВ, давлении $\text{Ar} + \text{N}_2$ 1,3 – 13 Па, скорости осаждения 10 нм/мин.

Также используется защита пленками в виде оксидов металлов. Исходный материал берут в виде порошков (Al_2O_3 , BeO , ZrO_2). В качестве несущего агента могут быть использованы HCl , HBr , Cl_2 . Осаждение защитных пленок осуществляют в химических реакторах. При температурах 800 – 1200 °С у источника испаряется порошок $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \leftrightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, а у подложки при температурах 400 – 500 °С реакция протекает в обратном направлении и на подложке высаживается пленка Al_2O_3 . Источник – тигель с материалом. Химический реактор – кварцевая труба, в которую помещают подложки и реагент.

1.4.2. Пленки кремнийорганических соединений, полимеров и стекол

Защитные и изолирующие пленки на основе кремнийорганических соединений и полимеров в виде лаков и компаундов наносят на поверхность подложки и высушивают. Для этих целей используют лаки МК-4У, КО-938В, ПЭ-518, эмали РПЭ-401, компаунды МБК-1 и МБК-3. Сопротивление кремнийорганических материалов $10^{12} - 10^{14}$ Ом · см. Эти покрытия плотно сцепляются с поверхностью подложки и предотвращают доступ атмосферы. Иногда наносят кремнийорганический вазелин с добавкой мелкодисперсного наполнителя: КВ-3/10Э. Затем его сушат в вакууме и он затвердевает.

Стекла в виде суспензии микропорошков и растворителей наносят на поверхность подложки или пленки. Затем их отжигают до образования тонкого защитного слоя. Боросиликатные стекла отличаются низкой электропроводностью, малыми диэлектрическими потерями, высокой термической и влагостойкостью.

Алюмосиликатные стекла нашли широкое применение для защиты кремниевых подложек. Эти стекла иногда наносят на под-

ложку из паровой фазы сложных соединений типа $\text{Al}(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})\text{Si}(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})$, где $n = 1, 2, 3, 4$.

Свинцово-силикатные стекла наносят в виде суспензий или порошков оксида свинца с последующим отжигом при $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Халькогенидные стекла имеют в основе соединения As-S-Tl, As-Se-Tl с добавками Ge или I. Стекло As-Se-Tl-Ge обладает высоким сопротивлением и его наносят при $250 - 300\text{ }^\circ\text{C}$. Многокомпонентные стекла (с добавками V_2O_5 , TiO_2 , Al_2O_3 и т.д.) отличаются низкой проницаемостью агрессивных сред и малым коэффициентом диффузии в них щелочных ионов.

1.4.3. Дополнительные покрытия пленок

1. Маскирующие пленки – пленки, образующие маски на поверхности изделия для предохранения (маскирования) части поверхности этого изделия от нежелательного воздействия (диффузии, травления). Например, пленки Si_3N_4 толщиной более $0,01\text{ }\mu\text{m}$.

2. Пассивирующие пленки – предохраняют поверхность полупроводниковых подложек от химической и электрической коррозии, окисления, нитрирования, сульфатизации, гидратизации и т.д. Например, ФСС – фосфорно-силикатные стекла препятствуют диффузии щелочных металлов (Na, K) в изделие и их наносят при $1000 - 1100\text{ }^\circ\text{C}$. При этом сглаживается рельеф поверхности подложки.

3. Буферный слой – эпитаксиальная пленка, выращенная на стандартной подложке, имеющая совершенную кристаллическую структуру и гладкость поверхности, мало отличающуюся от базовой подложки, но с другим типом решетки. Буферные слои с переменным параметром решетки и со ступенчатым либо линейным нарастающим содержанием каких-либо компонентов слоя получают с помощью МЛЭ или другими методами. Буферный слой с подложкой иногда называют искусственной подложкой, т.к. фактически буферный слой выступает в качестве подложечного слоя, на который осаждают пленку. Буферный слой служит для наращивания на нем нужных эпитаксиальных слоев. Напряженные и полностью релаксированные буферные слои необходимы для полной модификации зонной структуры выращенной на ней пленки полупро-

водника, для получения в ней новых электрических и оптических параметров. Полностью релаксированные буферные слои потребны для создания искусственных подложек. Они получают подбором буферных слоев, подложек и примесей.

1.5. Молекулярно-лучевая эпитаксия

1.5.1. Описание метода МЛЭ

Молекулярно-лучевая (пучковая) эпитаксия (МЛЭ) – процесс эпитаксиального роста, состоящий в осаждении атомных или молекулярных потоков от одного или нескольких источников на кристаллическую подложку в условиях высокого вакуума.

Применение МЛЭ позволяет осаждавать монокристаллические эпитаксиальные пленки с необходимой топографией поверхности. Использование заслонок и устройств по контролю роста пленок позволяет с высокой точностью следить за толщиной, составом и уровнем концентрации примесей в растущих пленках. Различают два типа молекулярно-лучевой эпитаксии [7]: МЛЭ, основанная на использовании конденсированных источников, с резистивным или электронно-лучевым нагревом тигля; МЛЭ, основанная на использовании газофазных источников. Разложение газа на составные компоненты может происходить как внутри тигля, так и непосредственно на поверхности нагретой подложки. Для осаждения эпитаксиальных пленок в МЛЭ используется контролируемое испарение из источников материала в условиях сверхвысокого вакуума. Благодаря таким преимуществам, как малая контролируемая скорость распыления материала и низкая температура эпитаксиального роста, а также применение аналитических методов контроля МЛЭ позволяет управлять процессом получения гетероструктур и сверхрешеток на атомарном уровне.

1.5.2. Установки МЛЭ

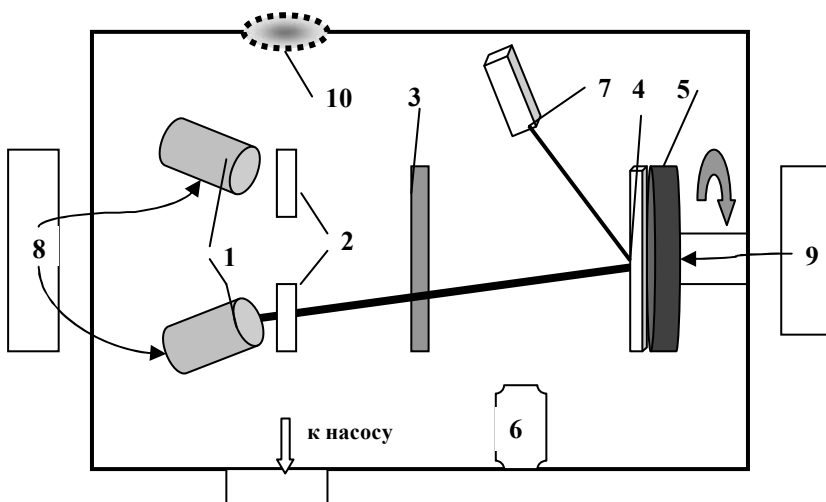


Рис. 1.2. Упрощенная схема установки МЛЭ: 1 – эффузионные ячейки; 2 – заслонки для каждой ячейки; 3 – общая заслонка; 4 – подложки; 5 – вращающийся держатель подложек; 6 – масс-спектрометр; 7 – электронная пушка электронов высокой и средней энергии; 8 – блоки питания нагревателей эффузионных ячеек; 9 – блок питания нагревателя подложек; 10 – смотровое окно

Основные конструктивные части МЛЭ представлены на рис. 1.2. В сверхвысоковакуумной установке находятся: эффузионные ячейки; заслонки на каждую ячейку и общая заслонка, позволяющие контролировать процесс осаждения пленки; вращающийся держатель подложек для однородного осаждения пленок; загрузочно-шлюзовая камера для смены образцов; смотровое окно для наблюдения за напылением; блок питания нагревателя подложки и блоки питания нагревателей эффузионных ячеек, используемые для их нагрева; электронная пушка дифрактометра электронов высоких и средних энергий установлена с целью получения информации о поверхности пленки; криогенная панель для более эффективной откачки; вакуумметры; контролер газовых потоков для газовых источников и масс-спектрометр, анализирующий атомные пучки и остаточную атмосферу.

Эффузионная ячейка (ячейка Кнудсена) – изотермическая камера, в которой размещается испаряемый материал, с малым отверстием, через которое происходит эффузия атомов и молекул. Диаметр отверстия должен составлять одну десятую или меньше от величины средней длины свободного пробега молекул газа при равновесном давлении газа, кроме того толщина стенки отверстия должна быть пренебрежимо малой с тем, чтобы частицы газа, покидающие ячейку, не рассеивались, не адсорбировались и не десорбировались на стенке отверстия.

Картина испарения из эффузионной ячейки описывается частично косинусоидальным распределением, но с ярко выраженным максимумом в центре. Это распределение сильно подвержено влиянию геометрии отверстия, однако определенную роль играют такие факторы, как вид молекул, температура ячейки и плотность пара. Для того чтобы атомы достигли подложки необходимо чтобы длина их пробега заметно превышала расстояние ячейка – подложка, в этом случае атомы будут распространяться в виде пучка. Другое требование к вакуумной установке – обеспечение необходимой чистоты получаемых слоев, т.е. установка должна быть сверхвысоковакуумной и давление остаточных паров должно быть менее 10^{-7} Торр. Строение ячейки: тигель из пиролитического нитрида бора для испаряемого вещества; полости и емкости для водяного охлаждения; нагреватель из танталовой ленты, подсоединенной к блоку питания; термopара для точного контроля температуры; танталовые тепловые экраны; монтажный фланец с высоковакуумным уплотнителем.

Электронно-лучевые испарители для МЛЭ (до 10 кВ) используются для распыления тугоплавких материалов с высокими скоростями распыления. Простые эффузионные ячейки неприменимы для этого из-за возможности фонового легирования сильно нагретыми конструкционными материалами. Испарение Si и Ge проводят с помощью электронной пушки. При разогреве шихты Si электронным пучком реализуется режим автотигля – на поверхности Si расплавляется только небольшая область, из которой идет испарение, а весь остальной объем Si служит в качестве тигля.

Легирование также производится из эффузионных ячеек, в которые загружаются легирующие компоненты. Использование эф-

фузионных ячеек и заслонок на каждую ячейку позволяет легко выбирать необходимую легирующую примесь и управлять профилем легирования. Технология МЛЭ позволяет получать резкие профили легирования. Для изготовления изделий часто сочетают МЛЭ легирование, ионную имплантацию для достижения высокой концентрации легирующей примеси и постимплантационный отжиг. Для легирования GaAs используют Вi и Si с низкими коэффициентами диффузии, поэтому они идеально подходят для создания резких, почти атомно-гладких легированных переходов в квантовых ямах и гетероструктурах.

Модуль загрузки – выгрузки предназначен для загрузки, выгрузки и транспортирования подложек в установку, а также для их предварительной очистки. В нем установлены манипуляторы.

Дифрактометр быстрых электронов (ДБЭ) предназначен для контроля особенностей кристаллической структуры приповерхностных слоев. Для этого используют скользящее падение пучка ($2 - 3^\circ$ к плоскости подложки) электронов с энергией 10 – 100 кэВ. Исследуется верхний слой пленки в несколько десятков, иногда сотен ангстрем.

1.6. Жидкофазная, газофазная и иные типы эпитаксии

1.6.1. Синтез пленок методом ЖФЭ

Метод жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) заключается в наращивании эпитаксиального монокристаллического слоя полупроводника из расплава или раствора-расплава, насыщенного полупроводниковым материалом. На рис. 1.3 изображен раствор-расплав. С левой стороны в него погружен держатель с подложкой, а с правой – вращающийся держатель с подложкой для получения более эффективного и однородного покрытия на подложке. Полупроводник кристаллизуется на поверхности подложки, погруженной в расплав, при его охлаждении. В большинстве случаев при кристаллизации из жидкой фазы в качестве растворителя используют какой-либо металл, обладающий неограниченной растворимостью с полупроводником в жидком состоянии и образующий эвтектику, на-

пример Pb-Si или Au-Si. В случае ЖФЭ в качестве растворителя применяют легкоплавкий компонент соединения, например Ga для GaAs и GaP. Это позволяет снизить температуру кристаллизации и уменьшить переход температуры на границе подложка-расплав, что повышает чистоту растущего слоя. В данном методе обычно подложку погружают в расплав, затем вынимают, расплав стекает, и ее сушат в центрифуге. Состав расплава подбирают таким образом, чтобы до контакта с подложкой он был равновесный или близким к равновесию.

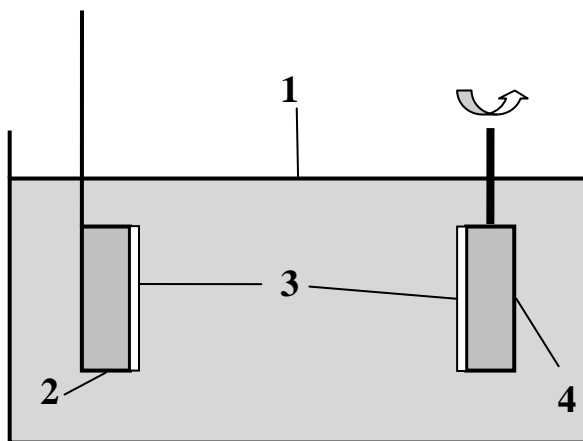


Рис. 1.3. Жидкофазная эпитаксия: 1 – раствор-расплав; 2– держатель подложки; 3 – подложка; 4 – держатель подложки с вращением

В последнем случае при контакте с подложкой происходит их частичное растворение, благодаря чему удаляются поверхностные нарушения и при последующем охлаждении печи эпитаксиальная рекристаллизация происходит на более совершенной поверхности подложки.

Толщину эпитаксиального слоя задают изменением температурного диапазона охлаждения расплава и скоростью охлаждения. Рост соединения происходит при медленном охлаждении. Остатки

расплава, прилипшие к поверхности пленки, удаляются обтиркой и травлением.

Процесс ЖФЭ может регулироваться посредством изменения величины электрического тока, пропускаемого через подложку (катод) и источник (анод), погруженные в раствор-расплав (электролит). При включении тока параметры электролита и скорость роста пленки принимают стационарные, зависящие от плотности тока, значения.

Перекомпенсация (изменение типа проводимости) в растворе проводится следующим образом: после наращивания n -слоя в расплав добавляют акцепторную примесь, чтобы перекомпенсировать содержание донорной примеси. Такой способ позволяет вести непрерывный рост на n -слое p -слоя и наоборот.

Легирование из паровой фазы осуществляется введением в реактор паров цинка или сернистого водорода, которые диффундируют в расплаве, захватываются растущим соединением. Таким способом выращивают p - n переходы *in situ*. Для легирования используют добавки PCl_3 , AsCl_3 , SbCl_3 . Концентрация P и Sb в выращиваемых слоях пропорциональна их концентрации в смеси и не зависит от скорости роста пленки. С помощью ЖФЭ можно получать многослойные эпитаксиальные структуры и пленки определенных конфигураций.

1.6.2. Получение пленок способом ГФЭ

При получении пленки методом газофазной эпитаксии (ГФЭ) атомы полупроводника переносятся в составе химического соединения, которое диссоциирует на подложке, освобождая атомы полупроводника или его молекулы. Для получения эпитаксиальных слоев в серийном производстве наиболее широко применяются химические методы. Химические реакции, приводящие к освобождению атомов полупроводника, можно объединить в четыре группы:

1. Реакции диспропорционирования: $2\text{ПГ}_2 \leftrightarrow \text{ПГ}_4 + \text{П}$, где П – полупроводник; Г – атом галоида (Cl , F , I);
2. Реакции восстановления: $\text{ПГ}_4 + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{П} + 4\text{HG}$ или $\text{ПHG}_3 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{П} + 3\text{HG}$, H – водород;

3. Пиролиз (термораспад) – разложение соединений при нагреве:
 $\text{ПН}_4 \leftrightarrow \text{П} + 2\text{H}_2$;
4. Транспортные химические реакции (реакции переноса, идущие в две стадии):
 $\text{П} + 2\text{НГ} \leftrightarrow \text{ПГ}_2 + \text{H}_2$ (перенос), $\text{ПГ}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{П} + 2\text{НГ}$ (осаждение).

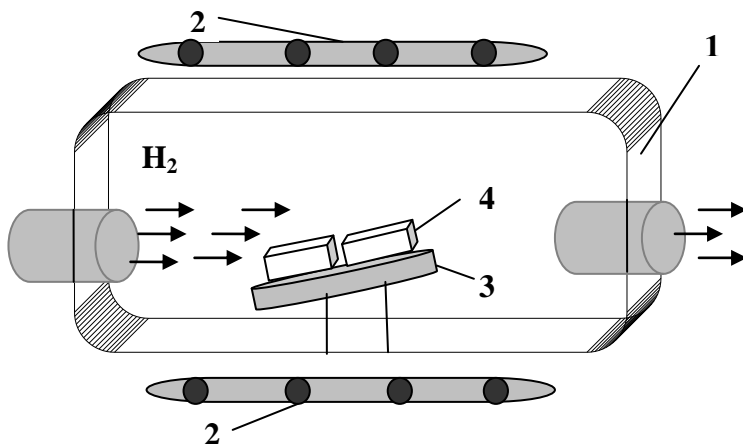


Рис. 1.4. Газофазная эпитаксия в потоке H_2 : 1 – горизонтальный химический реактор; 2 – нагреватель камеры; 3 – держатель подложек; 4 – подложки

Монокристаллические слои Ge или Si осаждаются на нагретых подложках при пропускании над ними потока H_2 с летучими соединениями SiCl_4 или GeH_4 и легирующих примесей. Типичный процесс эпитаксиального наращивания состоит из следующих операций (рис.1.4): загрузка пластин в химический реактор, продувка реактора инертным газом и H_2 , нагрев пластин и подача реагентов для предварительного газового травления с целью очистки пластин, прекращение травления и установка температуры, необходимой для наращивания пленок, подача реагентов для осаждения и легирования эпитаксиальных слоев, прекращение подачи реагентов и кратковременная продувка H_2 , выключение нагрева, продувка H_2 и инертным газом, разгрузка реактора.

Широкое распространение получил хлоридный метод эпитаксии кремния: $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{Si} + 4\text{HCl}$, который осуществляется при $1050 - 1300^\circ\text{C}$ в потоке $\text{H}_2 + \text{SiCl}_4$ 1%.

Гидридный метод эпитаксии кремния осуществляется в виде реакции: $\text{SiH}_4 \leftrightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$ при 1200°C . В результате такого нагрева происходит заметная диффузия примесей из сильнолегированной подложки в слаболегированный растущий эпитаксиальный слой. Такое явление называется автолегирование. Кремний осаждается на подложке при продувании смеси $4 - 5\% \text{SiH}_4 + 95 - 96\% \text{He}$, Ar или H_2 . Скорость потока газа $30 - 50$ см/с, скорость роста пленки $0,2 - 2$ мкм/мин. Легирование осуществляется из летучих соединений, например: $2\text{SbH}_3 \leftrightarrow 2\text{Sb} + 3\text{H}_2$. Гидридный метод состоит из пиролиза моносилана, поэтому его иногда называют силановым методом.

Гетероэпитаксия кремния на сапфире и шпинели ($\text{MgO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$). Успешное выращивание эпитаксиальных слоев кремния на сапфире при несоответствии их решеток объясняется тем, что атомы кремния в плоскости срастания занимают места, которые соответствовали бы атомам при продолжении решетки Al_2O_3 . Аналогично для шпинели считается, что атомы кремния продолжают подрешетку магния. При гетероэпитаксиальном наращивании кремния на Al_2O_3 используют следующие ориентационные соотношения: $\text{Si} (100) \parallel \text{Al}_2\text{O}_3 (1012)$; $\text{Si} (111) \parallel \text{Al}_2\text{O}_3 (0001)$ или $\text{Si} (111) \parallel \text{Al}_2\text{O}_3 (1010)$. Выращивание эпитаксиальных слоев хлоридным или гидридным методами производят при $1100 - 1200^\circ\text{C}$. Последовательность приготовления эпитаксиальных слоев следующая: поверхность сапфировых подложек подвергают шлифовке, полировке и ультразвуковой очистке. В реактор сапфировую подложку помещают на алундовый держатель, прогреваемый высокочастотным индуктором. При $1200 - 1500^\circ\text{C}$ производят газовое травление и полировку подложек HCl , в процессе которых удаляют загрязнения. Затем подложку очищают в потоке H_2 при $1200 - 1300^\circ\text{C}$ $10 - 12$ минут (скорость травления 3 нм/мин). Для удаления наружного слоя стравливают порядка 3 мкм Al_2O_3 . Гидридным методом наращивают эпитаксиальный слой кремния ($\text{SiH}_4 \leftrightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$) из моносилана при $1000 - 1100^\circ\text{C}$ до толщины $0,5 - 2$ мкм (скорость осаждения $0,3$ мкм/мин).

Эпитаксия германия осуществляется с помощью пиролиза моногермана $\text{GeH}_4 \leftrightarrow \text{Ge} + 2\text{H}_2$ в атмосфере водорода при 700°C (GeH_4 порядка 0,1-0,2%). Иногда используют реакцию диспропорционирования в ампуле или закрытой трубе, где находится тетраидрид германия GeI_4 , температура в зоне источника $550 - 700^\circ\text{C}$, GeI_4 реагирует с Ge превращаясь в диинид: $\text{GeI}_4 + \text{Ge} \leftrightarrow 2\text{GeI}_2$. Затем он поступает к германиевым подложкам, нагретым до $300 - 400^\circ\text{C}$, и высаживается германий: $2\text{GeI}_2 \leftrightarrow \text{GeI}_4 + \text{Ge}\downarrow$.

Все эти реакции обратимые. Направление протекания реакции и скорость осаждения зависят от концентрации исходных веществ и режима процесса. Для эпитаксии из газовой фазы используются вертикальные и горизонтальные химические реакторы.

Горизонтальные химические реакторы (см. рис. 1.4) обладают более простой конструкцией. Поток газа идет параллельно держателю подложек, и постепенно реагирует с ними (иногда их ставят под углом). В вертикальных реакторах обеспечивается поступление газа к вертикально установленным подложкам или сверху, или с нескольких источников сбоку. Поэтому обеспечиваются наилучшие условия для нагрева и потока газовой смеси. Вращение держателя подложки способствует выравниванию тепловых и газодинамических полей.

1.6.3. Твердофазная и лазерная вакуумная эпитаксия

Первоначально остановимся на способе эпитаксиального роста из твердой фазы (ЭТФ) – методе получения эпитаксиальных слоев на монокристаллических подложках за счет реакций, протекающих в твердом состоянии.

Процессы ЭТФ можно разделить на два типа. Первый тип – процессы, для которых требуется среда переноса, например слой металла или поликристаллического соединения. На рис. 1.5 показано, что тонкий слой Al (1000 \AA) нанесен на монокристаллическую подложку из Ge . При нагревании этой структуры полупроводник растворяется в металле до тех пор, пока не достигнет предела растворимости. Если эту структуру медленно охлаждать, то растворенный полупроводник выделится на подложке в виде растущего эпитаксиального слоя $p\text{-Ge}$, легированного атомами Al .

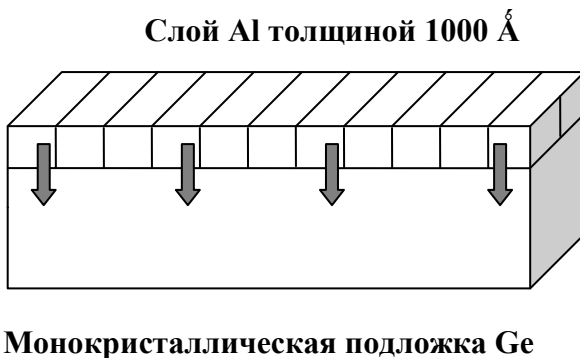


Рис. 1.5. Процесс ЭТФ первого типа с использованием среды переноса

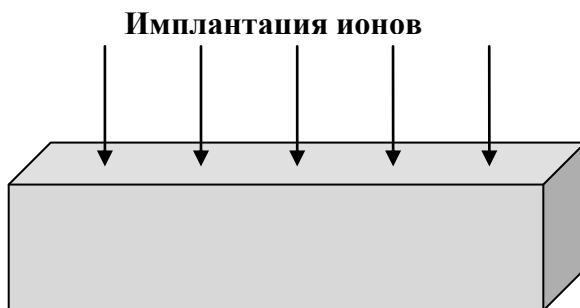


Рис.1.6. Процесс ЭТФ второго типа без использования среды переноса

Второй тип – процессы ЭТФ, для которых не нужна среда переноса, например, рекристаллизация аморфных полупроводниковых слоев, полученных ионной имплантацией (рис. 1.6). Процессы первого типа, как правило, – процессы выделения кристаллов из твердого раствора. Во втором случае получают слой аморфного полупроводника путем напыления материала или имплантацией ионов.

Затем его подвергают термообработке, что приводит к эпитаксиальной рекристаллизации слоя.

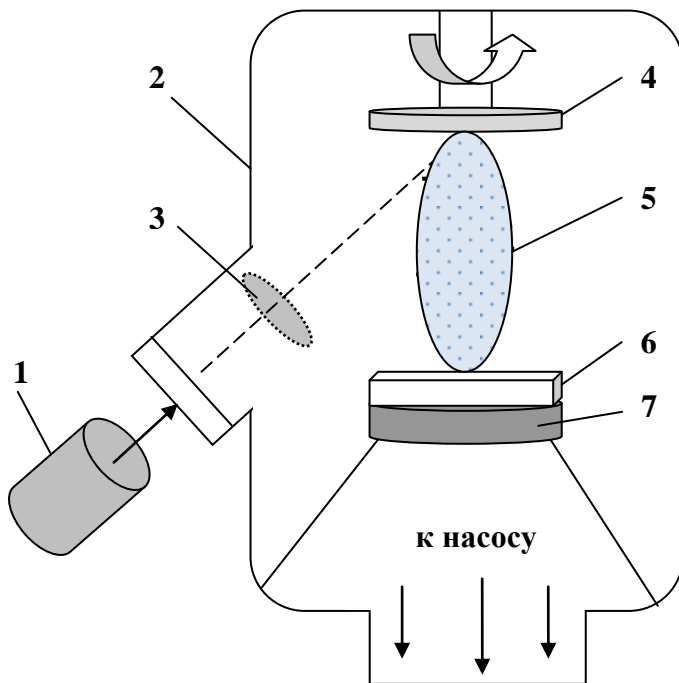


Рис. 1.7. Установка для ЛВЭ: 1 – лазер; 2 – вакуумная камера; 3 – фокусирующая линза; 4 – вращающаяся мишень; 5 – плазменный факел, возникающий в результате испарения мишени; 6 – подложки; 7 – держатель подложек

Лазерная вакуумная эпитаксия (ЛВЭ) [8] используется для получения высококачественных лазерных конденсатов n -GaAs и n -InSb на подложке p -Si (рис. 1.7).

Для этого плотность потока лазерного излучения на мишени в среде рабочего газа должна быть $3 \cdot 10^8 - 3 \cdot 10^9$ Вт/см². Уменьшение плотности потока лазерного излучения приводит к резкому отклонению от стехиометрии, увеличение свыше этого влечет за собой существенный рост дефектности получаемых пленок и дегра-

дацию их электрофизических свойств. Первой особенностью ЛВЭ является то, что плазменный факел очищает и протравливает поверхность подложки при осаждении пленки. Вторая особенность состоит в том, что осаждаемая пленка находится в жидкой фазе и основным механизмом формирования твердой фазы – взрывная кристаллизация из переохлажденной фазы. Таким образом, создаются условия для эпитаксиального наращивания пленки на подложке. Так получали гетероструктуры GaAs/Si и InSb/Si.

1.7. Получение гетероструктур

1.7.1. Гетеропереходы и гомопереходы

Гетероструктура – полупроводниковая система с несколькими гетеропереходами [9]. Гетеропереход – контакт двух различных по химическому составу полупроводников (иногда называется гетеропарой). Гетеропереход образуется между двумя монокристаллическими полупроводниками, иногда между аморфными или поликристаллическими материалами. Граница гетероперехода – гетерограница (переходной слой) на ней изменяются свойства материалов: меняется структура энергетических зон, ширина запрещенной зоны, эффективная масса носителей заряда, их подвижность и т.д.

Гетеропереходы бывают резкие (ширина перехода в несколько монослоев) и плавные (ширина перехода десятки слоев и более).

Для идеальных резких гетеропереходов – гетеропереходы I типа состоят из полупроводников, у которых на зонной диаграмме разрывы в зоне проводимости и валентной зоне имеют противоположные знаки (запрещенная зона широкозонного полупроводника перекрывает запрещенную зону узкозонного полупроводника). Гетеропереходы II типа состоят из полупроводников, у которых на зонной диаграмме разрывы в зоне проводимости и валентной зоне имеют один и тот же знак (запрещенная зона широкозонного полупроводника частично перекрывает запрещенную зону узкозонного полупроводника). В этом случае образуется ступенчатый гетеропереход II типа, а если запрещенные зоны вообще не перекрываются – то тогда образуется разьединенный гетеропереход II типа. Реаль-

ные гетеропереходы не являются резкими и наблюдаются плавные переходы в зонах проводимости и валентной зоне.

Гетеропереход называется изотипным, если образован полупроводниками с одним типом проводимости; а если образован полупроводниками с разным типом проводимости – анизотипным.

Гомопереход – контакт двух областей с разными типами проводимости или концентрациями легирующих примесей в одном и том же полупроводнике. Различают $p-n$ переходы, в которых первый полупроводник легирован акцепторной примесью, а второй – донорной примесью, n^+-n и p^+-p переходы, у которых первая область заметно более легирована той же примесью, чем другая.

1.7.2. Создание гетеропереходов

Для получения идеальных гетеропереходов необходимы монокристаллические полупроводниковые материалы с одинаковыми типами кристаллических решеток, чтобы у них практически совпадали периоды решеток и коэффициенты термического расширения, а несоответствие решеток $H < 4 - 15\%$ [10, 11]. Гетерограница по своей ширине не должна превышать 4 – 5 атомных монослоев для эффективной работы гетероперехода.

Самый простой метод приготовления гетеропереходов – термическое испарение материалов в вакууме. К примеру, в вакууме 10^{-5} Торр из резистивно нагреваемых тиглей испаряют CdS или ZnTe, пары которых осаждаются на подложку из Ge или GaAs. Так формируются гетеропереходы CdS/Ge или ZnTe/GaAs.

Метод взрывного испарения используют для выращивания стехиометрических пленок из соединений, составные части которых имеют сильно различающиеся давления паров при испарении. Спрессованные гранулы из тонкоразмолотой смеси веществ подают на горячую поверхность, температура которой много выше температуры испарения наименее летучей части испаряемого соединения. Например, так осаждали GaAs на Ge.

Метод сплавления заключается в полном растворении более легкоплавкого полупроводника на поверхности монокристалла из более тугоплавкого полупроводника. Затем вся система охлаждает-

ся в таком режиме, что граница раздела рекристаллизуется в первую очередь. Таким способом получают гетеропереходы Ge/Si, GaAs/AlAs и т.д. К недостаткам этого метода относятся диффузия примесей и нерезкий характер перехода.

Меньше таких недостатков у метода ЖФЭ. Этот метод используют там, где требуются толстые эпитаксиальные слои или высокие концентрации примесей. Для создания одиночных гетеропереходов используют жидкий переохлажденный раствор или расплав, который приводится в контакт с подложкой и медленно охлаждается. В процессе охлаждения материал расплава или раствора рекристаллизуется на подложке, затем выработанный раствор или расплав удаляется. Для создания гетероструктур из гетеропереходов используется несколько необходимых растворов или расплавов, а подложку поочередно перемещают из одного раствора или расплава в другой с промежуточной сушкой на центрифуге. Таким способом выращивают сложные гетероэпитаксиальные структуры.

Гетеропереходы наиболее высокого качества получают методом МЛЭ. Например, на нагретую до 280°C в сверхвысоком вакууме подложку InAs, легированную Be, высаживается слой CdMgSe, причем каждый из этих элементов осаждается из отдельных источников. Так получают гетеропереход InAs/CdMgSe.

1.8. Методы формирования сверхрешеток

1.8.1. Сверхрешетки

Сверхрешетка – твердотельная периодическая структура, в которой на носители заряда действует дополнительный периодический потенциал, как правило, одномерный, с периодом меньше длины свободного пробега электронов, но значительно больше периода основной решетки материала (от нескольких нм до десятков нм).

Сверхрешетка формируется из периодически расположенных гетеропереходов, материалы которых различаются по типу легирования и химическому составу. Таким образом, возникает периодическая система квантовых ям, разделенных сравнительно узкими

барьерными слоями с заметной туннельной прозрачностью, поэтому волновые функции электронов перекрываются.

Композиционные сверхрешетки – такие сверхрешетки, которые сформированы из нескольких гетеропереходов между различными полупроводниками. В композиционных решетках I типа запрещенные зоны полупроводников перекрываются полностью и такие сверхрешетки еще называют контрвариантными сверхрешетками. Типичный пример: $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Композиционные сверхрешетки I типа разделяются на следующие сверхрешетки: изопериодические, спиновые, системы полупроводник – полуметалл и сверхрешетки с напряженными слоями (СНС). СНС изготавливают из материалов с несопадающими постоянными решеток. Слои в них настолько тонкие, чтобы согласование решеток обеспечивалось исключительно за счет напряжений в слоях, без образования дефектов несоответствия. Рассогласованность решеток может достигать нескольких процентов.

Композиционные сверхрешетки II типа – такие сверхрешетки, запрещенные зоны которых перекрываются частично или не перекрываются вовсе. Их еще называют ковариантными сверхрешетками. Примером может служить сверхрешетка на основе InAs/GaSb . Политипная сверхрешетка представляет собой трехкомпонентную систему, являющуюся комбинацией композиционных сверхрешеток I и II типа. Например, $\text{InSb}/\text{GaSb}/\text{AlSb}$.

Легированные сверхрешетки – периодическая последовательность слоев одного и того же полупроводника, легированного двумя различными способами. Часто используется GaAs с чередующимися n - и p -слоями с относительно малой концентрацией примесей до $10^{17} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Например: GaAs модулируют чередующимся типом легирования (Si – донор и Be – акцептор). $nipi$ – легированные сверхрешетки со слоями n - и p -типа с беспримесными слоями между ним.

Легированные композиционные сверхрешетки – комбинация композиционных и легированных сверхрешеток с модулированным легированием. Свойства таких сверхрешеток определяются типом и уровнями легирования и толщиной образующих сверхрешетку слоев.

Аморфные сверхрешетки состоят из чередующихся аморфных полупроводников $a\text{-Si:H}/a\text{-Ge:H}$ – твердых растворов водорода в полупроводниках.

1.8.2. Приготовление сверхрешеток

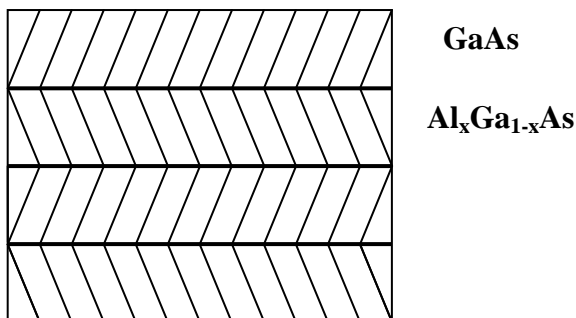
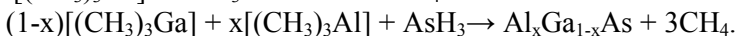
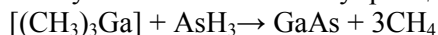


Рис. 1.8. Схема сверхрешетки на основе GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

Наибольшее распространение получил метод выращивания сверхрешеток из газовой фазы с помощью летучих металлоорганических соединений (МОС). В этом методе через химический реактор пропускают над подложкой поток газа носителя (часто H_2) с МОС, из которых вырастает пленка. Многослойные эпитаксиальные сверхрешетки выращивают на подложке в едином ростовом цикле посредством периодического чередования состава МОС проходящих через реактор. Например: выращивание периодических чередующихся слоев GaAs и $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (рис. 1.8) в потоке H_2 при 700°C осуществляется при чередовании, соответственно состава МОС, и поочередном прохождении химических реакций с осаждением получившихся слоев полупроводников:



Выращивание сверхрешеток методом ЖФЭ проводится в несколько этапов в пересыщенных растворах. Сначала подложку погружают в первый раствор, затем пересыщенный раствор охлаждают (осаждается первая пленка), затем образец удаляют (прово-

дится его сушка на центрифуге или сушка с небольшим отжигом). Затем повторяют цикл погружение подложки в следующий пере-сыщенный раствор – сушка, до тех пор, пока не сформируется не-обходимая сверхрешетка.

Методом МЛЭ выращивают высококачественные сверхрешет-ки GaAs/Al_xGa_{1-x}As на подложке из GaAs при 450 – 600 °С. Распы-ление производится из эффузионных ячеек, где помещены по от-дельности жидкие Ga и Al и чистый твердотельный As, который испаряется в виде молекул As₄. В качестве акцептора используется один из элементов: Be, Mg, Ge, Zn, а в качестве донора – Si или Sn. Также выращивают сверхрешетки Ge_xSi_{1-x}/Si при 550 °С, причем оставшаяся часть механических напряжений снимается при допол-нительном отжиге при 750 °С.

Аморфные сверхрешетки *a*-Si:H/*a*-SiN_x:H выращиваются плаз-мохимическим методом. Для напыления такой структуры исполь-зуют осаждение из плазмы в смеси 20% SiH₄ + 80% NH₃, смена газа только на SiH₄ и осаждение слоя производится быстро и получают-ся необходимые чередующиеся слои сверхрешетки.

1.9. Методы формирования квантовых ям, нитей

1.9.1. Низкоразмерные системы

Низкоразмерные системы – такое состояние конденсированного вещества, когда движение носителей заряда ограничено в одном, двух или трех измерениях. Соответственно речь пойдет о двумер-ных, одномерных и нульмерных объектах. Квантовое ограничение реализуется в тех случаях, когда характерная квантовая длина (длина де Бройля или размер волновой функции квазичастицы) но-сителя заряда становится равной или меньше соответствующего физического размера объекта. В случае ультратонкой пленки с толщиной до нескольких десятков нанометров электрон или дырка оказываются в прямоугольной квантовой яме, их движение в кото-рой свободно в плоскости XY и ограничено в перпендикулярном направлении Z. Энергетические состояния носителей заряда кван-туются, образуя систему дискретных уровней в направлении Z. В

случае ограничения движения объекта в двух направлениях ZX движение частицы свободно в направлении Y , а в двух других – энергетические состояния квантуются. Тогда говорят о квантовой нити или проволоке. При ограничении движения частицы во всех трех направлениях движения, говорят, что это квантовая точка.

1.9.2. Наносистемы с квантовыми ямами

Формирование гетероструктур с квантовыми ямами производится с помощью размещения тонкого слоя полупроводника с узкой запрещенной зоной между двумя слоями полупроводника с более широкой запрещенной зоной. В результате электрон оказывается запертым в одном направлении, что и приводит к квантованию поперечного движения.

Очень важно, чтобы периоды кристаллических решеток этих слоев, имеющих различный химический состав, были близки. Тогда не возникают механические напряжения между пленками и можно создать гетероструктуру с квантовой ямой.

С помощью МЛЭ слои осаждают GaAs между слоями $Al_xGa_{1-x}As$ и возникает прямоугольная квантовая яма. Толщина слоев несколько нм, x находится в диапазоне от 0,15 до 0,35. В композиционных сверхрешетках полупроводниковые слои легированные, благодаря чему квантовые ямы можно считать прямоугольными. Ситуация меняется в легированных композиционных сверхрешетках. Например, проводится модулированное легирование донорной примесью в сверхрешетке GaAs/ $Al_xGa_{1-x}As$ и привычные прямоугольные ямы трансформируются в квантовые ямы параболического типа.

Вообще сверхрешетка – многоямная квантовая структура (МКС). Если использовать модулированное пространственное распределение легирующих примесей в сверхрешетке I типа, то можно создавать квантовые ямы треугольной формы.

Одиночную параболическую квантовую яму можно реализовать в легированных структурах вида $n-p^+-n$ или $p-n^- -p$. Квантовые ямы с параболическим потенциальным профилем можно создать и в гетероструктурах GaAs и $AlGa_{1-x}As$ переменной толщины. Относительные толщины слоев $AlGa_{1-x}As$ должны расти квадра-

точно, а толщины слоев GaAs убывать по мере удаления от центра ямы. Обычно толщины слоев порядка 1 нм. С помощью МЛЭ создали такую структуру из 20 слоев $\text{AlGa}_{1-x}\text{As}$ и 21 слоя GaAs с переменными толщинами. В *nipi* структуре может быть реализован профиль квантовой ямы в виде треугольника.

1.9.3. Получение квантовых нитей

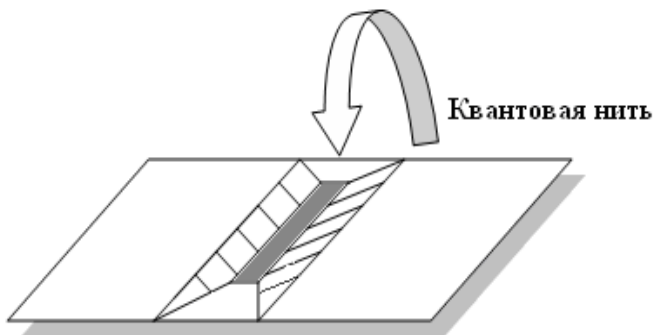


Рис.1.9. Квантовая нить в V-образном углублении

Квантовые нити обычно формируются в нижней части V-образного углубления нанометровой ширины (рис.1.9). Эту канавку прорезают в полупроводниковой подложке. Если проводится осаждение на эту подложку, то в канавке осаждается тонкая полупроводниковая нить. Причем, если в основании этой канавки находится полупроводник с меньшей шириной запрещенной зоны, чем у полупроводника подложки, то электроны полупроводника нити будут заперты в двух измерениях и получается квантовая нить.

Периодически фасетированные (вытравленные специальным образом) поверхности дают возможность прямого получения упорядоченных массивов квантовых проволок в том случае, когда осаждение материала происходит на дне вытравленных линейных углублений в подложке. Экспериментально фасетирование прово-

дили на поверхности GaAs, AlAs. Если осаждаемый материал GaAs не смачивает подложку, то изолированные кластеры осажденного материала образуются в канавках AlAs (001) и потом срастаются. Если продолжать осаждение, то линейные углубления будут зарастать полностью и тогда пленка закроет канавки до некоторого уровня и таким образом можно получать сверхрешетки квантовых проволок.

Квантовые проволоки также получают фотолитографическими методами, химической и плазменной гравировкой, а также окислением, диффузией или имплантацией новых материалов.

Получение квантовых нитей методом скалывания гетероструктур поперек их слоев и зарастивание их пленкой.

1.10. Способы приготовления квантовых точек

1.10.1. Квантовые точки

В квантовой точке (КТ) движение носителей заряда ограничено в трех направлениях и энергетический спектр полностью дискретный как в атоме. Поэтому КТ иногда называют еще искусственными атомами, хотя каждая точка состоит из тысяч атомов. Размеры их от нескольких нм до нескольких сотен нм.

При получении квантовых точек реализуется механизм роста Странского-Крастанова. В гетероэпитаксиальной системе при наличии несоответствия решеток подложки и растущей пленки первоначально начинается послойный рост пленки. Затем по мере роста толщины осаждаемой пленки из-за несоответствия параметров решеток пленки и подложки появляются упругие деформации, поэтому возрастает механическая энергия системы. Появляются выделенные области – островки растущей пленки. Это связано с тем, что происходит компенсация механических напряжений и разницы в параметрах решеток пленки и подложки в переходной области. В таких случаях энергетически выгоден переход от послойного к островковому росту пленки.

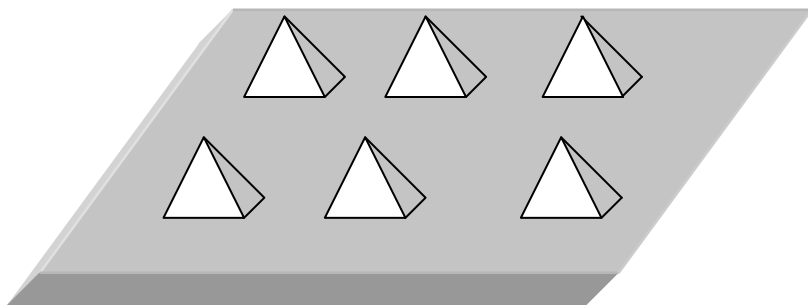


Рис.1.10. Вид массива наноточек

Для стимуляции роста островков и, соответственно, квантовых точек используются целый ряд методик и технологий: 1) использование подложек с атомными ступеньками, являющихся стимуляторами для зарождения островков; 2) использование сурфакантов, изменяющих поверхностные характеристики (поверхностную энергию, длину диффузии атомов) подложки и пленки; 3) создание на поверхности подложки микрострессоров, стимулирующих зарождение и рост островков в определенных местах; 4) литография поверхности подложки с созданием окон, ограничивающих области роста островка.

Островки при росте обычно проходят три стадии: зародышеобразования, независимого роста и их дальнейшего роста во взаимодействии друг с другом – так называемый период оствальдовского созревания и тогда говорят, что создается ансамбль взаимодействующих островков (рис. 1.10).

Таким образом, эти островки разрастаются до трехмерных, выступающих над поверхностью пирамид. Пирамиды и являются квантовыми точками с размерами по высоте 5 – 10 нм и со стороной основания 4 – 20 нм.

1.10.2. Синтез ВСМКТ

Эксперименты по выращиванию InAs/GaAs с кристаллографической ориентацией (001), Ge/Si (001) продемонстрировали обра-

зование трехмерных когерентно напряженных, т.е. бездислокационных островков. Образование этих островков приводит к уменьшению упругой энергии, поэтому энергетически выгодно их существование. Причем исследование массивов этих островков в системах InGaAs/GaAs (001) и InAs/GaAs (001) позволило обнаружить узкое распределение островков по размерам и корреляцию в их расположении, характерную для квадратной решетки (рис.1.10). Дальнейшие эксперименты показали, что при продолжении напыления пленки количество островков не увеличивается, а увеличиваются сами размеры уже имеющихся островков, но не очень сильно. Форма этих островков – полная пирамида с квадратным основанием (или усеченная пирамида). В эксперименте массивы когерентно напряженных островков InAs/GaAs (001) были получены методом МЛЭ. Они имели форму пирамиды, были ориентированы определенным образом по осям [100] и [010]. Сторона основания пирамиды была 14 нм, а высота – 6 нм. Плотность КТ оказалась $5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

Образование вертикально-связанных массивов квантовых точек (ВСМКТ) [9] происходит в случае, если после приготовления квантовых точек напыление не прекращается, а продолжается их зарощивание материалом матрицы. Вещество матрицы полностью покрывает квантовые точки и в местах их дислокации создаются дальнедействующие поля упругих напряжений, что способствует зарождению новых КТ над старыми точками. Периодическое повторение этих процессов приводит к формированию вертикально-связанных массивов квантовых точек. Другое их название – сверхрешетки на квантовых точках. Рост таких массивов ВСМКТ производится методом МЛЭ при поочередном осаждении слоев.

1.11. Получение наноструктур с ДЭГ

1.11.1. Двумерный электронный газ

Двумерный электронный газ (ДЭГ) – система электронов, энергетическое состояние которых соответствует свободному движению только вдоль определенной плоскости. В поперечном направлении потенциальная энергия такова, что частицы находятся в по-

тенциальной яме и их движение ограничено, а соответствующие энергетические уровни дискретны. При низких температурах, когда все частицы находятся на низшем из этих уровней, система является чисто двумерной.

Двумерный электронный газ реализуется в неоднородных полупроводниках: МДП-структуры (металл – диэлектрик – полупроводник), МОП-структуры (металл – оксид – полупроводник), гетеропереходы, p – n переходы, инверсионные слои, поверхностные электронные уровни на сколах монокристаллов германия, в проводящих пленках и т.д.

Многообразие наблюдаемых свойств двумерного электронного газа обусловлено легкостью изменения плотности электронов под действием поперечного электрического поля, что позволяет наблюдать целый ряд фазовых переходов, эффектов локализации, флуктуации и кинетические эффекты.

1.11.2. Формирование наноструктур типа МДП и МОП

Такие структуры проще всего получать на границе диэлектрик – полупроводник в полевом МДП-транзисторе, либо на гетеропереходе между двумя полупроводниками. Например: на монокристаллическом p -Si с ориентацией (100) термически выращивается двуокись кремния толщиной 0,1 – 1 мкм. Роль затвора играет алюминиевый электрод. Положительное относительно подложки напряжение на затворе обеспечивает создание инверсионного слоя n -типа у поверхности пленки и управление концентрацией электронов в канале вблизи границы диэлектрик – полупроводник. При больших напряжениях зоны проводимости и валентности изгибаются так сильно, что уровень запрещенной зоны вблизи поверхности опускается ниже энергии Ферми, образуется инверсионный слой и при низких температурах, если заселена только нижняя часть зоны, то электроны ведут себя как идеальный двумерный газ.

Омические контакты к инверсионному слою образованы сильно легированными n -областями. В МДП-структурах поверхностный канал изолируется от остальной подложки слоем обеднения и при низких температурах ток от истока к стоку течет только по инверсионному каналу, а не по подложке. Плоские границы инверсион-

ного слоя образуют стенки узкой потенциальной ямы, исключают движение по нормали к границам и позволяющие электронам свободно двигаться в плоскости XY. Образцы приготавливаются со столь узкими по Z размерами потенциальных ям, что дискретность энергетического спектра по Z значительно превосходит среднюю кинетическую энергию электронов. Таким способом вынуждают все электроны инверсионного слоя находиться с одним значением энергии волновой функции по Z. Плотность подвижных носителей инверсионного слоя легко управляется изменением напряжения на затворе. Поверхностная концентрация электронов в инверсионном слое составляет 10^{12} см^{-2} .

На основе структур с ДЭГ изготавливаются гетеротранзисторы. Их конструкция многослойна. Между металлическим затвором, легированным донорным слоем, где на основе $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ формируется управляющий переход металл – полупроводник. Ниже располагается обедненная область $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$. Под действием управляющего напряжения изменяется толщина обедненной зоны перехода металл – полупроводник, концентрация электронов в области ДЭГ и ток стока. Электроны в ДЭГ поступают из стока. При отрицательном напряжении затвор–исток, величина которого равна пороговому значению, обедненная область расширяется настолько, что перекрывает поток электронов, и ток истока становится равным нулю. В параллельно закрытом транзисторе при нулевом напряжении проводящий канал отсутствует, вследствие того что ДЭГ перекрывает обедненной областью управляющего перехода. При подаче напряжения больше нуля, величина которого равна пороговому значению, обедненная область управляющего перехода сужается настолько, что ее нижняя граница попадает в область ДЭГ. Такие транзисторы перспективны для использования в СВЧ-микросхемах.

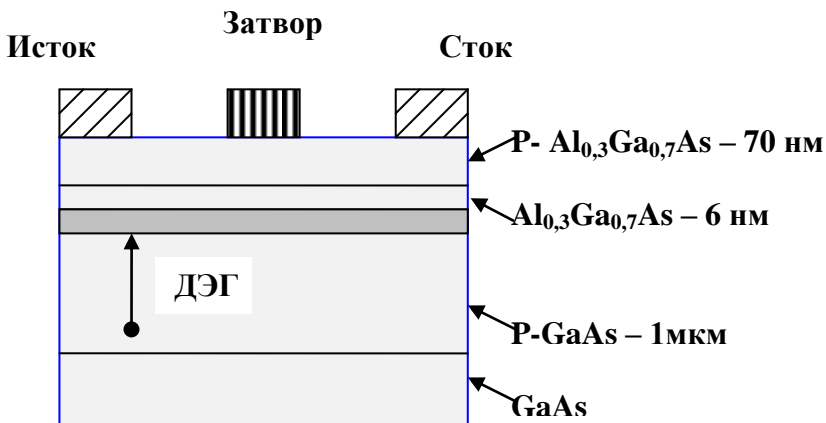


Рис. 1.11. Двумерный электронный газ на границе между двумя полупроводниками в гетероструктурах $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

ДЭГ находится на границе между двумя полупроводниками в гетероструктурах (типа $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$). Такие структуры получают методом МЛЭ (рис. 1.11). В таких структурах концентрация носителей тока определяется не напряжением на затворе (как в МДП), а уровнем легирования слоя $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Зонная диаграмма такой структуры обусловлена тем, что в GaAs p -типа концентрация легирующей примеси меньше чем в AlGaAs n -типа. Поэтому на гетерогранице происходит изгиб дна зоны проводимости ниже энергии Ферми и формируется двумерный электронный газ, ограниченный размерами гетероперехода.

Развитие транзисторов на основе GaAs идет по пути увеличения скорости электронов, уменьшения их пролетного времени, переходу к баллистическим режимам работы. В полевых транзисторах на гетероструктурах с селективным легированием электроны движутся от истока к стоку в тонком двумерном инверсионном слое на границе ДЭГ между широкозонными AlGaAs и узкозонным нелегированным GaAs . Уменьшение рассеяния на примесях приводит к увеличению подвижности носителей, уменьшает сопротивление канала и увеличивает крутизну ВАХ. Быстродействие такой структуры порядка 10 нс при комнатной температуре. МДП-транзисторы

такого типа перспективны для использования в логических и запорминающих устройствах, в различных интегральных схемах. Дальнейшие исследования идут в сторону создания и совершенствования на основе гетероструктур МОП- и МДП-транзисторов, вертикальных МОП- и МДП-транзисторов, полевых транзисторов, биполярных гетеротранзисторов и т.д.

ДЭГ реализуется также для электронов над жидким гелием. Положительное электрическое поле удерживает электроны над поверхностью жидкого гелия и электроны могут располагаться в узлах треугольной решетки, образуя вигнеровский кристалл.

1.12. Изготовление устройств из наноструктур

1.12.1. Гетероструктуры и гетеропереходы

1. Фотовольтаические преобразователи с $p-n$ или $n-p$ переходом. Преобразуют оптическое излучение в электрическую энергию. Чаще всего используются $p-n$ -гомопереходы и гетеропереходы. Пример: солнечные батареи с гетеропереходами $p\text{-Si}/n\text{-GaAs}$. Фотоны с определенной энергией проходят через контактирующие гетероструктуры, генерируют при этом электронно-дырочные пары. Соответственно появляется электрический ток. Коэффициент полезного действия (η) лучших образцов равен 28%. Чтобы повысить η используют каскады солнечных батарей, тогда η возрастает до 45%.

2. Фотодиоды. Используется $p-n$ или $n-p$ -гетеропереходы, в которых при освещении проводника возникает ток. Например: $p\text{-Te}/n\text{-Ge}$ с $\lambda_{\max} = 3,6$ мкм (максимальная рабочая длина волны).

3. Лавинные фотодиоды. Фотодиоды с гетеропереходом, основанные на явлении лавинного электрического пробоя гетероперехода (к примеру, PbS/GaAs).

4. Транзисторы (и фототранзисторы) на гетеропереходах (гетеротранзисторах) $n-p-n$ и $p-n-p$ типа, и гетероструктуры типа $n\text{-GaAs} - p\text{-Ge} - n\text{-Ge}$. Коэффициент усиления от 5 до 70 раз, быстрое действие 10^{-11} нс.

5. Преобразователи инфракрасного (ИК) излучения с гетеропереходом $p^+ \text{-Ge} - n \text{-ZnSe}$. Преобразуют ИК-излучение в видимый свет. ИК-излучение попадает в тонкий слой ZnSe и поглощается в слое германия (Ge). Там образуются пары электрон – дырка. Электроны диффундируют через ZnSe и попадают на люминофор, который дает видимое излучение. Применяются в приборах ночного видения.

6. Электролюминесцентные диоды с гетеропереходами типа $p\text{-GaAs} - n\text{-ZnS}$. В них электрическая энергия преобразуется в световое излучение.

7. Гетеролазеры – полупроводниковые лазеры на основе гетероструктур. Лазеры с двойной гетероструктурой (ДГС) созданы на основе трехслойной гетероструктуры с активным слоем из узкозонного полупроводника, заключенным между двумя широкозонными полупроводниками. Двухстороннее оптическое и электронное ограничение приводит к совпадению области инверсионной населенности и светового поля, что позволяет получить генерацию излучения при малом токе накачки. Например: лазер на основе ДГС InAsSb/InAsSbP обладал длиной волны 3 – 4 мкм.

1.12.2. Сверхрешетки

1. Инжекционные лазеры на сверхрешетках. Например: на основе слоев $\text{GaSb/Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$. Толщина слоев подбирается в диапазоне 0,1 – 0,2 мкм. Пороговый ток до 8,9 кА/см². Используется каскад квантовых ям, работающих в импульсном режиме. Создается инверсная заселенность, возникает когерентное излучение.

2. Светодиоды. Реализуются на основе сверхрешеток $\text{GaAs/GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$, приготовленных методом МЛЭ. Профиль легирования в виде дельта-функции, вследствие этого возникают треугольные квантовые ямы. Излучение у них не когерентно.

3. ИК-приемники. На основе сверхрешеток CdTe/HgTe . Используются для регистрации ИК-излучения.

1.12.3. Квантовые точки

1. Фотоприемники. Используется двумерный массив квантовых точек германия. Размер их около 15 нм, высота 1,5 нм. Для него два максимума поглощения излучения на длинах волн 1,7 и 2,9 мкм.

2. ИК-излучатель на квантовых точках.

3. Лазеры на основе вертикально связанных массивов квантовых точек. Создаются посредством чередующегося короткопериодического осаждения слоев GaAs/InGaAs. Длина волны излучения 1,5 мкм, если число слоев равно 10 (при большем числе слоев длина волны увеличивается). Соответственно лазеры на основе единичной квантовой точки позволяют испускать единичный фотон.

Контрольные вопросы

1. Какие материалы относятся к полупроводникам?
2. Какие механизмы формирования пленок вы знаете?
3. Что такое СЗМ и ПЭМ?
4. Что такое подложка и буферный слой?
5. Для чего нужны защитные, изолирующие, маскирующие и пассивирующие покрытия пленок?
6. В чем различие между МЛЭ и термическим напылением в вакууме?
7. Какие наноструктуры получают методами ЖФЭ и ГФЭ?
8. В чем сходство и различие между разными видами низкоразмерных наноструктур?
9. Какие известны методы формирования сверхрешеток?
10. Какой технологический маршрут приготовления ВСМКТ?
11. В каких устройствах применяются наноструктуры.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПРОВОЛОК И КЛАСТЕРОВ

2.1. Нанопроволоки

Нанопроволока - это проволока диаметром несколько нанометров из полупроводника или металла, часто покрытая изолирующим слоем (оксидом). Иногда их называют нановискеры.

Рост большей части нанопроволок описывается моделью ПЖК (пар-жидкость-кристалл). Суть роста нанопроволок заключается в том, что пары металла поступают к подложке, на которой находится зародыш в виде капли жидкости. Эта капелька с катализатором поглощает пары вещества и затем из жидкости начинается кристаллизация с зарождением нанопроволки и постепенным ее ростом вверх. Так, например, при наличии на подложке катализатора – золота в парах Ga, As или In, As вырастают нанопроволоки GaAs (111) диаметром 15 – 65 нм и InAs (111) диаметром 10 нм. Температуры роста 800 – 1030 °С в первом случае, 700 – 800 °С – во втором случае. Несколько измененный метод выращивания нанопроволок осуществляется в протоке моносилана ($\text{SiH}_4 + 10\% \text{He}$) при его пиролизе. Выращивание нановискеров из газовой фазы проходит на подложке Si/SiO₂, на поверхности которой тонким слоем размещены наночастицы золота. В местах нахождения песчинок Au вырастают нанопроволоки диаметром $d = 6,4 \pm 1,2$ нм. Песчинки – ультрадисперсные порошки ($d_{\text{частиц}} < 10 - 50$ нм). Проволоки вырастают того же диаметра. Помимо Au в качестве катализатора может выступать Fe.

Осаждение нанопроволок в химическом реакторе. Берется смесь Si (95%) + Fe (5%), Прессуется при $T = 150$ °С по керамической технологии с формированием пластины. Дегазируют ее в химическом реакторе 4 часа при температуре 890 °С, потом в потоке Ag в течение 20 часов нагревают до 1200 °С. Часть материала возгоняется и на стенке реактора появляется губкообразный осадок, состоящий из клубка кремниевых нанопроволок длиной до 100 нм, диаметром 10 нм, покрытых слоем оксида толщиной 2 нм.

Формирование нанопроволок с использованием смешанных методик. Наночастицы золота высаживают из раствора коллоидного золота на подложку окисленного кремния. Затем ее помещают в печь при температуре 700 °С в поток аргона расходом 100 см³/мин при давлении 250 Торр. Выше по потоку на 3 – 4 см размещают

пластину GaP, служащую источником галлия и фосфора. Ее распыляют импульсным эксимерным лазером ArF ($E_{\text{имп}} = 100$ мДж, $\lambda = 193$ нм, $\nu_{\text{имп}} = 10$ Гц). При диаметре частиц золота $18,5 \pm 0,9$ нм диаметр выросших нанопроволок GaP составлял 20 ± 1 нм. Нанопроволоки фосфид-галлия, выращенные в аналогичном процессе на частицах золота со средним диаметром $8,4 \pm 0,9$ нм, обладали средним диаметром $11,4 \pm 1,9$ нм.

В другом эксперименте источник Si : Fe = 200 : 1, нагретый до 1200°C , помещали в химический реактор, затем его облучали эксимерным лазером с $\lambda = 248$ нм, $E_{\text{имп}} = 400$ мДж, $\tau_{\text{имп}} = 34$ мс, $\nu_{\text{имп}} = 10$ Гц, площадью пятна 3 мм^2 в потоке Ar $50 \text{ см}^3/\text{мин}$ при давлении 500 Торр. На водоохлаждаемый медный стержень нарастала нановата со скоростью $10 - 80$ мкм/ч. Она состояла из перепутанных нанопроволок Si диаметром от 3 до 43 нм (с пиком распределения их 16 нм). В кремнии было множество двойников и дефектов упаковки.

В аналогичном эксперименте использовалась лазерная абляция мишени $\text{Si}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}$, нагретой до 1200°C в потоке Ar $50 \text{ см}^3/\text{мин}$ при давлении 500 Торр, получены нанопроволоки общим диаметром $3 - 20$ нм (средний диаметр 10 нм) и длиной от 1 мкм до 30 мкм. Они вырастали на подложке Si (111), покрытой слоем SiO_2 толщиной $2 - 3$ нм. На кончиках нанопроволок имелись нанокристаллы $\beta\text{-FeSi}_2$, так как железо являлось катализатором.

Получение легированных нанопроволок проводилось на подложке из Si, покрытой SiO_2 . Для этого на подложку предварительно с помощью лазера напыляли золото в виде капелек с небольшим добавлением фосфора примерно 5%. Далее использовали пиролиз силана, если добавлялся диборан B_2H_6 , тогда росла нанопроволока $p\text{-Si}$, а если добавляли в поток силана фосфин PH_3 , тогда росла нанопроволока $n\text{-Si}$. При помощи электронной литографии изготовили контакты к этим нанопроволокам. Измерили ВАХ и доказали, что они действительно легированы $p\text{-Si}$ и $n\text{-Si}$, соответственно, и даже определили концентрацию носителей заряда. Таким образом, показано, что с помощью легирования можно легко менять в нанопроволоках концентрацию носителей заряда.

Две нанопроволоки $p\text{-Si}$ и $n\text{-Si}$, наложенные поперек друг на друга, образуют $p\text{-}n$ переход.

Сверхрешетки из нанопроволок изготавливали в такой последовательности: первый участок нанопроволоки начинали выращи-

вать из GaAs, следующий ее участок выращивали из GaP и периодически меняли эти материалы. Из них пробуют создать светодиоды.

2.2. Кластеры и их ассоциации

2.2.1. Кластеры

Кластер – система из большого числа слабосвязанных атомов и молекул. Кластер занимает промежуточное положение между вандер-ваальсовскими молекулами, содержащими несколько атомов или молекул и ультрадисперсными частицами. Кластерный ион (ионный кластер) – заряженный кластер или ион и комплекс атомов или молекул вокруг него.

Макроскопические параметры малых кластеров немонотонно зависят от числа образующих его атомов или молекул в кластере. В частности, проявлением этого является существование магических чисел – энергетически наиболее выгодного числа атомов или молекул в кластере.

Фрактальный кластер – это кластер с фрактальной структурой – рыхлой или ветвистой, возникающей в виде ассоциации атомов или молекул, по мере роста, которого падает средняя плотность вещества в объеме. Такой сильноразветвленный кластер – дендрит.

Большая ассоциация фрактальных кластеров может образовать микропористое тело. Аэрогели (нанопена) – гель, в котором жидкая фаза полностью замещена газообразной. Они относятся к классу мезопористых материалов, в которых полости занимают до 90 – 99% объема, а плотность составляет от 1 до 150 кг/м³. По структуре аэрогели представляют собой древовидную сеть из объединенных в кластеры наночастиц размером 2 – 5 нм и пор размерами до 100 нм. Нанопена – отличный легкий теплоизолятор и используется в производстве скафандров.

Если рассматривать только металлосодержащие соединения, то к кластерам можно отнести кластерные соединения металлов и ультрадисперсные металлические частицы. Следует отличать кластер от комплексного иона, у которого только один центральный ион металла окружен некоторым числом противоположно заря-

женных ионов или нейтральных молекул, называемых лигандами. Число лигандов, окружающих центральный ион, называется координационным числом. Например, в соединении $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$, Cl_4 – лиганды, координационное число равно 4, а 2KCl – внешние ионы. Кластеры же содержат внутри себя несколько ионов металлов в молекулах соединений, а вокруг них лиганды. Поэтому кластеры еще называют полиядерными координационными соединениями. Например, полиядерное соединение $\text{Ta}_6\text{Cl}_{14} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Вообще для каждого элемента периодической системы, а не только для металлов, могут быть получены молекулярные соединения, содержащие остов в виде цепей, циклов, каркасов или полиэдров, образованных данным элементом.

В качестве лигандов в кластере могут присутствовать как небольшие летучие молекулы (часто органические соединения), так и полимеры (органические и неорганические соединения). Характерным признаком полиядерного соединения металлов служат короткие расстояния между атомами металла в кластере ($< 3,5 \text{ \AA}$).

Все процессы седетации, агрегации, образования пленок, кристаллов, образования осадков, покрытий проходят через период кластерообразования. Агрегация – объединение атомов или молекул в жидкость или твердое тело.

При осаждении паров металлов часто наблюдаются димерные частицы V_2 , Cr_2 , Cu_2 , Ag_2 . На подложке при напылении материалов атомы объединяются в многоатомные зародыши – кластеры (с числом частиц более двух). Наиболее энергетически выгодными являются правильный треугольник, тетраэдр, тригональная структура, усеченная пирамида и т.д. Но в кластерах наблюдается изменение равновесных межатомных расстояний и возникают сдвиговые деформации. Поэтому у крупных кластеров наблюдается шарообразная форма с выпуклыми гранями, а ребра и вершины округлены.

Иногда такие структуры формируются при нагревании матриц с металлами. Частицы размерами $8 - 100 \text{ \AA}$ соответствуют кластерам среднего, большого и гигантского типа. Такие частицы получают методом газовой нуклеации паров металлов или стабилизацией в полимерных матрицах. Из этих частиц начинают формироваться кластеры большого и гигантского типа, проявляющие некоторые свойства присущие свойствам объемных материалов, у них часто

формируется кристаллическая структура соответствующего материала. Поэтому частицы размером более 100 Å фактически уже не являются кластерами, а являются коллоидными или ультрадисперсными частицами. Соответственно, они формируются в коллоидах металлов или в ультрадисперсных порошках, и свойства объемных материалов в них проявляются больше. В коллоидах частицы склонны к агрегации и для того чтобы они оставались в виде суспензии, необходимо в коллоид добавлять стабилизаторы (разрыхлители), например. поливиниловый спирт, легко собирающийся на поверхности металлических частиц и делающий их гидрофильными.

2.2.2. Химия кластеров и способы их модификации

Номенклатура кластеров достаточно сложна, например, $\text{Os}_4(\text{CO})_{12}(\text{H})_3\text{I}$ – тригидро-μ-иодо-цикло-тетракис (трикарбонилосмий) [12]. Если кластер состоит из атомов одного типа металла в ядре – гомоэлементный кластер, если из атомов разных металлов – гетероэлементный кластер. Ядро кластера – остов, состоит чаще всего из цепей, циклов, каркасов или полиэдров. Если остовы кластеров составляют металлы, то их называют металлоцепями, металлоциклами, металлокаркасами или металлополиэдрами, соответственно. Например, кластеры металлов, помещенные в атмосферу CO, при нагреве образуют кластеры с металлическим остовом и лигандами CO – многоядерные карбонилы (например, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$). В химических реакциях образуются сложные кластеры: $\text{Os}_3(\text{CO})_{12} + \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{C}=\text{CH}_2)$.

Кластеры соединений Ru + ацетилен образуются при кипячении коллоида металла в n-гексане в атмосфере аргона. Иногда формируются кластеры с внутривалентными атомами или молекулами, лигандами, т.е. они проникают внутрь кластера. Например: $[\text{Ru}_6(\mu_6^{\text{BH}} - \text{H})(\text{CO})_{18}]^-$ содержит внутри атом водорода. Кластер $[\text{Fe}_6(\mu_6^{\text{BH}} - \text{C})(\text{CO})_{16}]^{2-}$ содержит внутри атом углерода. Реакция формирования кластера $\text{FeCO}_5 \rightarrow [\text{Fe}_6(\mu_6^{\text{BH}} - \text{C})(\text{CO})_{16}]^{2-}$ проводится при температуре 150 – 160 °C.

Кластеры с остовом в виде металлоцепей линейной или изогнутой формы, разветвленного типа, в виде олигомеров или полимеров формируются в разных химических реакциях.

1. Посредством внедрения металлосодержащих группировок в металлоцепь: $(\text{CO})_5\text{-Re-Re}(\text{CO})_5 + \text{Zn} \rightarrow (\text{CO})_5\text{Re-Zn-Re}(\text{CO})_5$.

2. Посредством раскрытия или расщепления металлоциклов: $\text{cyclo-Os}_3(\text{CO})_{12} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl-Os}(\text{CO})_4\text{-Os}(\text{CO})_4\text{-Os}(\text{CO})_4\text{-Cl}$.

3. При термоллизе или облучении светом карбониллов: $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{Re}_2(\text{CO})_{10} \rightarrow (h\nu) (\text{CO})_5\text{Re-Fe}(\text{CO})_4\text{-Re}(\text{CO})_5$.

Способы получения кластеров с основой в виде циклов разнообразны. Образование кластера из моноядерных фрагментов: $3\text{ReCl}_5 \rightarrow [\text{cyclo-Re}_3\text{Cl}_9] + 3\text{Cl}_2$. Синтез кластера под действием μ_3 -лиганда: $\text{Si}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4 \rightarrow \text{cyclo-Co}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-SiCo}(\text{CO})_4] + 3\text{CO}$. Синтез кластера с основой из биядерных и трехядерных соединений: $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-} + \text{Fe}(\text{CO})_3 \rightarrow [\text{cyclo-Fe}_2(\text{CO})_{11}]^{2-} + 2\text{CO}$.

Металлополиэдры в виде тетраэдра, куба, параллелепипеда, пирамиды, усеченной пирамиды, призмы, икосаэдра, октаэдра и так далее формируются в результате окислительно-восстановительных реакций кластеров; после внутримолекулярной перегруппировки остова; при синтезе биокатализаторов – кластерных ферментов; из аминокислотных остатков и из металлоциклов и металлоцепей.

2.3. Формирование кластеров

2.3.1. Получение кластеров термическим и лазерным методами

Термический метод (испарение с открытой поверхности) заключается в испарении металлов и их соединений, в переносе паров и осаждении на подложку (рис. 2.1). Для облегчения конденсации кластеров пары металлов чаще всего осаждают на охлажденную подложку (иногда до криогенных температур). Растущие пленки проходят через стадию образования кластеров (зародышей). Можно остановить осаждение паров в любой момент и получить необходимые кластеры. При осаждении паров на подложку, охлажденную до сверхнизких температур, образуются непроводящие кластеры. Также образуются ансамбли кластеров – их ассоциации.

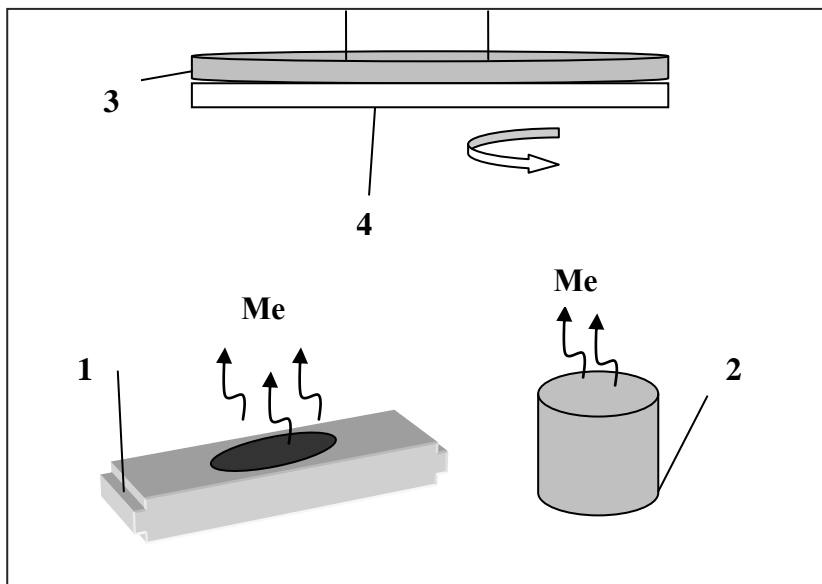


Рис. 2.1. Термический метод формирования кластеров: 1 – испаритель металлов в виде лодочки; 2 – испаритель в виде тигля, 3 – охлаждаемый вращающийся нагреватель; 4 – подложки

Лазерный метод (см. рис. 1.7). При воздействии лазера на мишень возникает плазменный факел в среде рабочего газа. При этом образуются пары материала мишени, которые оседают на подложку, появляются адатомы, из которых образуются кластеры. Подбор режимов распыления позволяет увеличить выход кластеров.

Для того чтобы начался процесс конденсации паров материала, необходима высокая степень пересыщения пара. Тогда атомы паров легко конденсируются вокруг центров нуклеации, образуя кластеры различных размеров. По этой причине в генераторах кластеров обычно используют их образование из пересыщенного пара в результате его расширения в область низкого давления. В процессе расширения температура пара падает и он становится пересыщенным, что ведет к образованию и росту кластеров. Генерация кластеров включает в себя две стадии: на первой образуется атомар-

ный или молекулярный пар, а на второй он превращается в газ (пучок) кластеров в результате охлаждения.

2.3.2. Синтез кластеров с помощью молекулярных пучков

Для получения кластеров используются эффузионные ячейки (ячейки Кнудсена). Внутри них происходит нагрев газа или испарение конденсированного вещества, которое с большой скоростью истекает из одного или нескольких каналов эффузионной ячейки, образуя молекулярный пучок. Например: для получения атомов алюминия используется нагреваемая печь в виде тигля из оксида алюминия. С внешней стороны нагрев осуществляется путем пропускания переменного тока через графитовый цилиндр, составляющий корпус ячейки. Подаваемая мощность 800 Вт, температура на выходе 1670 °С, скорость испарения алюминия 0,17 г за 6 часов.

Эффузионная ячейка с электронно-лучевым нагревом имеет корпус из графита. Электронный луч создается высоковольтным источником до 8 кВ, и испаряемый материал нагревается до 2600 °С. Модуляция интенсивности электронного пучка приводит к модуляции пучка частиц. Эффузионные источники позволяют генерировать пучки известной интенсивности с заданным угловым распределением.

Для генерации атомов в буферном газе путем распыления катода удобно использовать магнетронный разряд, который обеспечивает высокую эффективность распыления. На основе этого метода созданы интенсивные кластерные пучки Ag, Al, Co, Cu, Fe, TiN со средним размером кластеров 500 – 1000 атомов. Эти заряженные кластеры ускоряются электрическим полем, которое позволяет реально изменять энергию кластеров в интервале от 0,1 – 10 эВ на атом. Таким образом, этот тип газового разряда обеспечивает эффективное распыление электродов и генерацию интенсивных кластерных пучков с узким распределением кластеров по размерам (максимум до 800 атомов в кластере). В отличие от обычного распыления магнетроном, в данной конструкции магнетрон заключен в корпусе и кластеры проходят через диафрагму. Особенность этого метода генерации кластеров состоит в том, что кластеры образуются в самой плазме из-за столкновения с электронами и ионами.

По сути кластеры образуются в результате столкновений с участием испаренных атомов и атомов буферного газа при давлении $P_{\text{Аг}} = 10 - 100$ Па, что гораздо выше, чем при обычном распылении с помощью магнетрона: $P_{\text{Аг}} \sim 1$ Па. Очевидно, что генерация кластеров должна производиться таким образом, чтобы скорости распыленных атомов были малы и они могли ассоциироваться в кластеры.

Газодинамические источники со сверхзвуковыми молекулярными пучками дают возможность получать молекулярный пучок NH_3 с интенсивностью в 20 раз больше, чем в эффузионном источнике. В этом методе молекулярный пучок, истекая из сопла, образует сверхзвуковой адиабатически расширяющийся поток – свободную струю. Ускоренные в свободной струе молекулы попадают в камеру – скиммер. Через канал в скиммере выделяется практически параллельный пучок движущихся молекул – газодинамический молекулярный пучок. Существует два основных типа источников сверхзвуковых молекулярных пучков. В источнике Фепа пучок образуется из недорасширенной струи, в источнике Кампарчи пучок формируется из перерасширенной струи, не подвергающейся влиянию фонового газа. В случае использования сверхзвукового молекулярного пучка с числом Маха = 10 выигрыш в интенсивности потока составляет 554 раз. Число Маха – отношение скорости течения в данной точке газового потока к местной скорости звука в этой среде. Для создания высокой интенсивности газодинамического пучка необходимо получить поток перед скиммером с высоким значением числа Маха. Для этого нужно обеспечить достаточно высокую скорость откачки газа насосами. Для этих целей используют криогенные и турбомолекулярные насосы с высокой производительностью. Существуют два типа газодинамических источников молекулярных пучков: сходящегося и сходящегося – расходящегося типа. Первый тип более эффективен. В струях газодинамических установок, применяемых для формирования молекулярных пучков, возможно образование малых кластеров. Методом масс-спектро스코пии наблюдались кластерные ионы, сформированные из струи CO_2 .

Импульсные газодинамические источники с прерывистым циклом работы позволяют снизить мощность откачки. Были разработаны быстродействующие клапаны для управления потоком через сопло, что позволяет использовать сопла больших диаметров при высоких давлениях рабочего газа в них. Это дает возможность получать молекулярные пучки, интенсивность которых на два три порядка превышает интенсивность молекулярных пучков непрерывных источников. В таком источнике импульсы происходят с длительностью 100 мкс и частотой 10 Гц, и достигается мгновенная интенсивность потока, больше чем в 100 раз по сравнению с постоянными источниками. Время установления стационарного потока во много раз меньше длительности импульса. Скорость откачки можно снизить в 10 раз.

Контрольные вопросы

1. Какие существуют методы формирования нанопроволок?
2. Что такое кластеры?
3. В чем различия и сходство между методом формирования кластеров термическим способом и синтезом с помощью молекулярных пучков?

ГЛАВА 3. МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ, ЭНДОЭДРАЛОВ, КЛАТРАТОВ

3.1. Приготовление графитовых и алмазных пленок

3.1.1. Общие свойства углеродных модификаций

Углерод существует в нескольких модификациях, свойства которых резко различны: графит, алмаз, карбин, лонсдейлит, фуллерит. К новым модификациям можно отнести нанотрубки и графены. Неупорядоченное состояние углерода – аморфный углерод получают посредством диссоциации ацетилена, метана или пропана в тлеющем разряде.

Более упорядоченные структуры на основе углерода – кластерные углеродные тонкие пленки получали с помощью напыления кластерным сверхзвуковым пучком. Морфология поверхности таких пленок зависит от ряда параметров: потока атомов, угла падения пучка, вероятности адсорбции, подвижности адатомов, температуры подложки и т.д. Поток кластеров формировался распылением плазмой углеродной мишени. Газовая смесь термализовалась и вырастали кластеры сложной формы, содержащие несколько сот атомов углерода. Затем кластеры осаждались на подложки Si или Si, находившиеся при комнатной температуре. Таким образом, формировалась наноструктурированная тонкая пленка. Графит – серо-черный, мягкий слоистый материал. Структура слоев гексагональная с параметрами решетки $a = 245,6$ пм, $c = 669,6$ пм (рис. 3.1). Расстояние между слоями 335 пм, между атомами 141,5 пм. Графитовые пленки осаждаются дуговым разрядом, магнетроном и т.п.

Графитовые пленки осаждались на подложки из стекла с помощью магнетрона в атмосфере аргона при давлении 10^{-2} Торр, при токе питания мишени 140 мА, напряжении разряда 160 – 200 В. У них было слоистое строение и структура графита (по данным рентгеновского дифракционного анализа). После напыления углерода на подложки из W наблюдалось присутствие другой аллотропной модификации углерода – карбина.

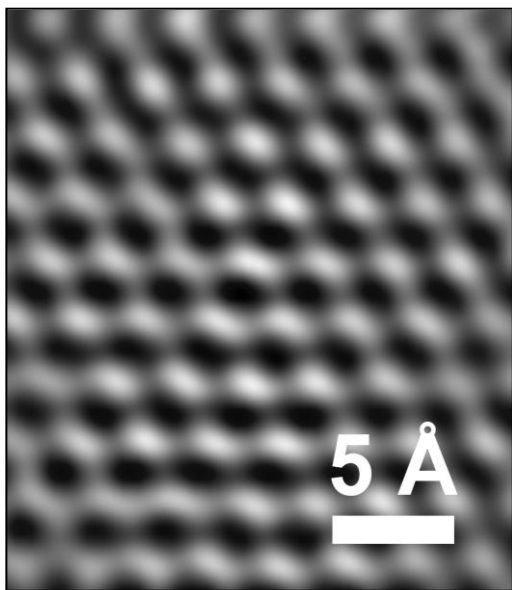


Рис. 3.1. Изображение кристаллической решетки высокоориентированного пиролитического графита, полученное с помощью сканирующего туннельного микроскопа с платиново-иридиевым зондом с нанотрубкой

3.1.2. Приготовление алмазоподобных пленок

Алмазоподобные (DLC – diamond like carbon) и поликристаллические алмазные пленки обладают рядом параметров, подобных характеристикам природного или синтетического алмаза: большая твердость, высокая износостойкость, высокая теплопроводность, хорошая оптическая прозрачность. Но по своей структуре они не идентичны алмазу и у них малая подвижность носителей заряда.

Алмазоподобные пленки приготавливались с помощью ионно-лучевого осаждения. Напыление пленок проводилось на монокристаллы Si, нержавеющую сталь или стекло. Полученные пленки обладали высокой прозрачностью и значительной твердостью.

Алмазные поликристаллические пленки осаждались с помощью газофазного химического осаждения. Установка для этого – химический реактор из нержавеющей стали с двумя водоохлаждаемыми электродами, газоподводящей системой, обеспечивающей проток газа через область активации в тлеющем разряде. Нижний электрод – анод заземлен и на нем распложен нагреватель с подложками (Si, W, Al₂O₃ и т.д.), нагретыми до 600 – 1300 °С. Через установку проходил поток H₂, CH₄, Ag при давлении 80 – 150 Торр. В это время на катод подавалось напряжение до 4 кВ, с током питания до 5 А. Мощность установки была 23 кВт. Скорость осаждения пленок была достаточно высокой: 1 – 10 мкм/ч. В результате были получены поликристаллические пленки с ярко выраженной текстурой. Теплопроводность полученных пленок 15 Вт/(см·К) – величина близкая к параметрам природного алмаза. Такие пленки являются идеальным материалом для их использования в полупроводниковых лазерах, детекторах ультрафиолетового излучения, в износостойких покрытиях.

3.1.3. Формирование эпитаксиальных пленок алмаза

Следует напомнить, что алмаз – прозрачный твердый кристалл с кубической решеткой, ее параметр 356,7 пм. Твердость алмаза по шкале Мооса – 10. Диэлектрик, хорошо проводит тепло.

Для наращивания эпитаксиальных пленок алмаза используется метод разложения углеродосодержащих соединений в химических реакторах. Осаждение проводится только на алмазную ориентированную подложку для достижения хорошей эпитаксии. Поток этих соединений продувался при 1 атм над подложками, нагреваемыми до 600 – 1200 °С. Иногда в этом методе используют электрическую или термическую активацию газовой фазы. Полученные пленки по своей структуре и свойствам близки к параметрам природного или технического алмаза и явно прослеживается полная корреляция кристаллографических параметров выращенного эпитаксиального слоя и характеристик подложки. При легировании алмаза его удельное сопротивление изменяется в широком диапазоне: от 10 до 105 Ом · см, что превращает его в широкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 5,4 эВ. Для получе-

ния проводимости *n*-типа пленку легируют фосфором, для *p*-типа – бором. Их используют в электронных устройствах.

3.2. Углеродные фуллерены и методы их получения

3.2.1. Фуллерены

Фуллерены – аллотропные кластерные формы углерода, в которых атомы расположены в вершинах правильных шести и пятиугольников, покрывающих поверхность сферы или сфероида. Такие сферы могут содержать от 20 до 540 атомов углерода и их обозначают C_{20} , C_{60} , C_{70} , C_{540} . Фуллерен раньше иногда называли бакминстерфуллерен или бакибол (bucky-ball).

Обычно рассматривают следующую последовательность роста углеродного фуллерена: цепочка – кольцо – трехмерный полициклический кластер – формирование фуллерена. Считается, что формирование и распад фуллеренов происходит путем перехода фуллеренов друг в друга посредством поглощения или испускания микрокластеров C_2 и с образованием фуллеренов меньшего или большего размеров. Возможно, что и другие кластеры участвуют в данных процессах. Фуллерены C_{36} , C_{44} и C_{76} получаются в результате фотораспада больших фуллеренов.

3.2.2. Свойства фуллеренов и способы их приготовления

В химических процессах фуллерены проявляют себя как слабые окислители. Они легко присоединяют водород, галогены, свободные радикалы, щелочные металлы и их оксиды. Особый интерес представляют соединения фуллеренов с металлами особенно с элементами платиновой группы: $C_{60}Pd$, $C_{60}Pd_3$, которые используют в качестве катализаторов. Присоединение к фуллерену металлосодержащего органического радикала уменьшает сродство молекулы фуллерена к электрону, что изменяет его электрические свойства и открывает возможность создания новых полупроводников.

Металлокарбоны или меткары – фуллерены, в которых часть атомов углерода заменена атомами металлов: Ti_8C_{12} , Zr_8C_{12} .

Наиболее эффективный способ получения фуллеренов основан на термическом разложении графита. Для этого используют нагрев графитового электрода, лазерный нагрев и т.д.

Также для получения фуллеренов применяют метод дугового распыления графита. Внутри высоковакуумной камеры размещают пару графитовых электродов. Оба они являются стержнями, повернутыми торцами друг к другу. Один из этих торцов представляет собой конус. Вакуумную камеру перед процессом наполняют рабочим газом – гелием. Дуговой разряд зажигается при подаче переменного тока 100 – 200 А напряжением 10 – 20 В и происходит распыление стержня. На поверхность водоохлаждаемого медного кожуха или на иные подложки оседает сажа, которую соскабливают и затем кипятят в толуоле. После испарения толуола получается черная пудра из фуллеренов C_{60} и C_{70} в отношении около 10 : 1.

Другой способ получения фуллеренов – лазерное облучение поверхности мезофазы с образованием летучей фракции с большим содержанием C_{60} . Мезофаза – продукт непрерывной гидрогенизации бурого угля при давлении водорода ~ 100 атм в течение 2,5 часов и состоит из 92,7% С, 4,8% Н, 1% N и 1,5% О.

Фуллерен C_{20} состоящий только из пятиугольников синтезирован из додекаэдрана $C_{20}H_{20}$ газофазным методом в присутствии брома. Следующий метод формирования фуллеренов – пиролиз нафталина $C_{10}H_8$, который проводился в кремниевой трубке, нагретой до 1300 К. Нафталин состоит из двух ароматических колец углерода, что служит базовой основой для синтеза C_{60} .

3.3. Конденсированные фуллерены

3.3.1. Фуллерит

Фуллерит – твердое состояние молекул фуллерена, связанных ван-дер-ваальсовскими силами в молекулярный кристалл. Эти кристаллы могут быть представлены в виде объемных образцов или пленок. Они представляют собой полупроводники с шириной запрещенной зоны 1,2 – 1,9 эВ и обладают фотопроводимостью в оптическом диапазоне. Для фуллерита C_{60} зависимость сопротив-

ления от температуры носит полупроводниковый характер. Так как фуллериты характеризуются относительно слабыми энергиями связи, то в них даже при комнатной температуре наблюдаются фазовые переходы от гранецентрированной кубической к гексагональной решетке. Считается, что переход от одной структуры к другой происходит при $T = 257$ К, а фазовый переход между разными ориентациями молекул наблюдается при 90 К. При низких температурах, структура фуллерита C_{70} соответствует ромбоэдрической моноклинной решетке. Кристаллы фуллерита напоминают кристаллы инертных газов. Расстояние между ближайшими соседями ~ 1 нм (радиус $C_{60} \approx 0,67$ нм), плотность $1,69$ г/см³. Поскольку симметрия молекул C_{60} не вполне соответствует симметрии кристаллов с плотной упаковкой, то наблюдается некоторые нарушения структуры фуллерита в виде двойников, включений другой фазы, переходных структур и т.д. Для кристаллов C_{70} фазовый переход наблюдается при 280 К, а фазовый переход между разными ориентациями молекул – при 85 К.

При сжатии образца фуллерита и при повышении температуры до 600 – 700 К возникает решетка гранецентрированного куба с параметром решетки на 50% ниже исходного, а дальнейшее сжатие при температурах 800 – 1100 К приводит к формированию ромбоэдрической решетки с уменьшением расстояния между фуллеренами (по сравнению с исходным фуллеритом). При давлении более $2 \cdot 10^5$ атм при комнатной температуре показана возможность превращения фуллерита C_{60} в алмаз.

Кристаллы C_{60} , легированные атомами щелочных металлов, обладают металлической проводимостью и переходят в сверхпроводящее состояние при температурах 19 – 33 К в зависимости от типа металла. Эти сверхпроводники получают посредством обработки пленок или поликристаллических образцов фуллерита C_{60} парами щелочного металла при температуре несколько сот градусов Цельсия. Атомы щелочных металлов интеркалируют в кристаллическую решетку C_{60} с образованием стехиометрических соединений: KC_{60} с критической температурой сверхпроводящего перехода (T_c), равной 19 К; Rb_3C_{60} с $T_c = 29$ К или $RbCs_2C_{60}$ с $T_c = 33$ К. Вообще фуллериты, легированные металлическими или другими присадками, называются фуллеридами.

3.3.2. Пленки фуллеренов

Пленки фуллеренов приготавливались методами вакуумной сублимации, сублимации в замкнутой градиентной печи, методом горячей стенки, методами осаждения с помощью лазера, МЛЭ и т.д. В большинстве этих методов в качестве подложек использовали слюду, GeS, MoS₂ и подложки с защитными слоями.

Метод модифицированного квазизамкнутого объема основывался на использовании объема испарительной камеры в виде полого кварцевого цилиндра с двумя графитовыми основаниями. Подложки из кремния КДБ – 4,5 (100), покрытые естественным оксидом, располагались вблизи верхнего основания. Напыление производилось при давлении 10^{-7} Торр, температуре нагрева подложки 200 – 300 °С, скорости конденсации 20 – 2000 Å/мин. На обработанных предварительно водородом подложках формируются кристаллические пленки фуллеритов.

Самый распространенный метод приготовления пленок фуллеритов – метод сублимации (термической сублимации сажи, содержащей фуллерены). Для получения пленок 1 см³ такой сажи, содержащей ~ 10% фуллеренов, помещают в эффузионную ячейку, нагревают ее и через сопло диаметром 2 мм осаждают пленку фуллеренов толщиной до 1 мкм на кремниевую пластину.

Многостадийный рост пленок фуллерита реализуется следующим образом: 1) напыление подслоя C₆₀ толщиной 500 – 600 Å на кремниевую подложку при 280 – 300 °С; 2) отжиг в вакууме при 290 – 320 °С, при этом происходит сублимация и рекристаллизация конденсата; 3) дальнейшее напыление с последующим отжигом для рекристаллизации второго слоя, при этом происходит автокоалесценция с ростом ограниченных кристаллов большого размера; 4) на третьей стадии напыления в том же режиме происходит хаотический рост ограниченных кристаллов фуллеритов.

3.4. Эндоедралы, нановискеры и другие структуры углерода

3.4.1. Эндоедралы

Эндоедрал – это фуллерен, внутри которого заключен один или несколько атомов [13}. Размер внутренней полости 0,7 нм и более. Обозначаются они $M_m@C_n$, где M – инкапсулированный атом или молекула, m – число таких атомов, $@$ – показывает, что M_m внутри полости C_n , где n – число атомов углерода.

Изомеры эндоедралов обладают одинаковой массой, но разной пространственной структурой. Например: у эндоедрала $Ca@C_{82}$ четыре изомера. В основе классификации изомеров положены свойства симметрии эндоедралов, определяющих их поведение в условиях спектроскопических, ЯМР (ядерный магнитный резонанс) и ЭПР (электронный парамагнитный резонанс) исследований.

При разделении эндоедральных соединений методом двухступенчатой хроматографии можно выделить изомеры с чистотой до 99%. Для этих целей используются специальные разделительные колонки. Валентные электроны внедренных атомов локализуются на внешней стороне поверхности эндоедралов, поэтому они легко участвуют в химических реакциях.

В основном используют два способа приготовления эндоедралов. В первом случае фуллерены заполняются атомами и молекулами в процессе их приготовления. Во втором случае сначала получают фуллерены, затем вводят атомы и молекулы. Например: фуллерены выдерживают в атмосфере необходимого газа при повышенных температурах и давлениях. В случае фуллерита или фуллереновой пленки внедряют нужные атомы посредством облучения ионами этого элемента.

Напыление пленок из эндоедралов осуществляется с помощью неодимового лазера, луч которого испаряет мишень из графита, легированную $LaCl_3$. На подложке осаждаются эндоедралы $La@C_{60}$, $La_2@C_{60}$ с примесью фуллеренов C_{60} и C_{70} .

С помощью электродугового метода также осаждались пленки эндоедралов. Для этого центральная часть одного из электродов заполняется смесью углерода с оксидами или карбидами металлов, обычно скандия, иттрия, лантана. Распыление производится в атмосфере гелия при давлении 0,5 атмосферы и токе питания разряда 250 А. Методами хроматографии выделяют эндоедралы.

Газовый метод состоит в выдерживании фуллеренов в атмосфере гелия, аргона, неона при давлении в несколько тысяч атмосфер и температуре 600 – 1000 °С. Таким образом, например, получают эндоэдрал He@C₇₀. Эндоэдры так же, как и фуллерены объединяются в кольцевые структуры, кластеры и образуют кристаллы эндоэдралов – они более стабильны и обладают механической прочностью большей, чем фуллерены.

3.4.2. Нановискеры и другие системы на основе углерода

Графитовые нановискеры обладают диаметром порядка 10 нм, длиной около 10 мкм и формируются с помощью дугового разряда на постоянном токе. При высоком давлении инертного газа распыляют графитовые электроды и осаждаются нановискеры. Они представляют собой сплошной графитовый стерженек, у которого прочность на разрыв ~ 20 ГПа, модуль Юнга 800 ГПа (в 800 раз больше, чем у нержавеющей стали). Микротрубки обладают диаметром более 0,5 мкм (это графитовые слои, свернутые в трубки).

Наноструктурная углеродная ткань. Формируется из завитков размерами несколько нм, обладает высокой пористостью.

Наносферы – это полимеризованные полусферы или сферы, диаметром 15 – 50 нм, полученные на кремниевой оболочке плазмохимическими методами с катализатором Fe.

3.5. Онионы и шаровидный углерод

3.5.1. Формирование онионов

Онионы (англ. – луковицы) получены в 80-е годы. Один из методов получения – фокусировка лазерного пучка на углеродной саже. В результате спекания сажи получают онионы и фуллерены. Онионы состоят из нескольких графитовых слоев и имеют внутри полость размером 0,7 – 1 нм. Они обладают квазисферической формой и состоят из концентрических оболочек, этим и отличаются от графитовых наночастиц, которые могут иметь кристаллическое или неупорядоченное слоевое строение.



Рис. 3.2. Микрофотография onions, полученная с помощью ПЭМ (увеличение 600000 раз)

По одной из моделей, onions состоят из вложенных друг в друга фуллеренов, а в другой модели onions – это слои графита, которые формируются совместно из пентагонов и гексагонов. Обычно это не очень стабильная структура и время жизни ее от 10 минут до нескольких месяцев.

Другой метод приготовления onions – осаждение пучка углеродных ионов на медных и серебряных подложках с образованием onions размером до нескольких мкм.

Также используется каталитический процесс получения onions из природного газа. Их также получали в процессе приготовления графитовых пленок с помощью магнетрона на постоянном токе. Затем графитовые пленки исследовали в ПЭМ (рис. 3.2).

Для приготовления онионов используется также дуговой разряд между графитовыми электродами, погруженными в воду или жидкий азот. Получаются частицы диаметром от 3 до 50 нм, обладающие особенностью поглощать ультрафиолетовое излучение в диапазоне 220 ± 80 нм. Такие же полосы поглощения отмечались в межзвездных пылевых туманностях.

Онионы, с внедренными металлическими кластерами из никеля, кобальта, железа получались термическим разложением металлоценов $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ и их остаточная намагниченность выше, чем у всех известных нанокластеров.

При воздействии на онионы электронным пучком или при облучении ионами в них образуются кристаллы алмаза.

3.5.2. Шаровидный углерод

Шаровидный (сферообразный) углерод присутствует в саже и получается при неполном сгорании угольного дегтя, при неполном пиролизе газовой фазы и т.д. Имеет размер 10 – 500 нм. Частицы состоят из скрученных графитовых листов. Строение их представляют в нескольких моделях. По одной из них шаровидный углерод состоит из осколков фуллеренов, по другой – формируется в виде морской ракушки, по третьей – состоит из свернутых чешуек сажи, которые сцеплены друг с другом.

Шаровидный углерод присутствует в современных изделиях из чугуна. Изначально чугун получали с включениями графита в виде хлопьев, но он не обладал достаточной прочностью. В 40-х годах с помощью добавления редкоземельных элементов стали получать чугун с шаровидным графитом диаметром 5 – 25 мкм. Вдобавок, из центрального ядра растут плотно упакованные графитовые нитевидные сегменты. Эти сегменты состоят из винтовых конусов, что заметно повышает прочность материалов.

3.6. Обработка фуллеренов и эндоэдралов

3.6.1. Сборка и трансформация фуллеренов друг в друга

Сборка фуллеренов. Из цепочек углерода образуются кольца, которые затем формируются в трехмерный полициклический кластер, и, наконец, образуются фуллерены. В большинстве случаев эти преобразования происходят при добавлении микрокластеров C_2 .

Аналогично идет и распад фуллеренов с потерей кластеров C_2 . Поэтому трансформация фуллеренов от C_{20} до C_{110} происходит при добавлении или отсоединении микрокластеров C_2 . Распад фуллеренов на более мелкие частицы стимулируется излучением.

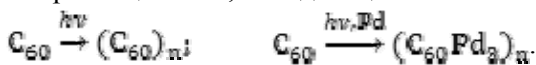
Рост, наоборот, стимулируется наличием паров углерода при напылении (или осаждении) фуллеренов.

3.6.2. Модификации фуллеренов и эндоэдралов

При обработке фуллерена C_{60} на воздухе при температуре 500 К в него начинают внедряться атомы кислорода, приводя его к аморфизации, вплоть до распада на CO и CO_2 . Эндоэдрал $N@C_{60}$ распадается на воздухе при температуре 590 К.

Фуллерены легко поглощают водород, образуя молекулу $C_{60}H_{36}$, поэтому их начинают использовать в качестве среды для хранения водорода. Фуллерены в воде образуют соединения $C_{60}(OH)_{26}$. Соединение фуллерена с фтором – $C_{70}F_{44}$ – используют в качестве добавок для смазочных материалов.

Создание металлоорганических комплексов типа $[(C_6H_5)_3P]_2X(C_{60})$, где X – Pt, Ir, Pd позволяет создать органические полупроводники с параметрами, меняющимися в широком диапазоне. Кластеры C_{60} под воздействием ультрафиолетового излучения образуют полимеры. При соединении их с палладием, образуются полимерные цепочки, обладающие высокой пластичностью:



C_{60} хорошо растворяется в бензоле, толуоле, тетрамеине, образуя агломераты в виде фрактальных кластеров. Эти растворы обнаруживают такое явление, как сальватохромизм – резкая зависимость оптических спектров поглощения в растворах от их концентраций и состава. Используется в нелинейных оптических элементах. Например: в удвоителях и утроителях оптической частоты излучения

в видимой области спектра или в оптических затворах. Выдерживают мощность до 10^7 Вт/см² и могут служить для защиты от лазерного излучения.

Валентный атом эндодрала находится на поверхности. Поэтому они активны, легко вступают в химические реакции и их начинают использовать в качестве связывающего реагента в хранилищах ядерных отходов и других вредных веществ.

Так как эндодралы хорошо растворяются в метаноле, ацетоне, хлороформе и легко поглощаются различными сорбентами, то для их очистки используют разделительные колонки, которые заполнены сорбентами: например, активированным углем. Прогоняют смесь сажи и эндодрала (например Sc@C₇₄) через колонку, обогащенный эндодралами материал поглощается и при промывке легко выходит, а загрязнения удаляют. Таким способом удается повысить содержание эндодралов до 99%.

Кристаллы фуллерита обрабатываются парами летучего вещества и получают твердотельные кристаллы эндодралов в виде пленок или небольших кристаллитов, например Sc₂@C₈₄. Их используют в датчиках для оптических измерений.

3.7. Соединения включения

3.7.1. Клатраты

Различают решётчатые соединения включения в которых полости возникают при образовании кристаллической решётки, иногда только в присутствии включаемого вещества. Они могут быть канальными (полости в форме канала) или клатратными (полости в форме клетки). Клатраты – одна из разновидностей соединений включения, содержащих молекулы или атомы («гости») внутри полостей кристаллической решетки «хозяина». Известны клатраты на основе кремния: например Na@Si-46. Помимо этого иногда образуются тетраэдрические кластеры из клатратов на основе SiO₂. Их называют «клатратный песок».

Газовые клатраты могут образовывать сходную конфигурацию: C₂H₆ · H₂O – «клатратный лед». Таких соединений много содержит-

ся на шельфе в Арктике и вечной мерзлоте. Содержание природного газа в них в 1000 раз больше, чем в известных месторождениях природного газа. «Клатратный лед» образуется в диапазоне температур 0 – 24 °С в зависимости от концентрации соли в морской воде. Это свойство используется для обессоливания морской воды.

Наибольшую распространенность получили клатраты на основе Si и Ge. Самый маленький клатрат – Na@Si-20, он похож на сферу, и образуется при термическом разложении NaSi в вакууме при высокой температуре. Некоторые клатраты обладают сверхпроводящими свойствами, самая высокая $T_c = 8 \text{ K}$ – у Ba₈@Si-46.

Как и фуллерены, они образуют кристаллы, которые связаны между собой ковалентными связями. Эти кристаллы имеют высокую твердость и низкую сжимаемость. У Na_x@Si-36 объемный модуль $E = 90 \text{ ГПа}$. Клатраты начинают использовать как термоэлементы в системах рефрижерации.

В случае добавления магнитных примесей образуются магнитные соединения. Например, Ba₆Ce₂Au₄@Si-42 обладает магнитными свойствами. Он образуется при охлаждении расплава стехиометрической смеси. При $T < 6,5 \text{ K}$ это соединение – ферромагнетик с коэрцитивной силой 1400 Гс. Соединение Ba₈Mn_x@Ge-46 ($x = 1 - 3$) также образуется охлаждением расплава со стехиометрическим составом и это тоже ферромагнетик. Если, например, внутрь Ge инкапсулируется 8 атомов Ba, то образуется полупроводник Ba₈@Ge-43.

3.7.2. Наноструктуры типа «гость-хозяин»

Молекулярные соединения включения образуются при наличии полостей в единичных молекулах («хозяевах») относительно небольшой молекулярной массы. Высокомолекулярные вещества позволяют получать соединения включения за счёт полостей между цепями макромолекул. Они нестойки, в растворах обычно распадаются на исходные вещества. К наноструктурам типа «гость-хозяин» относятся, например, циклодекстрины (α , β , γ). По форме они напоминают баскетбольную корзину (полости в форме канала)

и внутри нее может разместиться атом или небольшая молекула. Циклодекстрины используют в различных оптических приборах.

Каликсарены – макроциклические (чашеподобные) соединения с внутренней полостью, в которой может разместиться даже фуллерен. Их получают методом ступенчатой циклизации в основном циклической олигомеризацией фенола с формальдегидом. Они растворимы в воде и обладают высокой биологической активностью. На основе каликсарены синтезированы сенсоры для селективного извлечения различных металлов.

Контрольные вопросы

1. Какие аллотропные модификации углерода известны?
2. В чем различие между графитовыми и алмазными пленками?
3. Что такое фуллерены?
4. В чем сходство и различие между эндоэдрами и онионами?
5. Что такое клатраты?
6. Какие известны соединения включения?
7. Какое применение нашли фуллерены и эндоэдрылы

ГЛАВА 4. ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОТРУБОК, ИЗДЕЛИЙ ИЗ НИХ И ДРУГИХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА

4.1. НТ – типы, структуры и модели роста

4.1.1. Нанотрубки

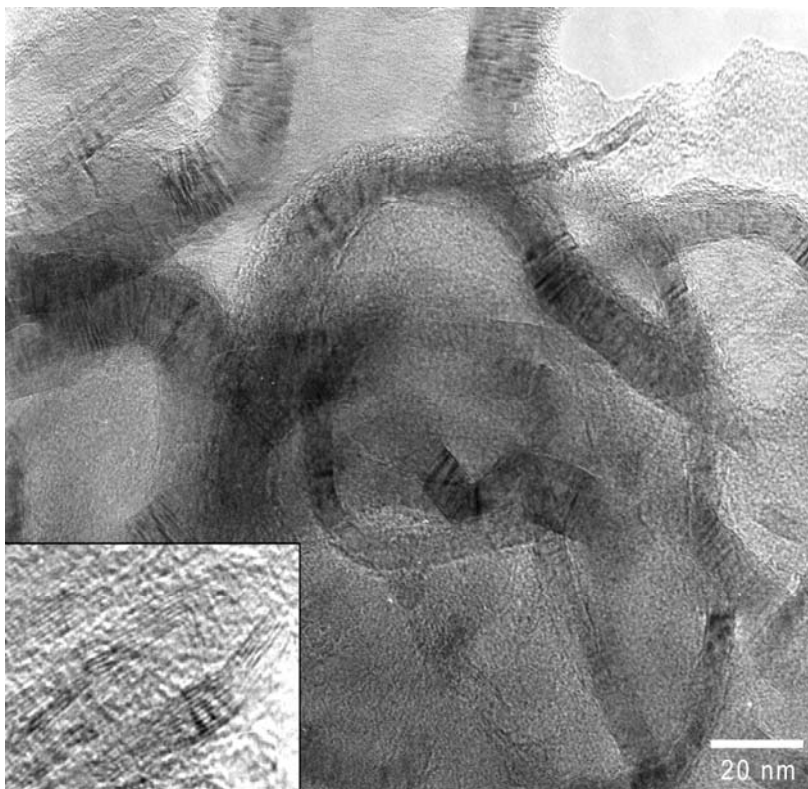


Рис. 4.1. Микрофотография глобулы из многослойных нанотрубок, полученная с помощью ПЭМ. В левом углу в увеличенном масштабе представлена конусовидная головка нанотрубок

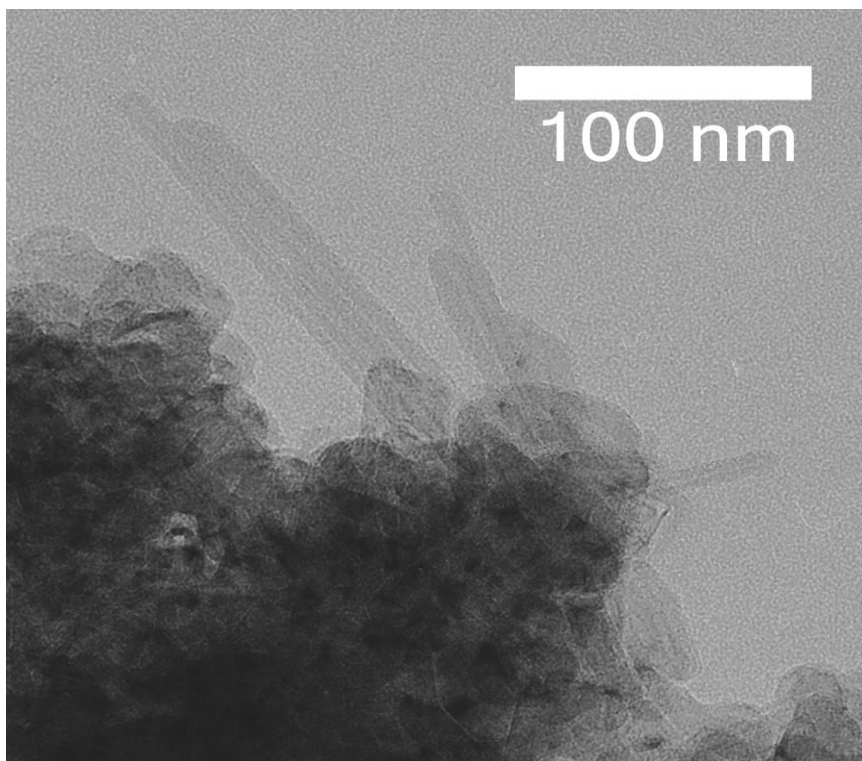


Рис. 4.2. Микрофотография зарождающихся жгутов из многослойных нанотрубок, полученная с помощью ПЭМ. Шапочки у них в виде усеченного конуса или полусферы, диаметр несколько нм

Нанотрубки (тубулены, нанотрубы, НТ) [13, 14] – углеродные наноструктуры трубчатой формы, диаметром 0,7 – 200 нм длиной до долей миллиметра, иногда и более, состоящие из одного или нескольких слоев. Их нужно отличать от микротрубок, которые в диаметре составляют 0,3 – 10 мкм. По количеству слоев НТ бывают однослойные (ОСНТ) и многослойные (МСНТ), как на рис. 4.1. Последние могут состоять из концентрических вложенных друг в друга слоев графита или быть свернутыми как свиток в трубку.

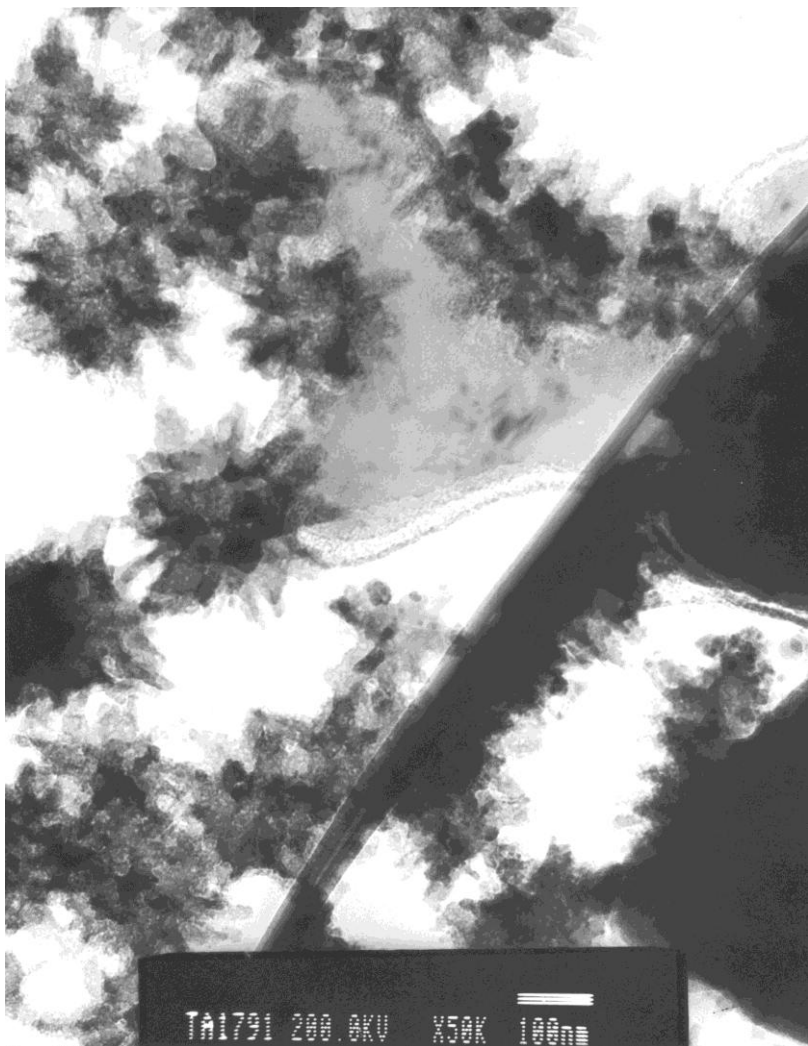


Рис. 4.3. Изображение участка углеродной пленки, содержащей пространственные структуры типа «морских ежей», связки коротких МСНТ, выращенных радиально из частиц $Y C_2$. Нанотрубки имеют диаметр ~ 16 нм и длину свыше 100 нм

Расстояние между графитовыми слоями углеродных НТ (УНТ) составляет $3,4 \text{ \AA}$. По форме сечения они могут представлять собой идеальный круг, эллипс или многоугольник. Многослойные нанотрубки чаще всего деформируются в эллиптические. На концах они могут быть открытыми или закрытыми шапочками (головками) в виде полусферы, конуса, усеченного конуса (см. рис. 4.1 и 4.2) и т.д. Упорядоченные скопления нанотрубок могут представлять собой жгуты (см. рис. 4.2), вертикально выращенные относительно подложки ряды нанотрубок, радиально подрощие из нескольких каталитических частичек нанотрубки в виде «морских ежей», (см. рис. 4.3). Часто форма скоплений нанотрубок бывает достаточно хаотичной, в виде глобул (см. рис. 4.1.), и т.п.

По форме нанотрубки вырастают прямолинейными, дефектными (с внутренними или внешними наростами), кольцеобразными, в виде спирали, разветвленные (в виде букв T, Y, V, см. рис. 4.6, 4.9). По внутреннему строению трубки бывают пустотелыми, однородными, с утолщениями, с внутренними отсеками, заполненными жидкостью или кристаллами.

Одна из интересных форм нанотрубок – изогнутые в виде крючка, в форме рыбьей кости и т.д. С помощью СТМ, ПЭМ и РЭМ были изучены полученные нанотрубки. Наблюдались как отдельные нанотрубки, так и связанные по несколько нанотрубок вместе – прообразы жгутов из нанотрубок (рис. 4.2). С помощью ПЭМ получено изображение радиальных многостенных нанотрубок в виде «морского ежа» (рис. 4.3).

4.1.2. Структура УНТ

Графитовые слои нанотрубок состоят из шестиугольных ячеек атомов (гексагонов) углерода. Сама графитовая нанотрубка, чаще всего, оканчивается крышечкой, состоящей из шести или пятиугольников. Между слоями обычно расстояние $0,334 \text{ нм}$, кратчайшее расстояние между атомами углерода $0,142 \text{ нм}$. Нанотрубки могут обладать одной из двух основных структур – «зигзагообразной», т.е. когда каждый шестиугольник расположен над другим в развернутой плоскости нанотрубки, и «кресельной», когда шестиугольники сдвинуты относительно друг друга.

Хиральность нанотрубки – ориентация графитовой плоскости, относительно оси нанотрубки, обозначается набором символов m и n , которые обозначают возможную структуру нанотрубки. Вектор \mathbf{c} соединяет две эквивалентные точки на первичном графитовом листе и $\mathbf{c} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$, где $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = 0,246$ нм, $m = 0$ – все «зигзагообразные» нанотрубки, $n = m$ – все «кресельные» нанотрубки. Угол хиральности $\theta = -\arccos(2n + m)/(n^2 + m^2 + nm)^{1/2}$. От угла хиральности, диаметра и дефектности нанотрубки зависят ее проводящие свойства. Они могут меняться от полупроводникового до металлического типа. Все нанотрубки имеют вращательную ось симметрии и обладают или зеркальную плоскость симметрии под прямым углом к этой оси или центральной инверсией. Нанотрубки располагают различным углом хиральности.

4.1.3. Модели роста

Имеется несколько моделей роста нанотрубок.

1. Модель Бейкера рассматривает каталитический рост труб из углеводородов при ГФЭ. Первоначально происходит разложение углеводорода на металлической капле катализатора. В простейшем случае геометрическое место точек вокруг металлической капли – круг, скорость поступления атомов постоянна, что и способствует росту прямой нанотрубки.

2. Модель Гамалея и Эббсена для дугового распыления углерода. Первоначально из дугового разряда оседают наночастицы. В случае, если поток частиц имеет преимущественное направление, то начинают формироваться открытые структуры. Когда разряд стабилизируется, направленный поток частиц будет падать по нормали к поверхности подложки и давать вклад в удлинение нанотрубок. Дуговой разряд нестабилен, поэтому роста нанотрубок может внезапно закончиться, поток частиц изменится, что и приведет к образованию трубок с шапочкой.

3. П. Харрис и другие предположили, что нанотрубки можно приготовить с помощью высокотемпературного теплового воздействия на фуллереновую сажу, которая конденсировалась на подложке при дуговом разряде.

4. Ииджима, Итхали, Бетрон полагали, что отдельные атомы металла или их малые кластеры могут действовать как катализаторы роста в первой фазе (т.е. по модели ПЖК). Но нужно отметить, что каталитические частицы, по-видимому, никогда не наблюдались на верхушках нанотрубок. Каталитическая частица помогает сшивать кластеры C_2 , и нанотрубка растет по спирали.

5. Кнанг и Годдард в своей модели полагают, что начальными материалами формирования однослойных нанотрубок являются моноклинические углеродные кольца и газофазные кластеры карбида кобальта в качестве катализатора.

6. Группа Смолли предполагает, что отдельный атом никеля химически адсорбируется на конце трубы и «бегает» по периферии, помогая расположиться приходящим атомам углерода по гексагональным кольцам. Любые локально неоптимальные структуры отожгутся и труба будет продолжать расти.

4.1.4. Формирование дефектов в МСНТ

Во время роста нанотрубок, особенно на первой его стадии, в основании нанотрубки могут быть значительные утолщения. На нанотрубках и внутри их часто формируются наночастицы углерода и частицы катализаторов. Время от времени в эксперименте наблюдаются нанотрубки, содержащие локтеобразные изгибы, и примерно 10 таких изгибов могут привести к образованию нанотрубочного тора или кольца, незаконченной спирали и т.д. Часто в МСНТ вырастают неравномерные полости, возникают внутренние ячейки, похожие на рыбную кость или бамбук. В местах примыкания поперечных отсеков в нанотрубках заметны большие утолщения. Кроме того, в самой нанотрубке могут быть разрывы, наросты, дефекты строения, перегородки, межплоскостные дефекты и т.д.

4.2. Дуговой метод приготовления нанотрубок

Дуговой метод получения нанотрубок был наиболее распространен. Дуговой разряд зажигается в атмосфере гелия при давлении 100 – 500 Торр, постоянном токе 50 – 200 А и напряжении

15 – 25 В между графитовыми электродами. Расстояние от анода до катода несколько миллиметров. Происходит интенсивное испарение анода. Сажа оседает на стенки камеры и на катод. При исследовании ее в ПЭМ в 1991 году Ииджима обнаружил нанотрубки. Выход их тогда был очень мал. Совершенствование данного метода позволило повысить их выход до 60% и до нескольких граммов. Это достигается при интенсивном охлаждении электродов проточной водой и автоматической стабилизацией расстояния между электродами. Увеличение электродов до 19 мм в диаметре позволило собирать до 90% всей массы осадка в виде многослойных трубок длиной до 40 мкм, собранных в пучки диаметром до 50 мкм. Наряду с нанотрубками в саже наблюдались другие наночастицы и нанокристаллы. Например снижение давления гелия может привести к уменьшению выхода нанотрубок и к увеличению выхода фуллеренов. Распределение нанотрубок по размерам и углу хиральности зависит от условий горения дуги.

Дуговое приготовление пленок в присутствии катализаторов позволяет поднять выход нанотрубок, улучшить их характеристики. В качестве катализаторов использовались, например, порошки Gd или Gd_2O_3 , которые перемешивались с графитом (3 – 6% Gd, остальное графит), и запрессовывались в отверстие анода диаметром 3,2 мм. Сам анод имел диаметр 8 мм. Дуга загоралась при расстоянии между электродами 3 – 6 мм, при токе 85 А, давлении гелия 500 Торр. Получались однослойные нанотрубки длиной 75 нм. Параметры нанотрубок, относительное содержание частиц, форма и размер оболочек, химический состав и кристаллическая структура заключенного в них материала определялось типом металла, используемого в качестве катализатора, а также параметрами дугового разряда. Металлы группы железа в качестве катализаторов способствуют получению однослойных нанотрубок (Fe, Co, Ni). Причем в случае смеси катализаторов значительно повышается выход одностенных нанотрубок, чем при одном катализаторе. В настоящее время широко распространена смесь с отношением материалов: Y : Ni : C = 4,2 : 1 : 95.

В основном нанотрубки, имеющие одну оболочку, растут только в присутствии металлов – катализаторов. Причем структура и механизм роста одностенных нанотрубок определяется тем, какие

металлы и их соединения использовались в качестве катализаторов. Связки коротких (менее 100 нм) одностенных нанотрубок («морской еж»), выросшие на наночастицах из карбида металла, получают в дуговом разряде в случае, когда в состав анода входили иттрий или некоторые лантоноиды: La, Gd, Nd, Ho и др. Исследование сажи, собранной на разных расстояниях от дуги, показывает, что на наночастицах из сплава лантана с углеродом связки одностенных нанотрубок вырастают в местах, где эти наночастицы находятся в газе вблизи дуги в области с температурой 800 – 1000 К.

Если в состав испаряемого образца кроме графита входят никель или кобальт или их смесь с другими металлами, то происходит образование структуры, похожей на паутинку. Ее нити образованы одностенными нанотрубками или их связками (жгутами). Внутри паутины находятся комочки аморфного углерода с наночастицами металла. Если в состав анода входит железо, а в качестве буферного газа используют метан, то наночастицы состоят из цементита.

Первоначально предполагалось, что атомы металла находятся на конце нанотрубки и препятствуют ее закрытию во время роста. Было обнаружено, что распределение нанотрубок по размерам и диаметрам неоднородно. Так как каталитическая активность кластера зависит от его размера, то не атом, а кластер металла, находящийся на конце нанотрубки, является катализатором ее роста. Действительно кластер никеля размером менее 1 нм был обнаружен на конце нанотрубки. Предположение, что именно кластер является катализатором, предварительно подтверждается тем фактором, что при использовании смеси никеля и железа, никеля и платины, никеля и кобальта получается больший выход одностенных нанотрубок, чем при использовании этих металлов по отдельности. Это означает, что катализатором является не одиночный атом, а кластер, состоящий из атомов разных металлов. Присоединяющиеся к кластеру атомы углерода диффундируют к началу нанотрубки и могут по одному встраиваться в него, что является более вероятным процессом, чем образование следующей оболочки или другой нанотрубки с большим диаметром. Так как в последнем случае необходимо сразу несколько десятков атомов углерода.

4.3. Способы формирования нанотрубок с помощью лазера и электронного луча

4.3.1. Лазерный метод получения УНТ

Для получения нанотрубок используется лазерный метод, схема которого аналогична той, что представлена на рис. 1.7. Графитовая мишень диаметром 1,25 см находилась в печи в кварцевой трубке диаметром 2,5 см и длиной 50 см. Мишень обдували аргоном при давлении 500 Торр и облучали с помощью лазера на стекле из неодима импульсами второй гармоники ($\lambda = 0,532$ мкм) длительностью 10 нс, энергией 250 мДж при частоте повторения 10 Гц. Диаметр пятна на мишени составил 3 – 6 мм. Для достижения однородного распыления мишени чаще всего ее вращают или смещают. В качестве подложки в данной установке использовалась кварцевая трубка. Она нагревалась до 1200 °С. По мере уменьшения температуры нагрева качество нанотрубок падало от бездефектных при 1200 °С до богатых дефектами при 900 °С, и до полного отсутствия нанотрубок при 200 °С. Нанесенное покрытие из графита соскребали со стенок кварцевой трубки. Таким способом получают многослойные нанотрубки в 4 – 24 слоя, длиной до 300 нм.

Использование металлических катализаторов приводит к резкому увеличению содержания НТ в покрытии. Их качество заметно улучшается, уменьшается количество дефектных образцов, и образуются преимущественно ОСНТ со средним диаметром 1,5 нм. Для этого мишень изготавливают из графита со смесью металлического порошка. На первой стадии пастой из металла и оксида металла с углеродной связкой заполняли форму диаметром 1,25 см. На второй стадии данную форму помещали под гидравлический пресс и выдерживали при 120 °С в течение 4 – 5 часов. Спеченную таким образом мишень вулканизировали при 810 °С в течение 8 часов в потоке аргона, затем при 1200 °С в течение 12 часов также в потоке аргона. Выход нанотрубок диаметром 1 нм растет с ростом температуры печи при напылении и максимален для смесей кобальт-никель и кобальт-платина до 80%, а для смесей кобальт-медь и никель-платина выход нанотрубок ниже. Получали нанотрубки вы-

сокого качества, без наростов, которые образуются иногда при дуговом разряде. Следует отметить, что сажа с нанотрубками диспергировалась в метаноле с помощью ультразвука в течение 1 часа, затем высаживалась на предметную сеточку для изучения в ПЭМ.

В другом эксперименте изучалось влияние мишени для лазерного распыления и температуры на диаметр и симметрию одностенных нанотрубок. Использовался лазер Nd:YAG с последовательностью двух импульсов ($\lambda = 522$ нм и 1064 нм) с частотой 20 Гц. Луч от него фокусировался в пятно диаметром 3 нм на графитовой мишени, содержащей наполнитель либо железо/никель (атомные доли 0,6%/0,6%), либо кобальт/никель (атомные доли 2,6%/2,6%). Каждая мишень помещалась в кварцевую трубу по центру трубчатой печи диаметром 30 см, через которую подавался аргон с давлением 500 Торр. Этот поток аргона переносил продукты реакции из плазмы на охлаждаемую водой холодную медную пластину. Температура роста определялась с помощью оптического пирометра. Для температур больших 780 °С нанотрубки объединялись в жгуты, диаметр которых растет линейно от 2 нм (при 780 °С) до 12 нм (при 1050 °С). Число жгутов растет прямо пропорционально температуре. Средний диаметр НТ также растет от 0,8 до 1,5 нм с увеличением температуры. На рентгенограммах этих образцов отмечены пики в диапазоне $2\Theta = 6,18 - 6,58^\circ$, что соответствует наличию нанотрубок. Наиболее интересные результаты получены при использовании последовательности из двух лазерных импульсов, которая обеспечивает наиболее однородный прогрев материала мишени. При определенных условиях напыления получают нанотрубки с узким распределением диаметра порядка 1,4 нм и регулярным образом упакованными жгутами диаметром 10 нм, содержащие около сотни индивидуальных нанотрубок.

Важная особенность получения НТ с помощью лазера – это высокая чувствительность их параметров к характеристикам лазерного излучения. В одном из экспериментов использовалась спрессованная смесь графитовой пудры с размерами частиц 4 мкм, порошком кобальта и никеля с атомными долями по 0,6 %. Оказалось, что характер распределения углеродных нанотрубок по диаметру сильно зависит от длительности импульса $\tau_{\text{имп}}$ и пиковой интенсивности

облучения $P_{\text{пик}}$. При $\tau_{\text{имп}} = 5,75$ нс и $P_{\text{пик}} = 0,2$ МВт \cdot см⁻² диаметр нанотрубок 1,22 нм, индексы хиральности (9,9) и диаметр 1,08 нм с индексами хиральности (8,8). Рост $P_{\text{пик}}$ до 0,9 МВт \cdot см⁻² приводит к увеличению числа трубок с индексами хиральности (8,8), а также к появлению нанотрубок с диаметром 1,35 нм с (10,10), при этом средний диаметр нанотрубок падает. Вообще с ростом $P_{\text{пик}}$ снижается средний диаметр УНТ.

При лазерном осаждении в качестве буферного газа можно использовать азот (давление 500 Торр). От неодимового лазера с $\tau_{\text{имп}} = 8$ нс излучение второй гармоники фокусировалось на мишени с плотностью энергии 3 Дж \cdot см⁻². Использовалась мишень из графита с наполнителем никель/кобальт с атомными долями по 1,2%. Было получено до 50% ОСНТ диаметром 1,3 – 1,4 нм. Большинство трубок соединены в жгуты диаметром до 30 нм.

Для получения одностенных нанотрубок также использовался CO₂ лазер (постоянного действия) с $\lambda = 10,6$ мкм. Луч лазера фокусировался на мишени в пятно диаметром 0,8 мм плотностью излучения $P = 12$ кВт/см². Мишень диаметром 5,5 – 6 мм помещалась в вакуумную камеру. Она состояла из графита и целого ряда добавок металлов (Ni, Co, Y, Fe, La и т.д.). В качестве рабочего газа использовались аргон, азот и гелий при давлении 400 Торр. При распылении мишень непрерывно вращалась вокруг своей оси и двигалась вверх-вниз. Чтобы уменьшить ее распыление, над мишенью располагалась кварцевая трубка. На ее медные части, и корпус камеры оседала сажа. Из этой сажи выделяли нанотрубки, причем наибольший выход был при отношении катализаторов Ni : Y : C = 4,2 : 1 : 95. Диаметр УНТ оказался порядка 1,4 нм и они были организованы в жгуты диаметром 20 нм и длиной до 1 мкм. Состав и давление рабочего газа также не очень значительно влияли на выход нанотрубок.

4.3.2. Использование сфокусированного солнечного излучения и электронного луча

Графитовая мишень с катализатором (Ni 2%, Co 2%) помещалась в печь и нагревалась до 1200 °С. Затем облучалась сфокусированным солнечным светом в аргоне до 2900 – 3000 °С. С ростом

давления рабочего газа растет выход нанотрубок, достигая максимума при давлении 600 мбар. Средний диаметр нанотрубок 1,3 нм и они объединены в жгуты диаметром 10 – 20 нм и длиной несколько микрометров.

Электронный луч в вакууме 10^{-6} Торр воздействовал на графит и пары конденсировались на кварцевой подложке. В результате получены длинные многослойные нанотрубки в приготовленной пленке.

4.4. Химические методы изготовления нанотрубок

4.4.1. Электролитический метод

Электролитический синтез осуществлялся следующим способом. В качестве анода использовали графитовый цилиндр диаметром 4 см, длиной 10 см, в качестве катода – графитовый стержень диаметром 3 мм. Электроды погружались в сухой LiCl на глубину 1 – 3 см. Система заполнялась Ar при давлении $P = 500$ Торр, нагревалась до температуры $604\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($604\text{ }^{\circ}\text{C}$ – точка плавления LiCl). Электролиз осуществлялся при токе $I = 1 - 50$ А, напряжении $U = 20$ В в течение $t = 2$ мин. Это давало 30 – 80 мг сажи, которую затем в течение 4 часов обрабатывали в смеси толуола с водой. Сухой остаток обрабатывался с помощью ультразвука в ацетоне в течение 20 мин и высаживался на предметную сетку для изучения в ПЭМ. В результате наблюдались нанотрубки различной морфологии, а также углеродные наночастицы, ионы, спиральные и закрученные структуры. Содержание УНТ в саже было 20 – 30%. Относительный выход нанотрубок и инкапсулированных частиц растет с уменьшением тока и глубины погружения катода. Оптимальные значения напряжения $U = 3 - 4$ В, а тока для образования нанотрубок 3 – 5 А. Количество полученного материала примерно пропорционально току электролиза. При больших токах (10 – 30 А) появляются преимущественно частицы в оболочках в виде многогранников и аморфный углерод, а при меньших токах (порядка 1 А) образуется только аморфный углерод. Полученные нанотрубки многослойные и имеют расстояние между стенками 0,34 нм.

4.4.2. Методы химического синтеза УНТ

Каталитический крекинг ацетилена основан на процессе термического распада (крекинге) ацетилена в присутствии катализаторов. По своей сути это газофазная химическая реакция [13]. В кварцевую трубку диаметром 4 мм и длиной 60 см помещалась керамическая чашечка с 20 – 40 мг катализатора. Ацетилен (C_2H_2 2,5 – 10%, плюс N_2) в течение нескольких часов продувался через трубку, нагретую до температур 773 – 1073 К, со скоростью 0,15 – 0,59 молей C_2H_2 в час. Для приготовления катализатора хлопья аморфного углерода вводятся в растворы металлических солей (оксалат железа или кобальта, либо ацетат никеля или меди), что приводит к образованию окруженных графитом частичек металлов с массовым содержанием 0,5 – 10%. Кроме того, в водный раствор нитратов железа или кобальта вводится силикагель. Массовое содержание металла в SiO_2 составляет 2,5%. Все образцы катализаторов высушивались в течение нескольких часов при температуре 403 К, затем кальцинировались при температуре 773 К в потоке $N_2 + H_2$ (10%) в течение 8 часов. Каталитический распад ацетилена осуществлялся при 700 °С после чего были получены аморфный углерод, нити из него диаметром 10 – 130 нм и нанотрубки длиной до десятка мкм. При использовании катализатора на основе кобальта наряду с обычными нанотрубками получались спиральные нанотрубки. Было обнаружено, что обработка катализатора после синтеза нанотрубок смесью азота и водорода при 873 °С приводит к испарению аморфного углерода и очистке от него поверхности. Получены ОСНТ разного диаметра, а также МСНТ с внутренним диаметром 3 – 7 нм, внешним диаметром 15 – 20 нм, длиной до 30 мкм, имеющие 8 – 10 графитовых слоев.

Для получения большого количества нанотрубок в последнее время широко используется метод термического химического осаждения из пара (CVD). При использовании данного метода очень важно тщательно подготовить подложки, в качестве которых использовали пластины *p*-Si (100) размером 20 × 30 мм, термически окисленные на 300 нм. На этот окисел испарением в вакууме наносили 200 нм кобальта при давлении $p = 10^{-6}$ Торр. Затем подложки

погружали в разбавленный раствор HF на 100 – 200 с, и после за-
гружали в кварцевый CVD-реактор. Там они предварительно обра-
батывались в потоке NH₃ 10 – 30 мин при 950 °С. Затем выращива-
лись нанотрубки в потоке ацетилена в течение 10 – 20 минут при
950 °С. Для исследования на ПЭМ нанотрубки отделялись от под-
ложки с помощью ультразвуковой обработки в ацетоне и высажи-
вались на предметную сетку для микроскопа. Для исследования в
растровом электронном микроскопе брали части образца. В резуль-
тате на фотографиях, полученных с помощью РЭМ, обнаружили
«лес» вертикально стоящих УНТ с однородной длиной ~ 20 мкм,
диаметром 80 – 120 нм. Причем каталитические частицы кобальта
на Si/SiO₂ подложке имели диаметр, аналогичный диаметру нанот-
рубок, и плотность их распределения по поверхности подложки
 $1 - 2 \cdot 10^9/\text{см}^2$.

На микрофотографиях, полученных с помощью ПЭМ, обнару-
жено, что все нанотрубки состоят из пустотелых отсеков и выгля-
дят подобно бамбуку. Каждый отсек замкнут крышкой с кривиз-
ной, направленной в сторону кончика всей нанотрубки. Ни в одном
отсеке не наблюдалось наличие частиц кобальта. Расстояние между
крышками отсеков тем больше, чем меньше диаметр нанотрубки.
Графитовые слои каждого отсека объединяются со стенкой без де-
фектов и под малым углом в несколько градусов, при этом возраст-
ает толщина стенки. Обычно длина каждого отсека в среднем рав-
няется 30 – 150 нм. Как оказалось, толщина стенки нанотрубки ос-
тавалась почти неизменной, при этом непрерывно происходило
исчезновение внешнего графитового слоя нанотрубки. Были обна-
ружены бамбукообразные нанотрубки с внешним диаметром
120 нм, у которых отсеки имели вид конусов, лежащих периодиче-
ски внутри нанотрубки. Хотя толщина стенки нанотрубки изменя-
лась в месте пересечения отсеков, внешний ее диаметр оставался
тем же по всей ее длине. Модель роста таких нанотрубок близка к
модели роста обычных нанотрубок, т.е. на каталитической частице
появляется полусферический кластер – кончик нанотрубки, кото-
рый имеет размер, имитирующий диаметр растущей нанотрубки.
Этот кончик движется вверх от подложки под действием толкаю-
щих его вверх сил, возникающих на месте каталитической реакции,
и под кластером нарастает нанотрубка.

В другом эксперименте по приготовлению нанотрубок CVD методом подложки также прошли специальную обработку и подготовку. На стекло, покрытое 100 нм хрома, при комнатной температуре напыляли ионным пучком в аргоне аморфную пленку C : Co 40 нм толщиной. Такую подложку помещали в печь установки CVD, которая продувалась смесью азота и ацетилена (1 : 1) при давлении $p = 100$ Торр, температуре 570 °С в течение 20 мин. Вырастала зеркально гладкая пленка с нанотрубками диаметром 10 – 20 нм, длиной порядка 1 мкм. Отметим, что шероховатость такой пленки с нанотрубками лишь примерно в 2 – 4 раза выше, чем самого стекла, что важно для практических применений.

4.5. Магнетронный, токовый и другие способы синтеза нанотрубок

4.5.1. Магнетронный метод выращивания МСНТ

Для приготовления графитовых пленок с нанотрубками использовалась высоковакуумная установка, оснащенная магнетроном на постоянном токе (рис. 4.4). На магнетроне, охлаждаемом проточной водой, с помощью легкоплавких сплавов крепилась мишень из реакторного графита высокой чистоты. Металлические катализаторы размещались на мишени таким образом, чтобы при распылении выполнялось соотношение $C : Y : Ni = 94 : 5 : 1$. После предварительной откачки до 10^{-6} Торр в камеру напускали аргон до давления $\sim (2 - 5) \cdot 10^{-2}$ Торр, затем зажигали плазму. Электрический режим разряда: постоянный ток питания мишени 50 – 100 мА, напряжение разряда 300 – 500 В. В качестве подложек использовали сапфир, Ni, Zr_2O_3 , фторопласт, стекло.

Подложки закреплялись на расстоянии 3 – 5 см от мишени. В результате получалась черная блестящая графитовая пленка, содержащая до 40% многостенных нанотрубок различного диаметра (от 4 до 16 нм) с максимумом распределения 8 нм. Гистограмма процентного содержания углеродных нанотрубок в зависимости от их диаметра показана на рис. 4.5. Межплоскостное расстояние в нанотрубках составило $3,5 \text{ \AA}$.

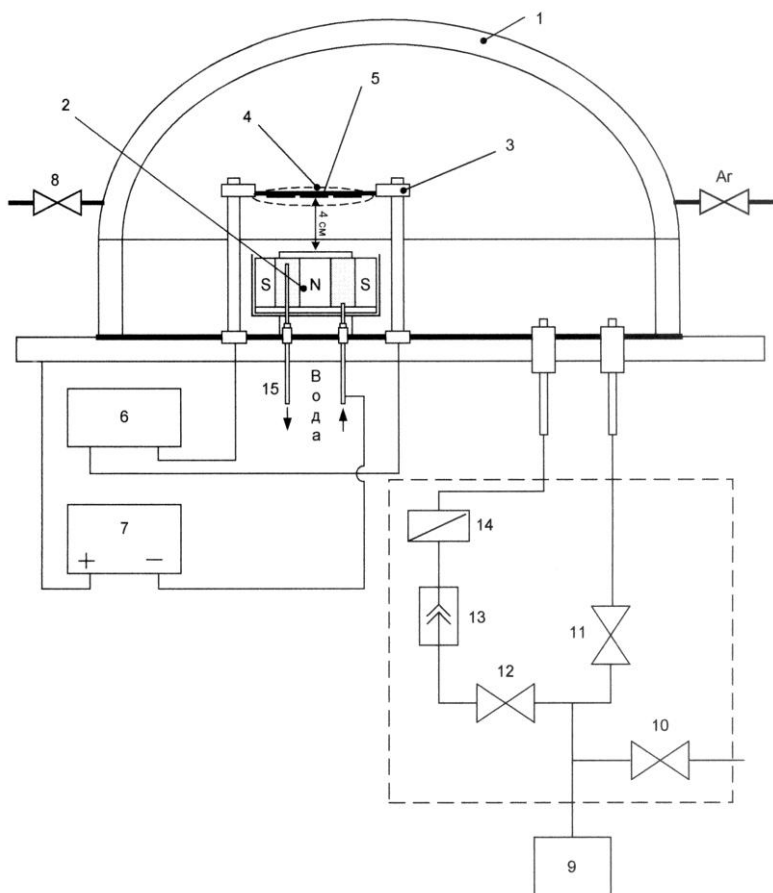


Рис. 4.4. Схема магнетронной установки для напыления нанотрубок: 1 – вакуумная камера; 2 – магнетронный узел с мишенью; 3 – держатель нагревателя; 4 – нагреватель ленточный; 5 – подложки; 6 – блок питания нагревателя (4); 7 – блок питания магнетрона; 8 – натекатель камеры; 9 – форвакуумный насос (ФН); 10 – натекатель ФН; 11 – байпасный клапан; 12 – форвакуумный клапан; 13 – паромасляный насос; 14 – высоковакуумный затвор. Для охлаждения мишени через вакуумноплотные трубки 15 подается вода

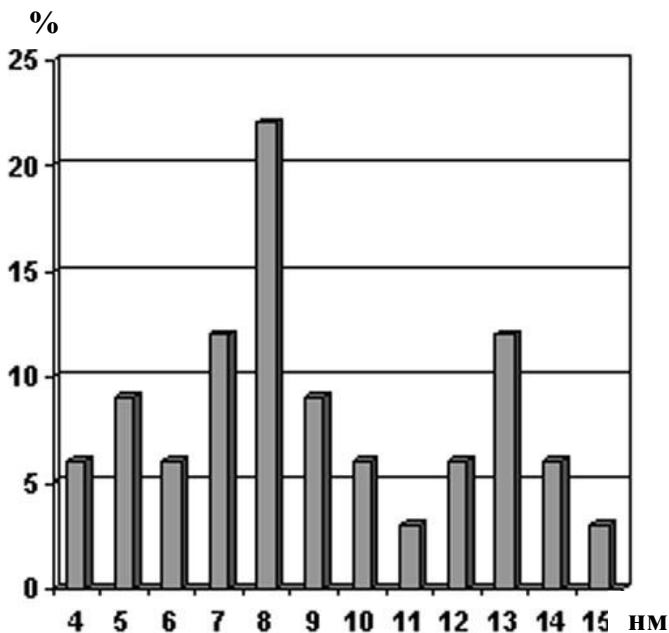


Рис. 4.5. Процентное содержание в образцах нанотрубок разного диаметра

Для исследований на ПЭМ пленку соскабливали, измельчали и наносили на предметную сеточку ПЭМ. Иногда пленки соскабливали с подложки, измельчали и помещали в бензол. Далее взвесь обрабатывалась в ультразвуковой установке и высаживалась на предметную сеточку ПЭМ. Длина нанотрубок составляла более 200 нм. Помимо обычных нанотрубок, были получены кольцевые нанотрубки диаметром 8 – 10 нм. Средний диаметр колец составил порядка 300 нм. Также наблюдались клубки нанотрубок (см. рис. 4.1), жгуты нанотрубок (см. рис. 4.2), «морские ежи» (см. рис. 4.3), онионы (см. рис. 3.2.), нанокристаллиты и т.д.

4.5.2. Токовый метод формирования УНТ

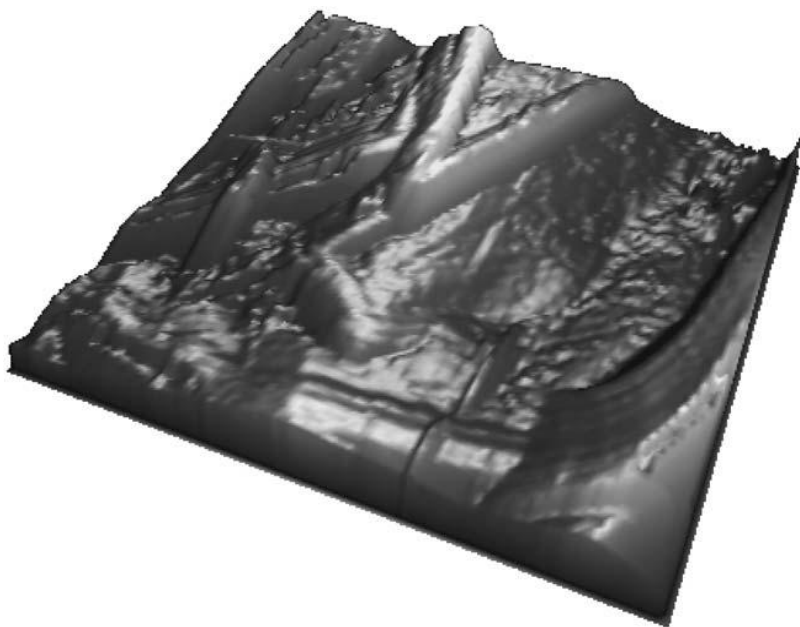


Рис. 4.6. Трехмерное изображение V-образной углеродной нанотрубки на поверхности графитовой бумаги после токового отжига полученное с помощью СТМ

Для приготовления нанотрубок токовым методом использовалась вакуумная установка, показанная на рис. 4.4. Только между держателями нагревателя 3 вместо нагревателя 4 размещалась графитовая бумага размера $1,3 \cdot 1,3 \text{ см}^2$, через которую пропускали ток. Графитовая бумага состояла из волокон диаметром $5 - 10 \text{ мкм}$ и имела пористость 81%. Бумага нагружалась катализаторами (Ni, Co или Fe) следующим образом. Приготавливался однородный раствор: 2 мл тетраэтилоксидосиликата, 2 мл этанола, 1,5 мл водного раствора нитрата никеля и нитрата кобальта. Затем добавляли 0,5 мл 10% раствора HF. Образовывался силикатный гель, в который погружали пластину графитовой бумаги. Затем вынимали и

высушивали при комнатной температуре. На графитовой бумаге образовывался тонкий слой силиката с нитратов никеля и кобальта.

Эта бумага подсоединялась к электродам и первоначально нагревалась до 400 °С в аргоне для разложения нитратов и окисления металлов. Затем отжигали бумагу при 700 °С в аргоне 2 мин. Получены многостенные нанотрубки диаметром 10 – 30 нм и длиной до 1 мкм, с количеством слоев от 10 до 30. Обнаружены были также V и Y-образные углеродные нанотрубки на поверхности графитовой бумаги. Изображение V-образной МСНТ, полученное с помощью СТМ, представлено на рис. 4.6, а Y-образной МСНТ – на рис. 4.9.

4.5.3. Другие методы приготовления нанотрубок

Использовались монокристаллические слоистые пластины 6H-SiC с полированной гранью C (0001) размером 1 × 4 × 0,2 мм. Пластины с гранью C нагревались до 1200, 1250, 1300 и 1700 °С 30 мин в вакуумной печи при давлении 10⁻⁴ Торр с помощью графитового нагревателя, разогреваемого током. На грани C выростал лес параллельных углеродных нанотрубок диаметром 3 – 5 нм и длиной 0,25 мкм перпендикулярно к поверхности грани.

Синтез однонаправленных жгутов кристаллических нанотрубок с помощью пиролиза аэрозоля производился из смеси Fe(C₅H₅)₂/C₆H₆ в атмосфере аргона. Смесь распылялась через сопло диаметром 0,35 мм в кварцевую трубу диаметром 10 мм и длиной 300 мм, которая находилась в печи, нагретой до 700 – 950 °С. Сопло выступало в качестве пульверизатора, через который под давлением продувался аргон в течение 5 – 15 минут, затем при этой же температуре проводился дополнительный отжиг в течение 15 минут. Полученный осадок обрабатывался ультразвуком в ацетоне 30 минут и затем исследовался с помощью ПЭМ. Были получены круглые жгуты однонаправленных кристаллических толстых многостенных нанотрубок диаметром 150 – 200 нм при температуре 850 °С. При 900 °С были получены сплетенные сетки нанотрубок диаметром 30 – 100 нм. При температуре более 950 °С было получено волокно из нитей диаметром менее 100 нм с нецилиндрической высокоориентированной морфологией. Толстые нанотрубки

иногда имели стенки, состоящие из 150 слоев графита с высокой степенью кристалличности. Предполагалось, что эти толстые нанотрубки растут из Fe-C кластера.

Нанотрубки также выращивались с помощью химического осаждения их пара, стимулированного высокочастотной плазмой. Брали кварцевый химический реактор, через который пропускали поток метана и водорода при давлении 250 – 300 Па. Внутри его зажигали плазму с мощностью питания 500 Вт, с частотой 2,45 ГГц, температурой роста 650 °С. Пленки высаживались на подложки Ni и Ni-Fe-Cr, к которым во время осаждения прикладывался отрицательный потенциал – 250 В. Из пленок были выделены нанотрубки, которые имели вид конусов, вложенных друг в друга (близкие по виду к бамбукообразным нанотрубкам) и диаметр 60 – 80 нм.

Аналогичная система химического осаждения из пара с высокочастотной плазмой использовалась для осаждения нанотрубок. Мощность, подаваемая плазмой 5 кВт на частоте 2,45 ГГц, вводилась волноводами с внутренним диаметром : дюймов в цилиндрическую ростовую камеру из нержавеющей стали. Образец нагревался графитовым нагревателем и на него предварительно напылялся тонкий слой порядка 2 нм катализатора кобальта. Первоначально образец помещался в атмосферу водорода при давлении 20 Торр и нагревался до 825 °С. Затем подавалась мощность 1 кВт и зажигалась плазма в смеси $\text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}_2$. Однонаправленные углеродные нанотрубки выращивались на кремниевых подложках перпендикулярно к плоскости подложки. Они имели диаметр около 30 нм и длину до 12 мкм. Расстояние между нанотрубками соответствовало расстоянию между островками катализатора кобальта, и в среднем равнялось 150 нм. Соответственно, количество нанотрубок было $\sim 4,4 \cdot 10^9/\text{см}^2$. Скорость роста нанотрубок достаточно велика около 100 нм/с. Частиц кобальта на кончиках нанотрубок не обнаружено. Нанотрубки росли только там, где присутствовал кобальт. Это дало возможность выращивать нанотрубки на тех поверхностях, где это необходимо. Специально выращивались нанотрубки на различных произвольных поверхностях, например на оптическом волноводе SiO_2 толщиной 125 мкм. При этом нанотрубки вырастали перпендикулярно к поверхности волновода. Показано, что

при обычном термическом осаждении из газа, нанотрубки растут хаотично, а в плазме – однонаправлено.

4.6. Формирование жгутов и кристаллов из УНТ. Выращивание НТ, вертикально ориентированных к подложке

4.6.1. Связки и кристаллы из нанотрубок

Многостенные нанотрубки, полученные дуговым методом, и одностенные нанотрубки, осажденные на подложку, часто растут жгутами. Считается, что зародыши нанотрубок, адсорбированные на подложку, собираются на ней в островок, а из него уже растут жгуты (связки нанотрубок). Пленки с нанотрубками получают также методами плазменной абляции, очищают фильтрацией в присутствии ультразвука и осаждают на подложку GaAs. Толщина такого покрытия 0,5 мкм, характерный диаметр нанотрубки 1,4 нм, а диаметр жгута 20 нм. Жгуты нанотрубок получали дуговым методом в атмосфере гелия при давлении 660 мбар. Использовались два графитовых электрода. Один фиксировался, а второй (анод) мог смещаться по мере расходования материала. Он высверливался в центре и наполнялся смесями Ni + Co + C либо Co + Y + C, либо Ni + Y + C в различных пропорциях. Через электроды пропускался ток 100 А, температура плазмы достигала 4000 К. После 10 минут распыления образовывался осадок, содержащий жгуты нанотрубок, в которых их было более 20 штук. Они были упакованы в треугольную решетку, диаметр нанотрубок порядка 1 нм. Наилучшие результаты получены в смеси с атомными долями 4,4% Ni + 1% Y.

Для приготовления жгутов также использовалась энергия солнечного излучения. В высоковакуумной установке в атмосфере аргона находилась смесь порошков графита с катализаторами (2% никеля + 2% кобальта). Лучи от солнца фокусировались на порошке, и смесь начинала испаряться. Были получены многостенные нанотрубки при давлении аргона 250 мбар, а при 400 – 600 мбар были получены только жгуты одностенных нанотрубок диаметром 10 – 20 нм, в них более 20 нанотрубок диаметром 1,3 нм длиной до

11 мкм. Нанотрубки в жгутах также образуют треугольную решетку.

Было обнаружено, что жгуты из 10 – 1000 одностенных нанотрубок, полученные при напылении углерода на подложку, являются квазикристаллами из нанотрубок, с одинаковым диаметром равным диаметру фуллерена C_{60} . Постоянная решетки квазикристалла из нанотрубок равна постоянной решетки фуллерита C_{60} . Число дефектов в полученном кристалле из нанотрубок может определяться количеством дефектов в исходной пленке фуллерита C_{60} (в случае, если эта пленка наносилась в качестве буферного слоя).

4.6.2. Вертикально ориентированные к подложке нанотрубки

Выращивание большого числа одинаковых вертикально ориентированных к подложке нанотрубок на значительной площади возможно при обеспечении одинаковых условий протекания процесса их приготовления на всех участках поверхности подложки. Поэтому нужны подложки с высокой степенью поверхностной однородности. Важное значение имеет развитие методов нанесения одинаковых по размеру частиц катализаторов на поверхность большой площади.

В результате многочисленных исследований было установлено, что наиболее высокая степень однородности нанотрубок, выращиваемых методом химического осаждения, достигается при использовании пористой подложки с максимально высокой степенью однородности пор. При этом оптимальной является ситуация, когда поры заполнены частицами металлического катализатора, размер которых совпадает с размерами пор. В этом случае диаметр нанотрубок, отрастающих от частиц катализатора, оказывается близок размеру частиц, и соответственно, к размеру пор. Если поры обладают достаточной глубиной, а их поверхностная плотность велика, то нанотрубки вырастают практически строго перпендикулярно к поверхности подложки, и характеризуются высокой степенью однородности.

Таким образом, проблема выращивания больших массивов нанотрубок, вертикально ориентированных к поверхности подложки, связана с приготовлением поверхности подложки и нанесением

катализаторов. Для этого в качестве подложки успешно использовали мезопористые пластины из оксида кремния, легированного металлическим катализатором, мембраны из анодированного оксида алюминия, микropористые кристаллы $AlPO_4$ и др.

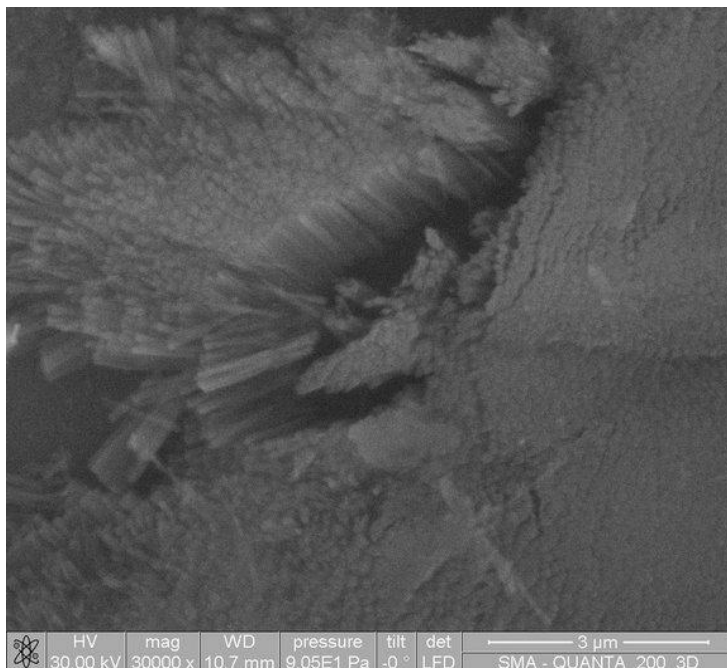


Рис. 4.7. Микрофотография нанотрубок, выращенных вертикально к подложке, полученная с помощью РЭМ

На рис. 4.7 показана микрофотография нанотрубок, выращенных на пористой кремнии вертикально к подложке.

Мезопористая подложка была изготовлена с использованием гидролиза тетраэтоксилана $(C_2H_5O)_4Si$ в растворе (0,1 – 1,5 М) нитрата железа при соотношении их частей 1 : 4 : 10 – 1 : 4 : 14. В раствор добавлялись HF или HCl (0,2 М). После высушивания в течение 7 дней при $60^\circ C$ получившегося геля, его на протяжении

10 часов подвергали обработке при 450 °С и давлении 0,1 Торр. Это приводило к образованию пористого материала с достаточно высокой однородностью пор, которые заполнялись наночастицами оксида железа. Затем он восстанавливался в течение 5 часов при 550 °С и давлении 172 Торр в потоке $N_2 + H_2 = 1 : 10$.

В результате на дне пор образовывались частицы железа. Проводился процесс распада ацетилена при 700 °С и на этих подложках вырастали в течение двух часов слой 30 мкм толщиной из одинаково ориентированных перпендикулярно к подложке прямолинейных МСНТ диаметром 30 нм. Расстояние между ними было ~100 нм. На их вершинах обнаружено соотношение материалов 98,76% С + 1,09 Fe. Пленка из таких нанотрубок легко отделяется от подложки и может быть расколота в направлении оси нанотрубок.

4.7. Технологии обработки нанотрубок

4.7.1. Получение открытых УНТ

При использовании электрической дуги с графитовыми электродами образуются преимущественно многостенные нанотрубки, диаметр которых изменяется от одного до нескольких десятков нм. Распределение нанотрубок по размерам критическим образом зависит от условий горения дуги и не воспроизводится от одного эксперимента к другому. Частичное преодоление этого стало возможным благодаря использованию процедуры обработки данного материала сильными окислителями. Методы очистки и обработки нанотрубок с помощью окислителей основаны на том обстоятельстве, что реакционная способность протяженного графитового слоя, содержащего шестичленные графитовые кольца и составляющих поверхность нанотрубок, значительно меньше соответствующей характеристики для сфероидальной поверхности кончика нанотрубки, содержащей также некоторое количество пятичленных колец.

Это подтверждается следующим экспериментом. Сравнивали скорости окисления фуллерена C_{60} и нанотрубок на воздухе. Оказалось, что фуллерен окисляется при температуре на 200 °С ниже

(порядка 550 °С), чем нанотрубки (750 °С). Наблюдения, выполненные с помощью электронного микроскопа, показали, что окисление происходит преимущественно на конце нанотрубки и способствует в первую очередь разрушению ее сфероидальной вершины. При 800 °С в течение 10 минут примерно 20% нанотрубок оказываются открытыми. Наряду с окислением вершины, происходит удаление внешних слоев нанотрубки, которое начинается с привершинной области и имеет место даже в случаях не полностью удаленных вершин. Углеродные наночастицы, имеющие обычно форму неправильных многогранников, также характеризуются более высокой реакционной способностью, чем нанотрубки. Это позволяет использовать процесс окисления углерода при высокой температуре для превращения катодного осадка, содержащего наряду с многослойными нанотрубками также многообразные наночастицы, в материал, состоящий преимущественно из однослойных нанотрубок. Таким образом путем окисления при 730 °С удалось удалить все наночастицы из образца. Кроме кислорода из воздуха для очистки и раскрытия нанотрубок, а также для удаления их внешних слоев можно использовать и другие газообразные окислители, например CO_2 .

Катодный осадок, полученный в электрической дуге с графитовыми электродами диаметром 8 мм и длиной 15 см, при напряжении 30 В и токе 180 – 200 А выдерживался при температуре 850 °С в потоке CO_2 в течение 5 часов. При этом материал потерял 10% массы. По данным электронного микроскопа 5 – 10% нанотрубок оказались открытыми. Кроме того, вблизи вершин нанотрубок наблюдалось частичное уменьшение числа слоев. Более низкая скорость окисления материала нанотрубок в присутствии CO_2 по сравнению с кислородом воздуха позволяет эффективнее контролировать процесс очистки и модификации нанотрубок. Для очистки нанотрубок, удаления их вершин и уменьшения числа их слоев можно также использовать жидкие окислители, которые в некоторых отношениях оказываются более удобными, чем газообразные. Например, описан простой и эффективный метод селективного открытия нанотрубок с помощью концентрированной азотной кислоты в качестве окислителя. Также удаляются наночастицы.

4.7.2. Заполнение нанотрубок

Большое внимание исследователей привлекает возможность заполнения нанотрубок различными веществами, что имеет большое значение для прикладных задач, поскольку нанотрубку, заполненную проводящим, полупроводящим или сверхпроводящим материалом, можно рассматривать как наиболее миниатюрный из всех известных элементов микроэлектроники.

Первоначально рассмотрели капиллярное втягивание расплавленного свинца внутрь нанотрубок. В этом эксперименте электрическая дуга, предназначенная для синтеза нанотрубок, зажигалась между электродами диаметром 8 мм и длиной 15 см, при напряжении 30 В и токе 180 – 200 А. На поверхности катода образовывался слой материала в результате термического разрушения поверхности анода. Высота образующегося слоя 3 – 4 см. Далее осадок извлекался из камеры и выдерживался в течение 5 часов при температуре 850 °С в потоке CO_2 . Эта операция способствовала очистке материала от аморфного графита и открытию нанотрубок. Центральная часть осадка, содержащая нанотрубки, помещалась в этанол и обрабатывалась ультразвуком. Затем осадок наносился на углеродную ленту для наблюдения в электронном микроскопе. В результате окисления 10% нанотрубок оказались с поврежденными головками. Далее образец заполнялся каплями расплавленного свинца, которые получались в результате облучения поверхности электронным лучом. При этом на внешней поверхности нанотрубки наблюдались капельки свинца диаметром 1 – 15 нм. Нанотрубки отжигались на воздухе при температуре 400 °С в течение 30 минут.

Как показали данные, полученные с помощью микроскопа, после отжига часть нанотрубок оказалась заполнена твердым материалом (свинцом). Диаметр самого тонкого свинцового провода составил 1,5 нм. Число заполненных трубок не превышало 1%. Как показали дальнейшие эксперименты, наблюдается связь между величиной поверхностного натяжения материала и возможность его капиллярного втягивания внутрь углеродной нанотрубки. Капиллярные свойства нанотрубки проявляются только в отношении материалов, обладающих достаточно низким значением поверхностного натяжения (менее $200 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$). Например: HNO_3 , S, Cs, Rb,

V_2O_5 , Se, PbO и т.д. Другие материалы, с высокими значениями поверхностного натяжения можно подавать в нанотрубки с помощью приложения внешнего давления или посредством использования растворителей, имеющих низкое значение поверхностного натяжения и способных по этой причине проникать в нанотрубки. Например, в качестве растворителя используют концентрированную азотную кислоту.

Углеродный осадок после дугового распыления выдерживался в 68%-ном растворе HNO_3 24 часа при 240 °С. Открылось 90% нанотрубок. Затем было взято 0,4 г закрытых нанотрубок, 20 г HNO_3 , 1 г гидрированного нитрата никеля и в течение 4 часов их выдерживали при 140 °С. Затем осадок фильтровался и отжигался в присутствии гелия в течение 5 часов при 450 °С. Это привело к образованию 80% открытых нанотрубок, 60 – 70% из которых содержали никелевый материал. Обработка водородом в течение 4 часов при 400 °С привела к восстановлению металлических кристаллов из оксидов.

Также были синтезированы нанотрубки, заполненные сверхпроводящим материалом ($T_c \sim 10$ К).

4.8. Нанотрубки из разных материалов. Свойства УНТ

4.8.1. НТ из различных веществ

Природные материалы, содержащие нанотрубки: хризотил и алюмосиликат, имоголит. Имоголит – гидратированный алюмосиликатный минерал с уникальной волокнистой структурой: он состоит из пучков длинных тонких одностенных трубок диаметром порядка 2 нм. Структуру имоголита можно представить эмпирической формулой $(HO)_3Al_2O_3SiOH$. Стенки трубок состоят из непрерывных монослоев гиббсита $Al(OH)_3$, у которых гидроксильные группы на внутренней поверхности заменены на группы O_3SiOH . Параллельные пучки трубок после просушки при 100 – 200 °С плотно упакованы, расстояние между центрами 2,7 нм. Синтетический имоголит, родственному минералу, имеет трубчатую структуру с внешним диаметром трубок 2,4 нм, внутренним 0,9 нм. Имоголит

всегда имеет только один тип структуры, один диаметр нанотрубок и не обладает свойствами хиральности.

Нанотрубки образуются из дихалькогенидов (MoS_2 , WS_2), которые имеют слоистую структуру, состоящую из слоев атомов металла, расположенных между слоями из атомов серы. Формируются они при пропускании паров H_2S над пленками Mo (W). При этом формируются цилиндрические структуры длиной несколько мкм и диаметром несколько нм. В другом эксперименте многостенные нанотрубки синтезировались при нагреве небольшого количества игольчатых частиц WO_{3-x} до 840°C в потоке $1\% \text{H}_2/99\% \text{N}_2 + \text{H}_2\text{S}$. В зависимости от условий синтеза были получены короткие (50 нм) и длинные (несколько мкм) нанотрубки. Среди длинных нанотрубок были обнаружены круглые нанотрубки диаметром до 30 нм и толстые нанотрубки диаметром до 150 нм, часто являющиеся прямоугольными или многоугольными в сечении. Внутри их иногда находился оксид. Они могут быть перспективны в качестве зондов в микроскопии.

С помощью электронно-лучевого источника и ЭПР плазмы выращены покрытия, содержащие одностенные нанотрубки диаметром 0,5 – 3 нм, конусы и сферы из нитрида бора (BN). Наноструктуры из нитрида бора крепче и легче стали. Полимеры с введенными в них BN-нанотрубками могут использоваться для упрочнения поверхности металлических изделий и для создания стойких к окислению покрытий.

Гексагональные нанотрубки из ZnS химическим преобразованием получены из колонок ZnO . На стеклянные подложки с помощью электроосаждения при 80°C высаживались пленки со свободно стоящими колонками ZnO . Для преобразования ZnO в ZnS использовался отжиг ZnO в парах S и в потоке $1\% \text{H}_2\text{S}$ в аргоне при 400°C . После 15 минут преобразуется пленка на глубину 15 нм. При воздействии паров серы при температуре 450°C через 5 часов оксид цинка полностью переходил в нанотрубки гексагональной формы из ZnS размером 100 – 300 нм и длиной 1 – 3 мкм, с толщиной слоев 10 – 30 нм.

Скручивание нанотрубок из свободной пленки. На поверхность подложки осаждают жертвенный слой, а поверх него тонкую пленку. По мере травления и удаления жертвенного слоя под плен-

кой, ее свободный конец приподнимается и закручивается в сторону не тронутой травлением части пленки и ложится на нее, формируя нанотрубку. Аналогично иногда используют бислой из двух пленок, и длительное травление может привести к образованию многостенных нанотрубок. Такие нанотрубки можно использовать в качестве нанотрубопроводов, для наконечников шприцов, как наносверла, остря для микроскопов. Они прочны и эластичны.

Получены также нанотрубки C_2F с расстоянием между слоями 0,614 нм и они могут найти применение в качестве электродов для источников тока, мембран. Их можно использовать для электрохимических батарей и конденсаторов.

Золотые и платиновые нанотрубки были получены последовательным воздействием электронным лучом на золотой или платиновый нанопроводы с образованием внутренней полости. Диаметр трубок составил 0,48 нм. Нанотрубки из оксидов эрбия, иттербия, тулия – цилиндры с внутренним диаметром 6 нм и длиной 200 нм.

4.8.2. Свойства УНТ

Свойства нанотрубок, наполненных фуллеренами (реарод – гороховый стручок). При синтезе нанотрубок дуговым или лазерным осаждением наряду с нанотрубками образуются фуллерены. В редких случаях фуллерены захватываются в полости нанотрубок через дефекты в стенках или открытый конец. В специальной газофазной реакции получены системы нанотрубок с плотным наполнением фуллеренами C_{60} , а иногда даже эндодралами (Металл@ C_m)_n@ОСНТ. Полученные нанотрубки способны включать в себя фуллерены диаметром 0,64 нм. Под действием электронного луча фуллерены превращаются в нанотрубки, которые инкапсулированы уже внутри исходных нанотрубок. У таких нанотрубок сопротивление снижается в несколько раз, а коэффициент теплопроводности практически не меняется.

Накопление и хранение водорода. Пространственно ориентированные МСНТ диаметром до 100 нм поверхностной плотностью $10^8 - 10^9$ мм⁻² выращивали на подложке из нержавеющей стали (толщиной 0,1 мм и площадью 10 мм²) методом плазменного химического осаждения. Источник углерода – метан. Длина получен-

ных за 20 минут нанотрубок – 10 мкм. Предварительно взвешенную пластину со слоем нанотрубок помещали в камеру для заполнения водородом под давлением 2 – 10 атм и температуре 800 °С. После насыщения пластину вновь взвешивали. Для контроля выхода водорода при последующем нагреве до 300 °С со скоростью 5 °С/мин использовался термогравиметрический анализ. Выдержка образцов в течение 2 часов при давлении водорода 10 атм привела к увеличению массы на 5 – 7%. После обработки нанотрубок в 69%-ной азотной кислоте масса накопленного водорода при 10 атм возрастает на 8,8 – 13,8%. При нагреве в вакууме при давлении 10^{-6} Торр и температуре 300 °С освобождается до 80% накопленного водорода. Скорость высвобождения растет с температурой.

Для запасаения механической энергии используют свойство упругости нанотрубок – деформироваться под действием сжатия и после снятия нагрузки возвращаться в исходное состояние. Брали жгуты диаметром 10 нм и длиной до 10 мкм из нанотрубок диаметром 1,36 нм, заполняли цилиндр с внутренним диаметром 7 мм и подавали нагрузку 29 т при комнатной температуре. Плотность образца увеличивалась более чем на 50%. Поперечное сечение из круглого становилось эллиптическим с осями эллипса 2 и 0,5 нм. Затем при снятии нагрузки нанотрубки принимали исходную форму. Максимально значение запасенной энергии 0,18 эВ/атом С.

4.9. Композиты, нити и системы из нанотрубок и иных структур

4.9.1. Композиты

Композитные материалы, содержащие углеродные волокна, нашли широкое применение от авиации до спортивного оборудования. В них матрицей является пластик, углепластик, смола, углерод или металл. Введение углеродных волокон в матрицу не только усиливает жесткость и упругость материала, но и заметно повышает его прочность, т.е. способность к сопротивлению образованию трещин. Напомним, что нанотрубки способны выдерживать механические нагрузки, которые на порядки превосходят максимальные

нагрузки на все известные материалы. Например, модуль Юнга для них $E = 1,8$ ТПа (для лучших сталей $E = 0,2$ ТПа). При этом уровень деформации для нанотрубок достигает 5 – 6% (для стали 2%). Обычные полимерные матрицы имеют нестабильную прочность и введение таких материалов помогает повысить эту прочность.

Приготавливались композиты из углеродных нанотрубок с алюминием. Алюминиевый порошок смешивался с нанотрубками и помещался в серебряный футляр. Затем подвергался волочению и нагреву до $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ в вакуумной печи. В результате получалась проволока из композита, в которой нанотрубки были вытянуты вдоль осевого направления. Также проводились эксперименты по наполнению нанотрубками эпоксидной смолы. Оказалось, что при добавлении 1% нанотрубок от всей массы смолы теплопроводность возрастает на 125%. Твердость (НВ) при добавлении 2% увеличивается в 3,5 раза. К сожалению, слабая связь между относительно инертными углеродными нанотрубками и композитной матрицей ограничивает возможную прочность композита.

Одна из возможностей преодоления этого – создание на поверхности нанотрубок нанобугорков из карбида бора. Образовавшиеся бугорки прочно связывают нанотрубки с матрицей. Нанотрубки были получены методом химического осаждения паров. В качестве источника использовался MgB_2 . Отжигали в вакуумной печи при температуре $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2 часов. На многослойных нанотрубках MgB_2 диаметром 500 нм образовывались бугорки размером 80 нм. Оказалось, что с такими бугорками матрицы более прочные и трещиностойкие.

Использовался метод горячего изостатического прессования при 1 – 5 Па и температуре $T = 1000 - 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ смесей, содержащих от 1 до 60% фуллеренов C_{60} и C_{70} . Получились композиты с высокими значениями износостойкости, превышающие лучшие образцы стали.

В другом эксперименте имплантировали в серебро ионы углерода. Вырастали онионы. Композит с онионами обладал высокой износостойкостью.

Добавка фуллеренов в моторные масла и смазки заметно улучшает износостойкость и противозадирные свойства материала.

4.9.2. Нити и бумага из НТ

Пучки нанотрубок помещали в водный раствор ПАВ. Образовывалась равномерная суспензия, в которую добавляли раствор полимера, затем все это помещалось в цилиндрический вращающийся сосуд. Полимер вызывал агрегацию нанотрубок и они ориентировались в направлении вращения. Из-за агрегации образовывались длинные ленты с преимущественной ориентацией нанотрубок вдоль длины ленты. Полимер удаляли и из лент формировали полотно. Модуль упругости лент был 15 ГПа. В частности, такие нити использовались в качестве ламп накаливания и их испробовали при создании каната для космического лифта.

Такие же жгуты нанотрубок из суспензии прогонялись через полимерный фильтр до тех пор, пока не образовывалась пластина нужной толщины, ее сушили до получения бумаги. Она использовалась при создании биморфного привода. Такой привод состоит из двух скрепленных полосок и они изгибаются в зависимости от того, к какой полоске приложен «+», а к какой «-», что напоминает поведение живой мышцы. Расстояние между полосками – 60 мкм, их длина 50 мкм, при подаче потенциала возникала деформация 0,2% и механическое напряжение $\sigma = 0,75$ МПа (для живой мышцы аналогичного размера $\sigma = 0,3$ МПа).

4.10. Применение нанотрубок

Уже отмечалось, что нанотрубки из имоголита всегда одностенные, диаметром порядка 2 нм и не обладают свойствами хиральности. Поэтому его физические свойства хорошо воспроизводиться для разных образцов.

Одностенные имоголитовые нанотрубки с хорошо выраженной цилиндрической структурой могут быть выращены как в виде случайно ориентированных единичных нанотрубок, так и в виде пересекающихся пучков или плотно упакованных почти сплошных массивов (упаковка в стержни). Конкретная упаковка зависит от используемых условий получения. Внутри трубок, в их стенки и на наружную поверхность можно вводить различные добавки и полу-

чать различные модификации имоголита химическим путем, тем самым расширяя возможность получения материалов с необходимыми физическими и химическими свойствами. Уже синтезированы разнообразные текстуры, где волокнистые пленки имоголита являются носителями металлических частиц.

Благодаря своим уникальным механическим и термическим свойствам упрочненные имаголитом композитные материалы, полученные из алюмосиликатных полимерных гелей, могут применяться в качестве структурной керамики. Могут использоваться микро- и наноимоголитовые пены в качестве носителей катализаторов. Возможно применение имоголитовых нанотрубок в качестве матриц для формирования проволок или нанотрубок специальной стехиометрии. Углеродные нанотрубки используются для наполнения специальных красок, которые оказывают обеззараживающее действие в помещении. В конструкционных и теплоизоляционных материалах резко растет удельный вес композитов, в том числе и углепластиков. Модификация межфазных границ в композитных материалах на полимерных связующих повышает их физико-механические и теплофизические характеристики. Это дает возможность создания легких пожаробезопасных и прочих теплоизоляционных материалов для судов, подвижного состава электротранспорта, а также создания новых, облегченных охлаждающих конструкций в строительстве. Работы по формированию новых строительных материалов с использованием нанотрубок в настоящее время только начинаются. Создаются новые композиционные материалы на основе металлов и сплавов, модифицированных нанотрубками для комплексного решения проблем повышения износостойкости, прочности и трещиностойкости элементов, используемых в машиностроении, в том числе для повышения надежности систем токосъема для электротранспорта.

Широко применяются нанотрубки в быту, медицине, для охраны окружающей среды. Изготовлены сорбенты редкоземельных металлов и солей урана на основе многослойных углеродных нанотрубок, для использования в процессах химической технологии. Например: адсорбционная способность материала ASTR на 1 г поглощает 920 мг UO_2Cl .

Углеродные нанотрубки являются очень эффективными сорбентами для удаления диоксинов (существенно лучше во много раз, чем активированный уголь и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Основной вклад в сорбцию вносит сильное взаимодействие между диоксинами (их бензольными кольцами) и углеродными шестиугольниками нанотрубок. Стойкость углеродных нанотрубок в окисленной среде делает возможной регенерацию сорбента при высоких температурах.

Углеродные нанотрубки использовались в качестве фильтра для питьевой воды. Допустимой концентрацией фтора в питьевой воде обычно считается 0,5 – 0,15 мг/л. Для очистки питьевой воды от избыточного фтора используется аморфный губчатый оксид алюминия с углеродными нанотрубками. Он был получен методом нагрева $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ с углеродными нанотрубками при 500 °С в атмосфере N_2 в течение 2 часов.

Углеродные нанотрубки планируется использовать для создания универсального обмундирования солдат армии США – с измененной структурой, защитными бактерицидными свойствами и дополнительно использовать в качестве «искусственных мускулов» солдата.

Использование нанотрубок в нанотехнологии в качестве зонда (например АСМ). В микроскопе оптически ближнего поля нанотрубка использовалась в качестве зонда для визуализации плазмонных полей металлических наноструктур как по фазе, так и по амплитуде с разрешением 30 нм. В этом микроскопе на дисках диаметром 91 нм из золота наблюдались дипольные осцилляции. Таким образом открывается возможность фазово-чувствительного картографирования оптических полей в фотонных кристаллах и нанооптических резисторах.

Наблюдались резонансные возбуждения многослойных нанотрубок, прикрепленных к острию из никеля, при приложении осциллирующего напряжения на двух анодах. Расстояние от этого острия до экрана 3 см. Электроны эмитируются с нанотрубки при резонансной частоте, и по движению светового пятна на экране можно измерять изменение упругости и теплопроводности индивидуальной нанотрубки в процессе нагрева ее эмиссионным током до 2000 К. На основе такой системы возможно создание приборов,

чувствительных к адсорбции атомов различных элементов и к влиянию малых доз облучения.

Газовые датчики работают на основе изменения термоЭДС или сопротивления при адсорбции молекул различных газов нанотрубками. Например: в качестве основного элемента датчика служил резонансный контур из меди, покрытой нанотрубками. В вакуумную камеру напускали пары аммиака и наблюдали изменение резонансной частоты контура. Время восстановления прежней частоты контура порядка 10 мин.

ОСНТ могут работать как жидкостные сенсоры. Например, в пучке из нанотрубок диаметром порядка 1,6 нм происходит быстрое впитывание таких жидкостей, как нефть. Наблюдается линейный рост впитывания со временем. Нанопоглотители могут успешно применяться в измерителях скорости смачиваемой жидкости. Биосенсор на основе нанотрубки позволяет определять наличие ферментов биовещества и их концентрацию, например рН с точностью до 0,1.

Был изготовлен нанотермометр из нанотрубок, заполненный жидким галлием, диаметром 70 нм и длиной 10 мкм. Высота столбика галлия строго линейно зависела от температуры в диапазоне температур 50 – 500°C. Высокие эмиссионные характеристики нанотрубок (эффективность выше в 10 раз чем у алмазных катодов) делают возможным изготавливать холодные катоды нового типа для плоских экранов с пониженным напряжением питания и уровнем энергопотребления. Для приготовления нанотрубных полевых эмиттеров использовался однослойный СВЧ плазмохимический процесс осаждения из смеси $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ на стеклянную подложку, предварительно покрытую хромо никелевым бислоем при 400 °C. Эмиттеры изготавливались из МСНТ пучков, которые располагались чаще всего строго либо перпендикулярно к подложке, либо имели вид постепенно расходящихся по горизонтали пучков. Токи эмиссии таких образцов составляли несколько mA/cm^2 при межэлектродном расстоянии 1 мм, напряжение на аноде 1 кВ и напряжение смещения 100 В. Такие «пиксели» используют для экранов. Для повышения эмиссионных характеристик ОСНТ заполняются калием при термокаталитическом разложении. Затем образцы 1 минуту обрабатывали в воде и после этого 30 минут подвергали

вакуумной термообработке при 600 °С, что способствовало удалению калия из пространства между нанотрубками и с поверхности образцов. Степень заполнения открытых ОСНТ атомами калия порядка 0,14. У таких образцов работа выхода электронов снижалась с 4,7 до 3 эВ (для допированных нанотрубок), что приводит к повышению эмиссионных характеристик образцов. Эмиссионные свойства двумерных массивов нанотрубок зависят от их поверхностной плотности.

В одной из работ методом тиснения наносилось каталитические чернила раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в этаноле. Полученные шаблоны помещали в химический реактор, где рост трубок осуществлялся в процессе термокаталитического распада ацетилена в атмосфере азота при 720 °С. В результате формировалась матрица из пленок МСНТ диаметром 15 нм и высотой 50 мкм. С повышением концентрации раствора отмечается рост поверхностной плотности нанотрубок в пленке. Автоэлектронная эмиссия таких образцов изучалась в вакуумной установке при давлении 10^{-7} мбар, при постоянном напряжении между катодом и анодом 300 В. Сканировали площадь 200 мкм² из 100 на 100 пикселей. Эмиссионные ВАХ зависят от поверхностной плотности нанотрубок.

Сообщается об изготовлении и испытании цветного дисплея на нанотрубках размером 4,5 дюйма по диагонали. Экран состоял из стеклянных подложек толщиной 1,1 мкм, на одной из которых определенным образом расположены слои однослойных нанотрубок, а на другой – люминофор, на основе In/PbO_2 . Между пластинами расстояние 200 мкм. ОСНТ диаметром 1,4 нм и длиной 0,5 – 2 мкм синтезировались в дуговом разряде с графитовыми электродами, после чего очищались в смеси $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 1$ при 1000 °С. Образцы промывались дистиллированной водой, а потом ультразвуком в изопропиловом спирте. После чего диспергированные УНТ смешивались с ультрадисперсным металлическим порошком и органической связкой. Затем порошок наносили на подложку, а связку удаляли при 300 °С за 20 минут. Поверхность катода обрабатывалась абразивом, чтобы ОСНТ торчали над поверхностью. Поверхность анода состояла из частиц люминофора $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$, $\text{ZnS}:\text{Cu}$, Al и $\text{ZnS}:\text{Ag}$, Cl толщиной 6 – 10 мкм для воспроизводства красного, зеленого и голубого цветов соответственно. Все разме-

щалося в камере при давлении 10^{-7} Торр и запаивалось. Напряжение на аноде 800 В, частота 15,7 кГц, скважность $\frac{1}{4}$. Яркость изображения 1800 кд/м². Аномально низкое потребление мощности. Изображение на поверхности отличалось высокой пространственной однородностью и временной стабильностью.

С помощью токового отжига графитовой бумаги были приготовлены Y-образная нанотрубка (показана рис. 4.8), которая может служить прототипом нанотранзистора, и V-образная нанотрубка (показана на рис. 4.6), которая может служить прототипом нанодиода. Эти изображения были получены с помощью сканирующего туннельного микроскопа. На рис. 4.9 также показана Y-образная нанотрубка, но приготовленная с помощью магнетрона на постоянном токе.

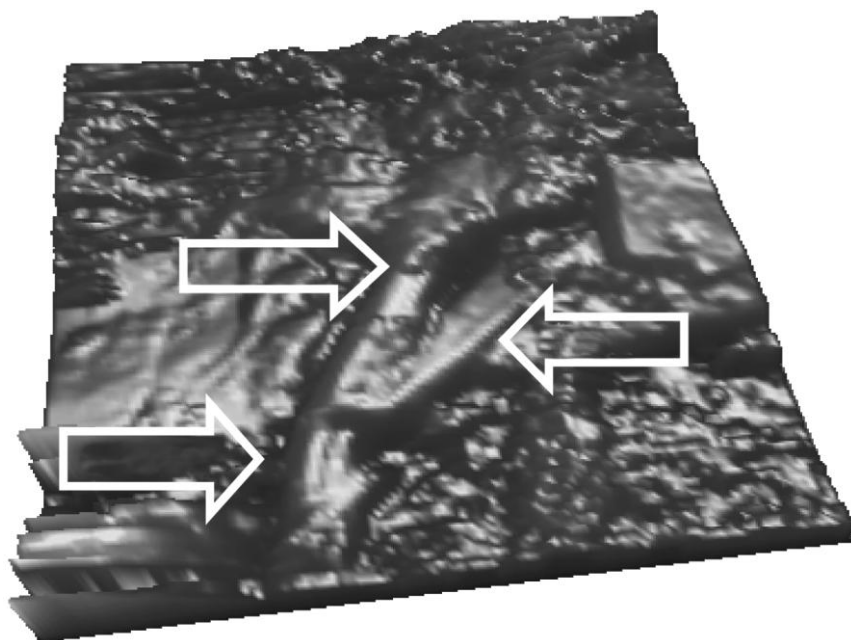


Рис. 4.8. Трехмерное изображение поверхности графитовой бумаги с Y-образной нанотрубкой – прототипом нанотранзистора, стрелками указаны база, эмиттер и коллектор

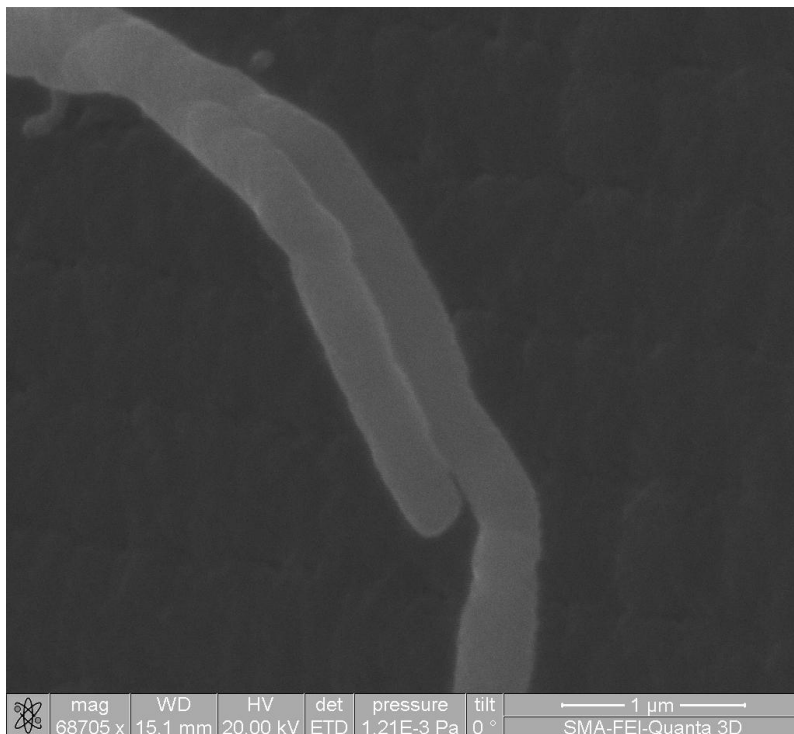


Рис.4.9. Изображение Y-образной нанотрубки, полученное с помощью растрового электронного микроскопа

Полевые эмиттеры на основе нанотрубок могут использоваться не только для создания дисплеев, но и в производстве источников света, в вакуумных датчиках давления и клистродах. Создан полевой эмиссионный цилиндрический катод на нанотрубках. Сообщается об использовании его в качестве катода люминесцентной осветительной лампы. Яркость свечения люминофора достигала 1000 кд/м^2 , что близко по значению к коммерческим люминесцентным лампам. На основе многослойных нанотрубок были созданы световые щиты для наружной установки.

В настоящее время начинают создавать плоские компактные дисплеи на вертикально ориентированных многослойных углеродных нанотрубках, выращенных на наночастицах железа, нанесенных на пористую подложку из кремния. Плотность тока эмиссии составляет до 80 mA/cm^2 в электрическом поле 3 В/см .

Была сконструирована рентгеновская трубка с катодом из углеродных нанотрубок. В отличие от традиционно используемых термоионных катодов, новый катод не требует подогрева, что облегчает создание компактных переносных устройств. Рентгеновские трубки такого типа обеспечивают недостижимое ранее высокое качество изображения объекта.

Сообщается об успешной разработке полевых транзисторов с ОСНТ и МСНТ. На поверхности подложки *p*- или *n*-типа предварительно покрытой 120 нм слоем оксида кремния из раствора осаждали ОСНТ (на один транзистор приходилась одна или несколько нанотрубок). После этого формировали титановые электроды истока и стока. Затем все конструкции покрывали оксидом и сверху нанотрубок помещался верхний затвор (алюминий или титан) как в современном полевом транзисторе. ВАХ такого транзистора коррелировали с ВАХ полупроводниковых полевых транзисторов.

Контрольные вопросы

1. Что такое нанотрубки?
2. Чем различаются нанотрубки и нанопроволоки?
3. В чем различие между дуговым и лазерным методом приготовления нанотрубок?
4. Какие химические методы синтеза нанотрубок известны?
5. В чем преимущества магнетронного метода приготовления нанотрубок над другими методами?
6. Как готовится графитовая бумага для выращивания УНТ?
7. Для чего нужны нанотрубки, выращенные вертикально к подложке?
8. Опишите технологические маршруты обработки нанотрубок.
9. Из каких материалов можно синтезировать нанотрубки?
10. Для каких целей используются нанотрубки?

11. Какое применение находят системы из нанотрубок?
12. В каких устройствах используются нанотрубки?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антоненко С.В., Безотосный И.Ю., Жабрев Г.И., Тимофеев А.А. Получение и исследование наносистем. Лабораторный практикум. – М.: МИФИ, 2007. – 72 с.
2. Физическая энциклопедия. В 5 томах. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1988 – 1998 гг.
3. Технология тонких пленок: Справочник в двух томах/ Под ред. Майссела Л., Глэнга Р. – М.: Сов. радио, 1977. – 664 с. и 770 с.
4. Курносое А.И., Юдин В.В. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. – М.: Высш. шк., 1986. – 368 с.
5. Мионов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. – М.: Техносфера, 2005. – 144 с.
6. Руководство пользователя. Зондовая нанолаборатория «Интегра», СЗМ «NanoEducator». – М.: (Зеленоград). ЗАО «Нанотехнология – МДТ», 2007. – 410 с.
7. Лойко Н.Н. Введение в молекулярно-лучевую эпитаксию. – М.: МИФИ, 2000. – 48 с.
8. Менушенков А.П., Неволин В.Н. Лазерная технология. Часть I. – М.: МИФИ, 1992. – 160 с.
9. Алферов Ж.И. //ФТП. 1998. Т. 32. № 1 С. 3 – 18.
10. Мартинес-Дуарт Дж.М., Мартин-Палма Р.Дж., Агулло-Рueda Ф. Нанотехнология для микро- и оптоэлектроники. – М.: Техносфера, 2007. – 368 с.
11. Нанотехнологии в электронике/ Под ред. Ю.А. Чаплыгина. – М.: Техносфера, 2005. – 448 с.
12. Губин С.П. Химия кластеров. Основы классификации и строение. — М.: Наука, 1987. — 263 с.
13. Елецкий А.В./ УФН. 1997. Т. 167. С. 945 – 972. 2000. Т. 170. С. 113 – 142.
14. Харрис П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. – М.: Техносфера, 2003. – 336 с.

Сергей Васильевич Антоненко

ТЕХНОЛОГИЯ НАНОСТРУКТУР

Учебное пособие

Редактор Н.Н. Антонова

Подписано в печать 22.09.2008. Формат 60×84 1/16

Печ.л. 7,5 Уч.-изд.л. 7,5 Изд. № 4/72

Тираж 150 экз. Заказ 1-2056

Московский инженерно-физический институт

(государственный университет)

115409, Москва, Каширское шоссе, 31

Типография издательства «Тривант»

г. Троицк Московской области