

# Возможность использования пористых систем Si/SiO<sub>2</sub> для формирования массива углеродных нанотрубок

Е.Ю. Каниуков<sup>1</sup>, С.Е. Демьянов<sup>1</sup>, А.В. Петров<sup>1</sup>, А.В. Окотруб<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П. Бровки 19, Минск, Беларусь

<sup>2</sup> Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия  
e-mail: [kaniukov@physics.by](mailto:kaniukov@physics.by)

В последнее время проводится интенсивное изучение физических свойств низкоразмерных систем и наноструктурных материалов с целью создания разнообразных наноэлектронных устройств. В связи с этим представляет интерес использования материалов, содержащих нанопоры в оксиде на поверхности полупроводника, которые могут иметь различную геометрию и размеры в зависимости от параметров получения и типа полупроводниковой подложки [1].

С научной и практической точки зрения перспективно создание структур на подложке кремния с его оксидом, содержащим нанопоры, внутри которых посредством метода электрохимического осаждения формируются однородные наноконструкции, состоящие из кластеров металла.

В данной работе рассматривается возможность формирования массива электронных эмиттеров на базе углеродных нанотрубок (УНТ) с использованием систем n-Si/SiO<sub>2</sub>/Ni. Выбор никеля обусловлен тем, что он находясь в нанопоре будет играть роль катализатора при синтезе УНТ.

Для создания структуры n-Si/SiO<sub>2</sub>/Ni в качестве подложек использовались монокристаллические пластины n-Si. Аморфный оксид кремния формировался путем термического окисления при температуре 1100 °С в течение 10 часов в атмосфере очищенного кислорода. Нанопоры в слое SiO<sub>2</sub> создавались путем облучения быстрыми тяжелыми ионами с флюенсом  $5 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$ . Полученные латентных треков протравливались в плавиковой кислоте, что позволило создать стохастически распределенные поры в виде усеченных конусов с диаметрами оснований 150–250 нм на поверхности SiO<sub>2</sub> и 100–200 нм на границе с Si. Их высота соответствовала толщине слоя оксида кремния, которая после травления была порядка 200 нм.

Осаждение никеля в треки проводилось электрохимическим методом из электролита 0,5 моль/л H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + 0,5 моль/л NiSO<sub>4</sub>, при потенциале электрода минус 1 В в течение 120 сек., что приводило к полному заполнению поры. Ранее проведенные исследования показали, что при использовании данного метода никель представляет собой совокупность нанокластеров селективно осажденных в поры [2].

УНТ синтезировались методом химического осаждения из газовой фазы. Так как азотсодержащие УНТ имеют повышенные автоэмиссионные свойства, то в качестве источника углерода использовался ацетонитрил (CH<sub>3</sub>CN). Пары ацетонитрила вводились в рабочую область реактора потоком аргона (расход 150 мл/мин). Рост проводился при температуре 800 °С в течении 60 мин.

При синтезе УНТ, в результате термолиза углеродорода на частицах металла в порах, одна из частиц никеля отрывается от подложки, что и приводит к росту нанотрубки. Иногда от поры могут оторваться две металлические частицы, что, соответственно, приводит к одновременному росту двух нанотрубок. Из рисунка 1 видно, что при полном заполнении пор нанокластерами никеля УНТ растут вдоль поверхности диэлектрического слоя, переплетаясь между собой.

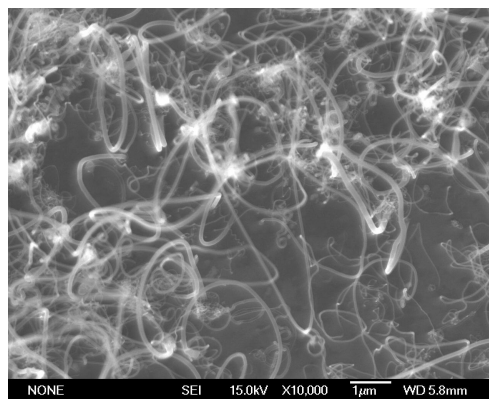


Рис. 1. Изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) поверхности образца n-Si/SiO<sub>2</sub> с углеродными нанотрубками, выращенными в ионных треках, полностью заполненных никелем.

Такое переплетение нанотрубок отрицательно влияет на автоэмиссионные свойства полевых катодов, в то время как для формирования массива электронных эмиттеров на основе исследуемых структур необходимо, чтобы углеродные нанотрубки были ориентированы как можно более перпендикулярно к поверхности оксида. По нашему мнению это может быть реализовано в случае, если направление роста нанотрубки задается узким каналом ионного трека незаполненного никелем (рис. 2).

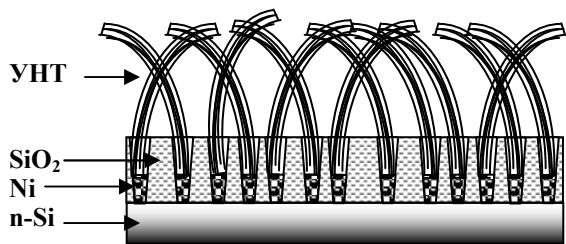
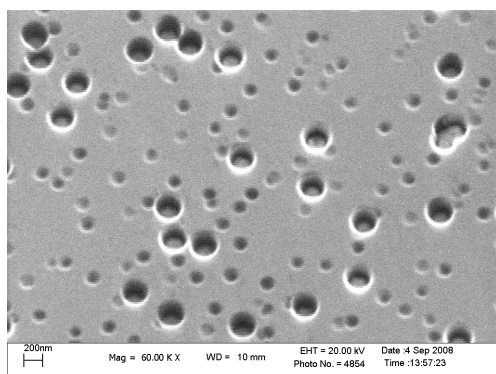


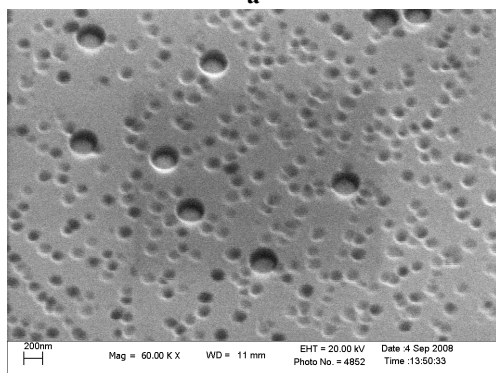
Рис. 2. Концепция создания массива углеродных нанотрубок в матрице пористого оксида кремния на кремнии, частично заполненного никелем.

Несмотря на то, что технология электрохимического осаждения металлов хорошо отработана, эксперименты по осаждению Ni в поры на 1/3 и 1/2 их глубины (т.е. примерно на 70 нм и 100 нм, соответственно) до настоящего времени не проводились. После проведения серии экспериментов по осаждению были подобраны следующие параметры: для осаждения никеля на 1/3 глубины поры – 30 сек. и 60 сек. для заполнения на 1/2 глубины при потенциале электрода минус 1,2 В.

На рисунке 3 приведены изображения поверхностной структуры образцов с никелем в порах, полученные на растровом электронном микроскопе (РЭМ). Сравнение данных изображений подтверждает неполное заполнение пор, т.е. примерно на 1/3 (рис. 3а) и 1/2 их глубины (рис. 3б).



а



б

Рис. 3. Изображения РЭМ нанокластеров Ni в порах слоя SiO<sub>2</sub> при сканировании под углом 30° к поверхности образца: а – время осаждения 30 сек.; б – 60 сек.

Результаты синтеза УНТ на структурах с частичным заполнением треков представлены на рисунке 4. Видно, что УНТ при выходе из поры нанотрубки ориентированы перпендикулярно поверхности и при дальнейшем росте начинают отклоняться к поверхности оксида кремния. Выросшие трубки имеют длину ~ 10 микрон и диаметр ~ 50 нм. Хорошо заметно, что нанотрубки имеют на своем верхнем конце каталитическую никелевую частицу (затравку), что свидетельствует о «вершинном» механизме роста нанотрубок [3]. Данные исследования показали, что при ограничении времени синтеза УНТ возможно получение структур с вертикальными нанотрубками, необходимых для создания массива отдельно стоящих электронных эмиттеров.

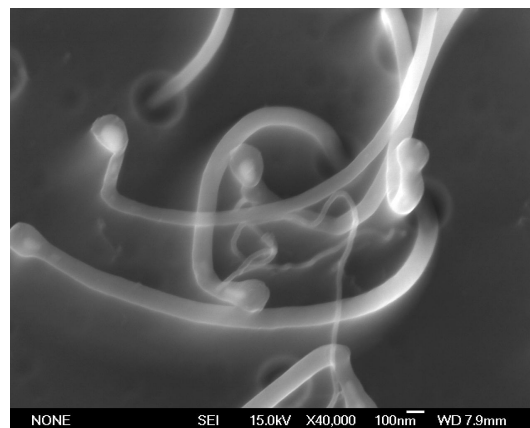


Рис. 4. Изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) поверхности образца n-Si/SiO<sub>2</sub> с углеродными нанотрубками, выращенными в ионных треках, заполненных никелем на 1/3.

Данное исследование выполнено при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф08Р-077).

[1] Fundamentals of Ion-Irradiated Polymers. Ed. by Fink D. // Heidelberg. Springer Series in Materials Science, V.63, 2004.

[2] Демьянов С.Е., Каниюков Е.Ю., Петров А.В., Белоногов Е.К., Наноструктуры систем Si/SiO<sub>2</sub>/металл с треками быстрых тяжелых ионов // Известия РАН. Серия Физическая, 2008, том 72, №9, с.1262-1264.

[3] Окопуб А.В., Булушева Л.Г., Кудашов А.Г., Белафин В.В., Комогорцев С.В., Массивы углеродных нанотрубок, ориентированных перпендикулярно подложке: анизотропия структуры и свойств // Российские нанотехнологии, 2008, том 3, № 3-4, с.28-37.