

НОВЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ ДЛЯ УСТРОЙСТВ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

О.Е.Глухова, Н.И.Синицын, Г.В.Торгашов, О.А.Терентьев*,
З.И.Буянова, М.М.Слепченков**

Саратовский филиал Института радиотехники и электроники РАН
Лаборатория вакуумной микро- и нанoeлектроники
410019, Саратов, ул. Зеленая, д.38

*Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского
Физический факультет
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83

Современные технологии синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) обеспечивают получение структур требуемой конфигурации и с необходимыми химическими добавками. В частности, нами синтезируются одно- и многослойные углеродные нанотрубки, легированные атомами кремния, германия, титана, покрытые оболочкой из атомов бария, содержащие внутренние перемычки и др. [1-9].

В данной работе представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований в области поиска наноматериалов с высокими эмиссионными свойствами для устройств микро- и нанoeлектроники.

Бамбукоподобные одно- и многослойные УНТ

Исходным материалом для синтеза бамбукоподобных УНТ являются с углеродными нанотрубками несложных форм, которые были синтезированы нами из гептана CVD методом на кремниевых подложках с подслоем хрома (в качестве катализатора применялось железо). Далее образцы УНТ подвергаются обработке высокочастотной плазмой в кислородной среде под давление 0,8 mm.rt.st. Фотографии нанотрубной пленки до и после травления представлены на рис. 1. При этом одна часть (верхняя часть на снимке – до границы в виде светлой полосы) поверхности пленки экранировалась, а другая травилась плазмой (нижняя часть на снимке). Хорошо видно, что верхний слой пленки стравился в результате обработки высокочастотной плазмой в кислородной среде. Изучение топологии пленки с помощью просвечивающего электронного микроскопа, показало, что архитектура трубок претерпела кардинальные изменения. Фотографии нанотрубок до и после кислородной обработки приведены на рис.2.

Можно заключить, что произошла инверсия морфологической формы УНТ: исходные нанотрубки с регулярной структурой трансформировались в трубки сложных форм – бамбукоподобные УНТ.

Эмиссионные свойства исследовались по вольтамперным характеристикам УНТ-пленок до и после обработки плазмой в кислородной среде и сравнением работ выхода нанокластеров с бездефектной атомной клеткой и

содержащей внутренние поперечные перегородки. Работа выхода вычислялась по величине потенциала ионизации, рассчитанного квантово-химическим методом молекулярных орбиталей.

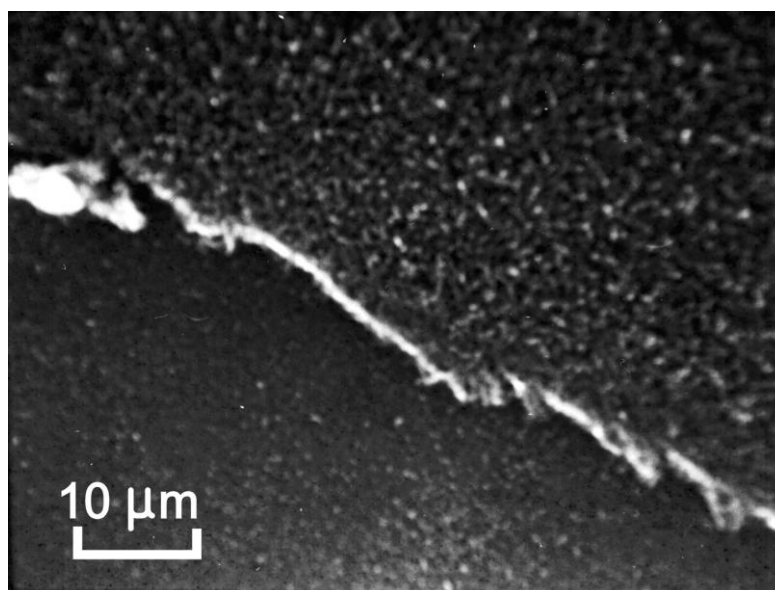
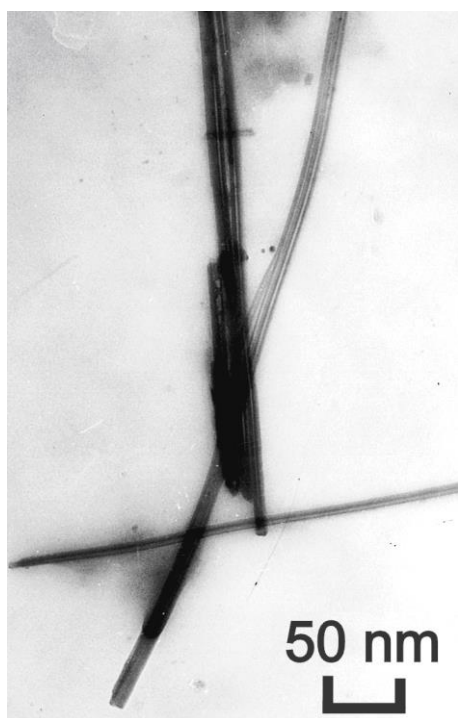
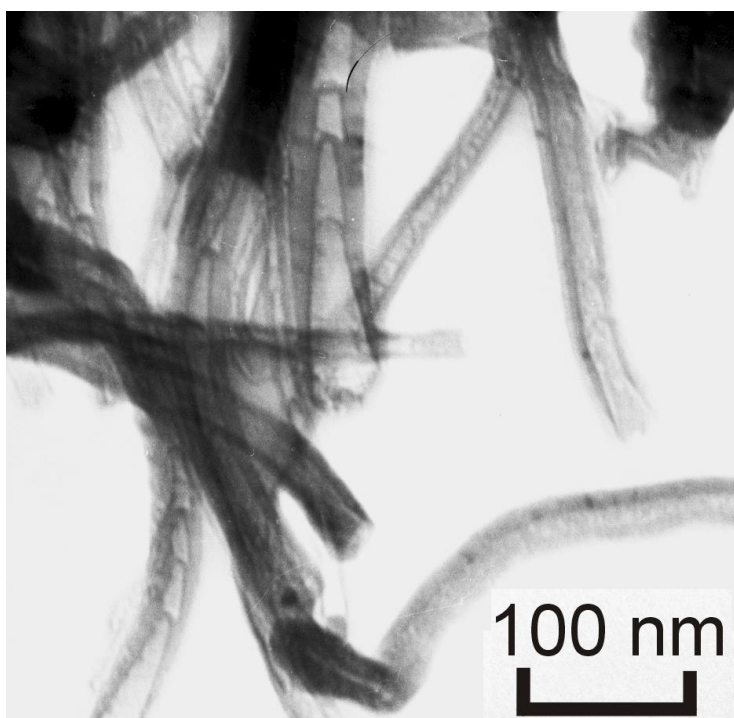


Рис. 1. Внешний вид пленки с углеродными тубулярными наноструктурами: верхняя часть снимка (до светлой полосы) – пленка до обработки высокочастотной плазмой в кислородной среде, нижняя часть снимка – после обработки в течение 30 сек



а



б

Рис. 2. Углеродные нанотрубки: а) до обработки; б) после обработки высокочастотной плазмой в кислородной среде.

На рис. 3 представлена вольтамперная характеристика эталонного образца нанотрубной пленки с чистыми углеродными тубулярными наноструктурами и образца с бамбукоподобными многослойными нанотрубками. Результаты расчетов работ выхода ϕ однослойных УНТ с перемычками показаны в таблице 1. Были изучены два типа бамбукоподобных УНТ: нанотрубки с перемычками на основе (5,5) и (10,10) длиной $L \approx 4$ нм. Количество перемычек менялось при фиксированной длине тубуса. В таблице приведены: потенциал ионизации IP , энергетическая щель E_g , энтальпия образования ΔH_f° трубок разного радиуса R .

Таблица 1

Геометрические и энергетические параметры УБНТ

Число перемычек	R, nm	L, nm	E_g , eV	IP, eV	ΔH_f° , $\frac{\text{kcal}}{\text{mole} \cdot \text{atom}}$	ϕ , eV
УБНТ на основе трубки (5,5)						
0	0,337	3,785	0,26	6,19	9,11	4,64
1	0,337	3,730	0,2	6,24	15,16	4,68
2	0,337	3,462	0,38	6,48	21,67	4,86
3	0,337	4,05	0,1	6,5	6,83	4,87
УБНТ на основе трубки (10,10)						
0	0,674	3,749	0,02	6,18	11,34	4,63
1	0,681	3,728	0,12	6,3	13,42	4,72
2	0,679	3,705	0,63	6,1	18,23	4,57
3	0,690	3,728	0,12	6,23	13,42	4,67
4	0,678	3,705	0,63	6,69	18,23	5,01

Из всех изученных трубок выделяется бамбукоподобная трубка (10,10) с двумя перемычками (шаг перемычки в этом случае $\sim 1,1$ нм). Эта трубка имеет пониженное значение потенциала ионизации и работы выхода. В целом, эмиссионные свойства пленки с бамбукоподобными УНТ выше, что следует из графиков рис. 3.

Установлено, что бамбукоподобные УНТ обладают собственным дипольным моментом. Рассчитанные дипольные моменты представлены в таблице 2. Обнаружено, что появление перемычек (даже одной) в трубках индуцирует дипольный момент, вектор которого ориентирован строго вдоль оси симметрии тубуса. Направление вектора совпадает с направлением изгиба перемычки.

Попадая во внешнее электростатическое поле и обладая определенной свободой (например, в жидкой среде), бамбукоподобные нанотрубки, очевидно, будут стремиться приобрести ориентацию вдоль силовых линий, что позволит создавать на их основе композитные материалы с определенной внутренней структурой и четко выраженными направлениями. Явление са-

моориентации бамбукоподобных УНТ во внешней жидкообразной среде, которая после застывания приобретет новые свойства, подобно самосборке, успешно применяемой в ходе синтеза молекулярных кристаллов и мономолекулярных слоев. Отметим также, что во внешнем электростатическом поле дипольный момент бамбукоподобной УНТ увеличивается, а у трубки без перемычек – индуцируется. При этом поляризуемость полых бездефектных трубок выше, чем у бамбукоподобных УНТ из-за наличия у последних перемычек.

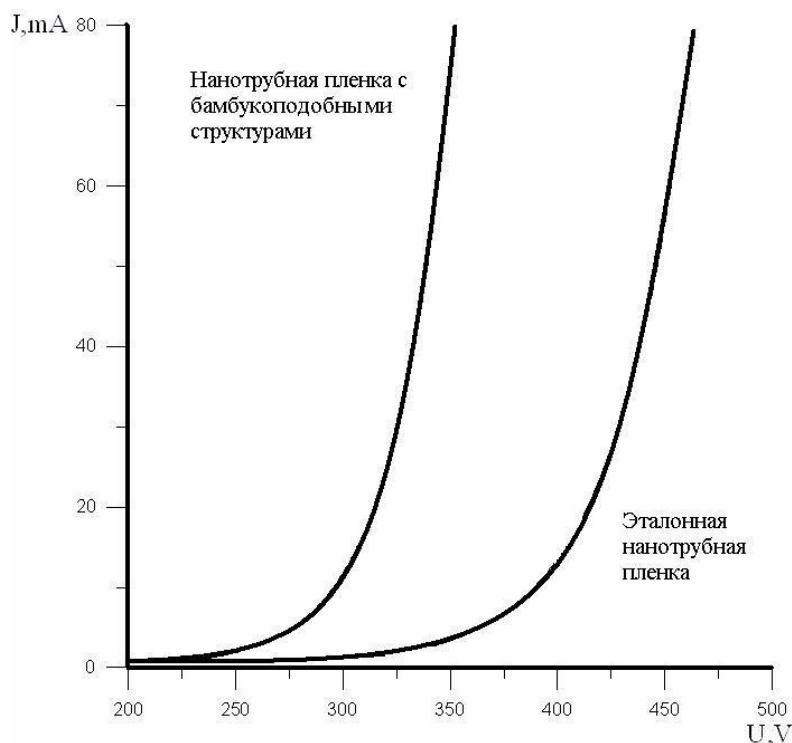


Рис. 3. Вольтамперные характеристики нанотрубных пленок

Таблица 2

Дипольный момент μ бамбукоподобных нанотрубок второго типа на основе трубки (10,10)

Дипольный момент	$\mu \cdot 10^{30}, \text{Кл}\cdot\text{м}$	$\mu_x \cdot 10^{30}, \text{Кл}\cdot\text{м}$	$\mu_y \cdot 10^{30}, \text{Кл}\cdot\text{м}$	$\mu_z \cdot 10^{30}, \text{Кл}\cdot\text{м}$
без перемычек	0	0	0	0
1 перемычка	96,97	-0,33	0,22	96,94
2 перемычки	489,51	0,24	-0,24	489,21
3 перемычки	80,70	-2,61	0,78	80,67
4 перемычки	87,20	-1,70	1,20	87,18

Нанотрубки карбида кремния

Нанотрубки карбида кремния являются одним из перспективных материалов полупроводниковой микро- и наноэлектроники. Известно, что чисто кремниевые нанотрубки нестабильны, но нанотрубки Si-C успешно синтезируются и являются стабильными структурами.

Нами исследованы экспериментально и теоретически стабильность и эмиссионные свойства Si-C нанотрубок.

В поиске топологических моделей равновесных Si-C нанокластеров изучены кластеры с различным позиционированием атомов кремния и различной концентрации атомов кремния.

Топологическая модель Si-C нанокластера с прямым расположением атомов кремния

Атомы кремния располагаются вдоль оси трубки O и симметрично плоскости σ_v (рис. 4а). В этом случае на два кольца гексагонов трубки приходится по два атома Si . Такой способ модификации углеродных трубок атомами Si и будем в дальнейшем называть *прямым расположением замещающих атомов*. Для подобных Si-C трубок наращивание длины осуществляем следующим образом: элементарным конструктивным фрагментом, например для трубки (3,3), является кольцо длиной 5,1 Å, содержащая два атома Si , как показано на рис.4а. Наращивание трубки происходит по полтора кольца из гексагонов, содержащих два атома Si , которые лежат также симметрично плоскости σ_v . При таком способе наращивания длины атомного каркаса концентрация растет от 6,67 % до 8,07 %. Рассчитаны потенциал ионизации и энергетическая щель Si-C трубок с *прямым расположением замещаемых атомов* разных длин. Потенциал ионизации плавно уменьшается от значения 6,68 эВ до 6,17 эВ; энергетическая щель с ростом длины уменьшается от 0,75 эВ до 0,24 эВ (рис. 5а).

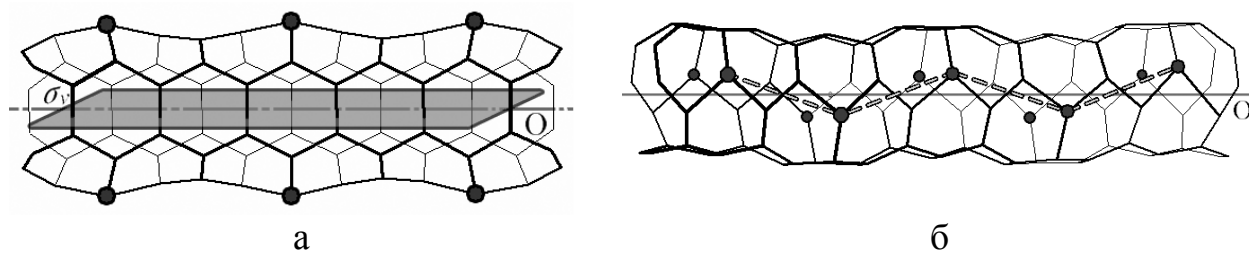


Рис. 4. Топологическая модель тубулярного нанокластера (3,3): а) с *прямым расположением замещаемых атомов* кремния; б) с *зигзагообразным расположением замещающих атомов* кремния

Топологическая модель Si-C нанокластера с зигзагообразным расположением замещающих атомов

Другой способ замещения атомов углерода атомами кремния обусловлен *зигзагообразным расположением замещающих атомов* кремния. Этот

способ заключается в том, что атомы *Si* располагаются также, как и в случае с *прямым расположением атомов*, но с небольшим отклонением от прямой. Схема различных способов позиционирования атомов кремния демонстрируется на рис. 4б. Как видно из рисунка, концентрация атомов кремния больше, чем при способе с *прямым расположением атомов Si* при одинаковой длине трубок.

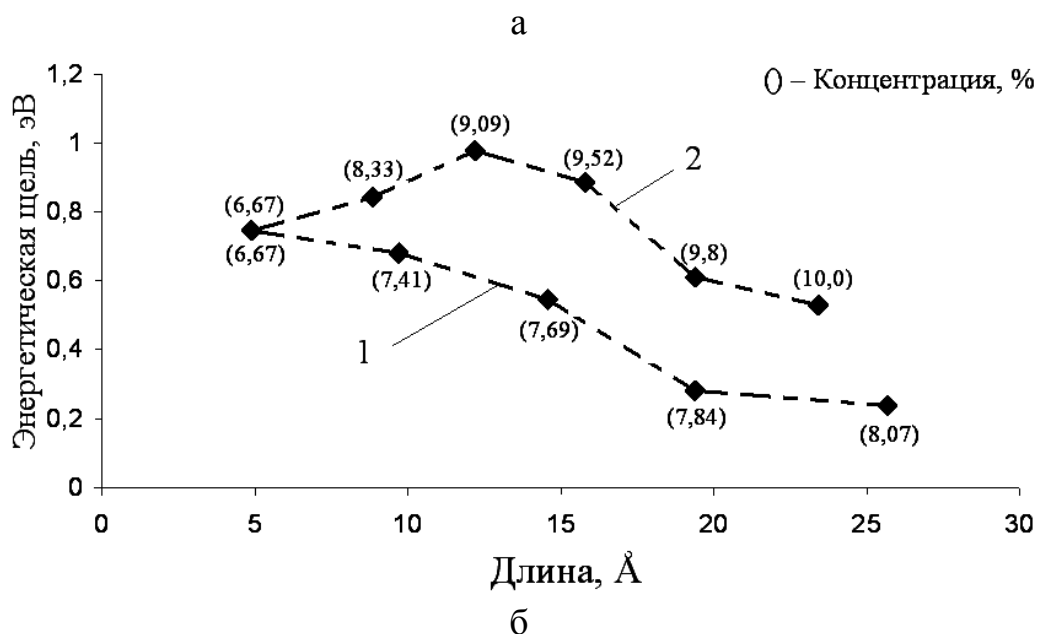
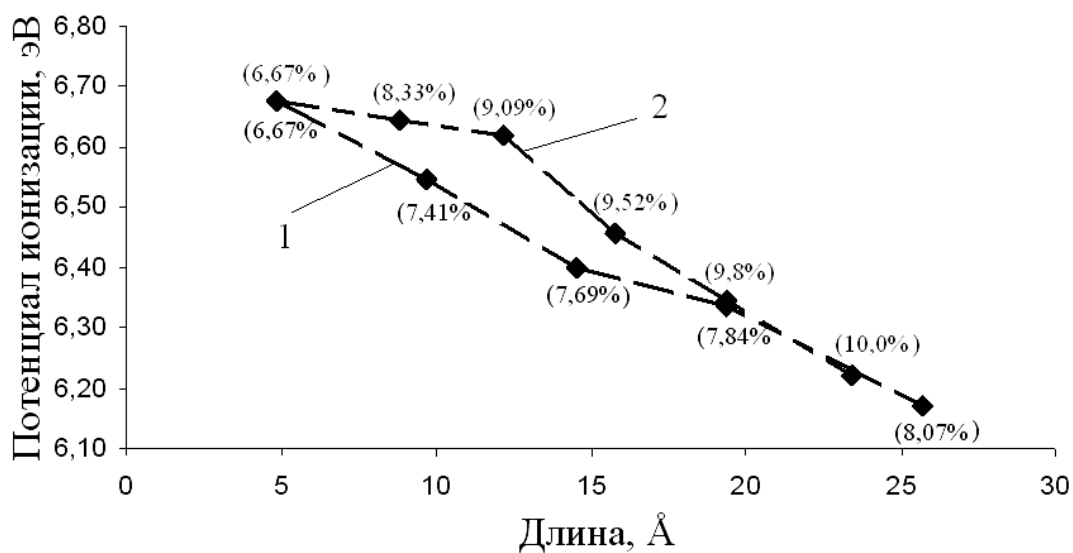


Рис. 5. Зависимости потенциала ионизации (а) и величины энергетической щели (б) от длины каркаса для топологической модели тубулярного нанокластера (3,3) с *прямым расположением замещающих атомов Si* (1) и с *зигзагообразным расположением* (2) с различной концентрацией

Длина трубок с *зигзагообразным* расположением замещающих атомов наращивалась прибавлением одного кольца гексагонов, содержащего два атома *Si*. При таком способе наращивания каркаса, например кластера (3,3), длина изменялась в пределах от 6,67 Å до 10 Å. Рассчитанные потенциал ионизации и энергетическая щель *Si-C* трубок с *зигзагообразным* расположением замещаемых атомов и *прямым* расположением атомов разных длин приведены на рис. 5б. Потенциал ионизации плавно уменьшается от значения 6,68 эВ до 6,17 эВ. Энергетическая щель с ростом длины уменьшается от 0,75 эВ до 0,24 эВ. Из рисунков видно, что потенциал ионизации для различных модификаций углеродных нанотрубок атомами *Si* практически не отличаются. Разница заметна только при длинах трубок в пределах от 5 Å до 20 Å. Изменение потенциала ионизации происходит от 6,68 эВ до 6,62 эВ. Энергетическая щель, в отличие от потенциала ионизации, заметно отличается при любых значениях длины трубок. Трубки с *прямым* расположением атомов *Si* имеют энергетическую щель меньше, чем трубки с *зигзагообразным* расположением. Энергетическая щель имеет максимум 0,98 эВ при длине трубки 12,2 Å.

Пленка с нанотрубками карбида кремния синтезировалась одновременным магнетронным распылением мишени (углерод + кремний) в среде аргона на нагретую до 500⁰С подложку поликора. Вольт-амперные характеристики эталонного образца и образца с нанотрубками карбида кремния приведены на рис. 6.

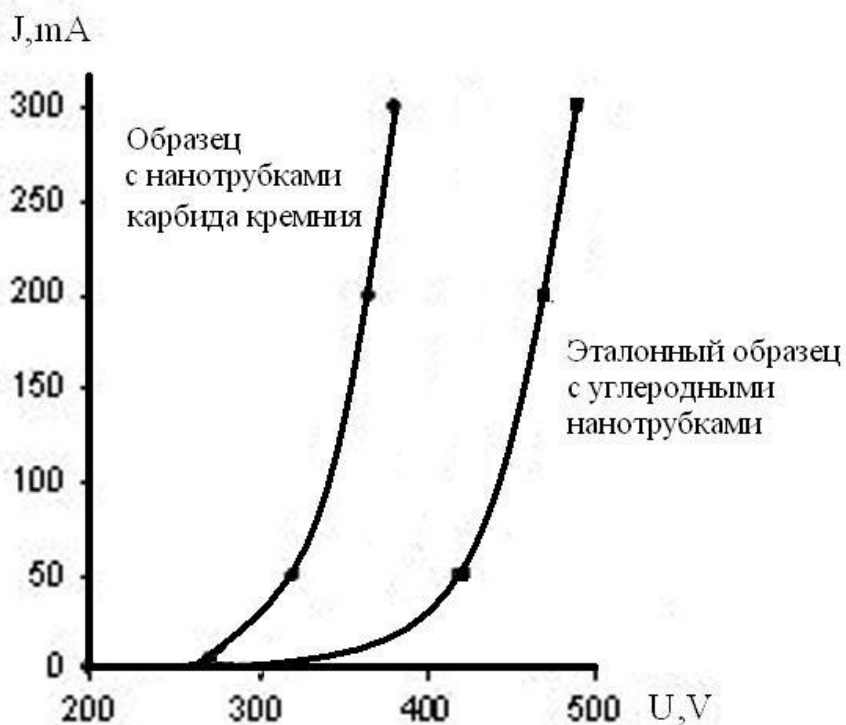
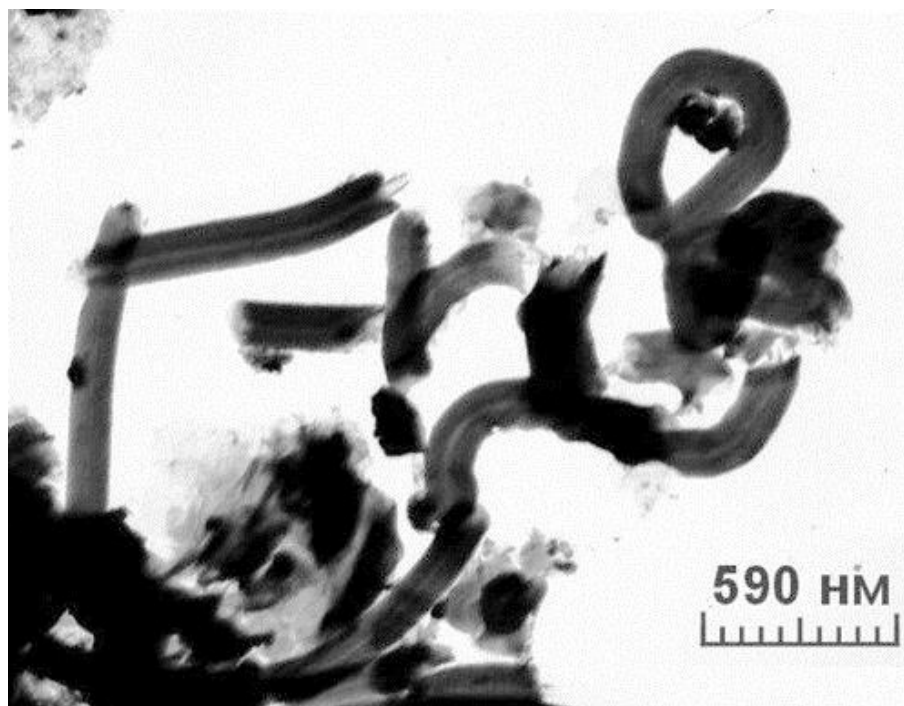


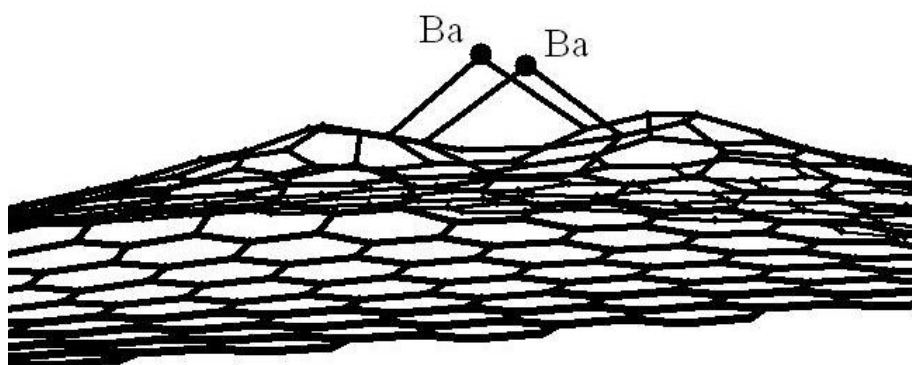
Рис. 6. Вольтамперные характеристики нанотрубных пленок

Бариевые нанотрубки на базе многослойных УНТ

Принципиально новым материалом, перспективным в наноэлектронике в качестве источника эмитируемых электронов, являются бариевые нанотрубки на базе многослойных УНТ.



а



поверхность углеродной нанотрубки

б

Рис. 7. Бариевые нанотрубки на основе углеродных: а) снимок, сделанный с помощью сканирующего электронного микроскопа; б) фрагмент нанотрубки с двумя атомами бария на поверхности

Подобные структуры синтезируются нами следующим образом. На насыщенную барием вольфрамную подложку напыляется катализатор, а затем пиролизом гептана при температуре 850°C осаждаются УНТ. Внешний вид нанотрубок представлен на рис. 7а. На рис. 7б показан полученный в результате компьютерного моделирования фрагмент поверхности углеродной нанотрубки с двумя атомами бария, каждый из которых образует химические связи с двумя атомами углерода.

Как видно из рис. 7а, барий плотным слоем в виде самостоятельной трубки покрывает УНТ, которая является основой для образования бариевой нанотрубки. Предварительные расчеты позволяют заключить, что подобные наноструктуры будут обладать работой выхода на 1-2 эВ меньше по сравнению с УНТ.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 07-02-00852а).

Список литературы

1. Глухова О.Е., Торгашов Г.В., Буянова З.И. Синтез и исследование свойств бамбукоподобных углеродных нанотрубок // Нано- и микросистемная техника. – 2008. – № 10. – С. 5-11.
2. Глухова О.Е., Сеницын Н.И., Торгашов Г.В., Терентьев О.А., Буянова З.И. Углеродные нанотрубки с дефектами как элементы электронных устройств // Электромагнитные волны и электронные системы. – 2007. – Т. 12. – № 10. – С.57-60.
3. Глухова О.Е., Сеницын Н.И., Торгашов Г.В., Буянова З.И., Торгашов И.Г. Изучение влияния геометрических параметров на эмиссионные свойства углеродных нанотрубок с металлической проводимостью // Нанотехника. – 2007. № 1(9).– С.3-7.
4. Сеницын Н.И., Гуляев Ю.В., Глухова О.Е., Жбанов А.И., Буянова З.И., Торгашов Г.В., Торгашов И.Г., Савельев С.Г., Горфинкель Б.И., Абаньшин Н.П., Коннов Н.П., Волков Ю.П., Дружинин А.А. Исследование возможностей построения новых вакуумных индикаторов и дисплеев на основе углеродных нанотрубок и нанокластерных автокатодов // Радиотехника. – 2005. – № 4. – С.35-40.
5. Глухова О.Е., Торгашов Г.В., Терентьев О.А., Буянова З.И. Углеродные нанотрубки с дефектами как элементы электронных устройств / Труды V российско-японского семинара "Оборудование, технологии и аналитические системы для материаловедения, микро- и наноэлектроники". – Москва: из-во МИСиС, 2007. – Т. 1. – С.373-380.

6. Glukhova O.E., Zhbanov A.I., Torgashov G.V., Sinitsyn N.I., Torgashov I.G. Effect on the Field Emission of Carbon Nanotube Films // *Applied Surface Science*.– 2003.–V.215. – Issue 1-4.– P.149-159.
7. Sinitsyn N.I., Gulyaev Yu.V., Torgashov G.V., Chernozatonskii L.A., Kosakovskaya Z.Ya., Zakharchenko Yu.F., Kiselev N.A., Musatov A.L., Zhbanov A.I., Mevlyut Sh.T., Glukhova O.E. Thin films consisting of carbon nanotubes as a new material for emission electronics // *Applied Surface Science*.– 1997.–V.111. – P.145-150.
8. Gulyaev Yu.V., Sinitsyn N.I., Torgashov G.V., Mevlyut Sh.T., Zhbanov A.I., Zakharchenko Yu.F., Kosakovskaya Z.Ya., Chernozatonskii L.A., Glukhova O.E., Torgashov I.G. Work function estimate for electrons emitted from nanotube carbon cluster films // *Journal Vacuum Science Technology: B*.– 1997.– V.15.–№ 2.–P. 422-424.
9. Glukhova O.E., Torgashov G.V., Buyanova Z.I. Synthesis of bamboo-like carbon nanotubes and the theoretical simulation of their physical properties // *Russian Journal of Mathematical Physics*. – 2008.– V.15.– №3. – P.413–415.