

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ НАНОТРУБКИ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Бурно развивающиеся технологии управления структурой вещества с атомного уровня позволяют получать нанотрубки, фуллерены и фуллереноподобные структуры двух типов: органические (углеродные и полимерные) и неорганические (как правило, на основе двухкомпонентных систем).

Открытие фуллеренов и углеродных нанотрубок (УНТ) расширило представления об аллотропических модификациях углерода и положило начало исследованиям их свойств [1]. Выяснилось, что УНТ бывают одностенными и многостенными, имеют закрытую или открытую структуру, различны по свертке графенового листа относительно продольной оси (хиральность) [2], что меняет их физические свойства от полупроводника до проводника с очень низким сопротивлением.

Полученные в 1992 году результаты исследований показали, что нанотрубчатые и фуллереноподобные структуры формируются не только углеродом [3]. В частности, наночастицы слоистого соединения WS_2 , являясь нестабильными в плоской форме, спонтанно формируют закрытую структуру, родственную фуллеренам и УНТ. Такая нестабильность объясняется очень активными химическими связями атомов серы и вольфрама, которые появляются на границе слоев наночастицы. В результате незамкнутый лист WS_2 стремится соединить свои края. Позже подобные частицы были синтезированы из MoS_2 (рис.1). Эти нанообразования получили название неорганических фуллереноподобных структур и неорганических нанотрубок (ННТ).

В отличие от графита, который состоит из моноатомных углеродных листов, скрепленных ван-дер-ваальсовыми си-

лами, неорганические двумерные структуры построены из сложных молекулярных листов. Каждый лист в MoS_2 нанотрубке состоит из слоя молибдена, зажатого между слоями серы. Листы также соединяются силами Ван-дер-Ваальса. Особенность таких трубок: при сворачивании листа получается устойчивая, полностью законченная структура.

Синтез таких структур осуществляется на промышленной установке [3], где после нагрева оксида молибдена или вольфрама в атмосфере сероводорода атомы кислорода заменяются атомами серы. В результате формируются наноразмерные структуры заданного диаметра. Важно отметить, что характерные для макроскопических объектов загрязнения, дефекты, отклонения от стехиометрии для такого класса структур могут быть исключены на стадии получения. Поведение структуры определяется исключительно свойствами атомных слоев и химическими связями. Свойства таких структур можно заранее моделировать, так как они состоят из ограниченного числа атомов и более совершенны, чем массивные монокристаллы.

Химические и физические свойства ННТ переменны и зависят от количественного соотношения образующих их элементов. Структуры могут быть диэлектриками, полупроводниками, проводниками, а при определенных условиях – сверхпроводниками.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОТРУБОК

Существует несколько методик получения контролируемых по толщине и составу атомных слоев: молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ), метод Ленгмюра-Блоджетт [4], осаждение

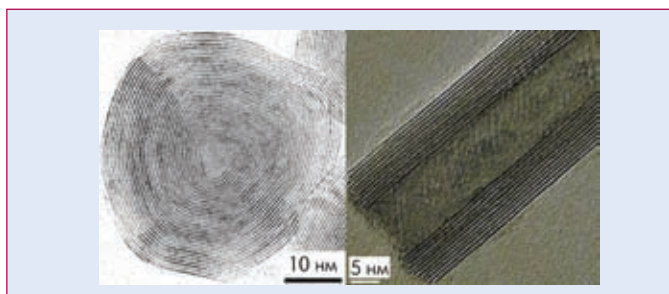


Рис.1 Неорганический фуллерен и нанотрубка MoS_2 [3]

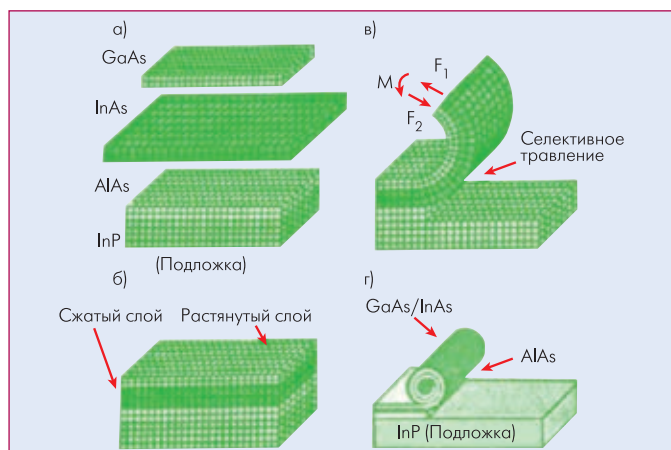


Рис.2 Метод самосворачивания [8]

из газовой фазы, плазменное напыление, технология "Smart-cut" (формирование структур "полупроводник на изоляторе" за счет переноса тонкого слоя с монокристаллической пластины на окисленную подложку).

Долгое время основными способами синтеза трубчатых наноструктур оставались гидротермальный синтез и осаждение из газовой фазы на катализаторе [5].

Для формирования наших наноструктур могут применяться также самосворачивание напряженной гетероструктуры и

их съем с основы из нанопроволоки. Формирование оксидных нанотрубок может также осуществляться с основы из УНТ с последующим ее удалением. Продемонстрирована возможность освобождения сверхтонких напряженных слоев с минимальной толщиной в два монослоя [6, 7]. Слои самоструктурируются в нанотрубки диаметром до 2 нм. Метод основан на формировании МЛЭ – напряженной гетеропленки, решетка которой подстраивается под решетку подложки. При освобождении от связи с подложкой пленка под действием момента сил сворачивается в трубку (рис.2).

Для ее отделения от подложки используется селективное травление "жертвенного слоя". Травитель подбирается так, чтобы не затронуть верхние выращенные слои. Технология МЛЭ позволяет контролировать с высокой точностью толщину наращиваемых слоев и получать полупроводниковые трубки с гладкими стенками длиной до нескольких сантиметров с высокой адгезией к кремниевым подложкам, а также встраивать процесс их нанесения в уже существующие микроэлектронные технологии.

Получаемые структуры жестче УНТ на сжатие и проявляют в сравнении с монокристаллом повышенную химическую стойкость. Механические напряжения, вызванные различием

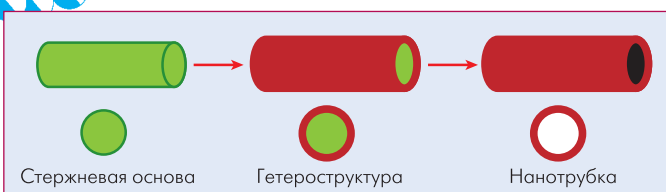


Рис.3 Получение нанотрубок с основы (стержня)

параметров решеток в пленке полученной трубки, существенно влияют на квантовые свойства носителей заряда. Продемонстрирована возможность создания квантовой точки из трубки нанометровой длины [9].

Отмечается, что для изготовления подобных квантовых точек необходимо использовать полупроводники с обогащенной поверхностью или металлы.

По технологии самосворачивания изготовлены трубки SiGe/Si, InAs/GaAs, InGaAs/GaAs.

Другой технологией изготовления ННТ является их получение с основы. Метод напоминает металлургическое изготовление бесшовных труб. Сообщалось о получении с основы трубок GaN [10] (рис.3).

С использованием данного метода получены нанотрубки кремния [11], оксида кремния и шпинелевые [12] (рис.4). Синтез последних базировался на эффекте Киркендалла (получение равновесной структуры при гетеродиффузии). Дальнейшее развитие метода позволяет создавать полимерные трубки с возможностью интеркаляции (введения внутрь трубок) в них металлов и полупроводников, получать нанотрубки из веществ, в том числе неустойчивых в любой другой форме.

Таким образом, создание закрытых и открытых структур с полостью можно осуществлять на основе уже существующих технологий практически из любого кристаллического материала. Исследования подтвердили, что получать подобные структуры совершенными можно из большинства неорганических веществ и полимеров, в том числе используя сравнительно дешевый и простой метод Ленгмюра-Блоджетт.

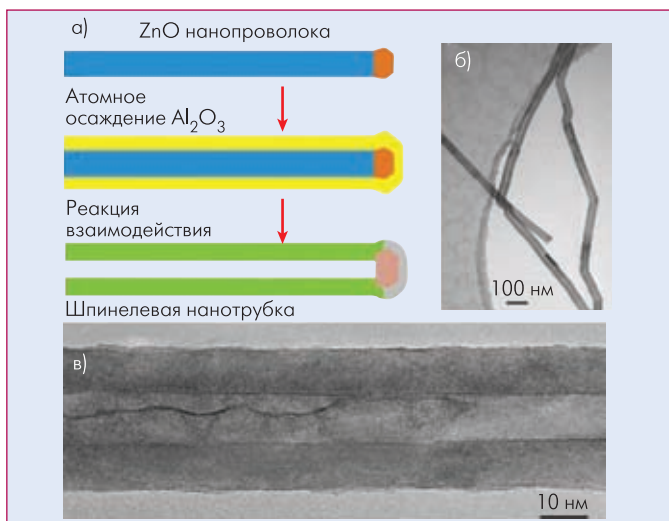


Рис.4 Получение закрытой шпинелевой нанотрубки 20 мкм длиной и диаметром 30–40 нм с основы из нанопроволоки [12]

ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ННТ В ЭЛЕКТРОНИКЕ

Благодаря наличию внутреннего канала и большой теплостойкости ННТ перспективны для получения новых веществ путем их синтеза в полости канала. Применение в качестве нанореакторов для синтеза новых веществ может быть объяснено уравнениями термодинамики оценкой внутреннего давления: $\Delta F = -\Delta H + T\Delta S + p\Delta V + \sigma S$, где $p = 2\sigma/R$ при $R = 5$ нм и $\sigma = 0,07$ Дж/м $p = 2 \cdot 0,07 / 5 \cdot 10^{-9} = 2,8 \cdot 10^7$ Па = 280 атм. Для многослойной нанотрубки круглого сечения $r = \sum r_i$, что должно приводить к возрастанию давления. Известный пример с мыльным пузырем демонстрирует, что с уменьшением радиуса давление внутри возрастает.

В полости нанотрубки различные вещества находятся в конденсированном состоянии и имеют надежную по химической и механической стойкости оболочку, что открывает перспективы разработки технологий их хранения.

Идея защиты нити проводника или УНТ, помещенной внутрь нанотрубок диэлектриков, уже опробована [13]. Интересно отметить, что для квантовых нитей металлов и полупроводников наблюдается изменение температуры перехода в сверхпроводящее состояние, отсутствие внутренних дефектов, стойкость к окислению, баллистический перенос электронов и т.д.

Интересным представляется также изменение электронных свойств ННТ, в частности смещение уровня Ферми легированием, изменение подвижности носителей, зонной структуры, получение трубок с различной морфологией.

При создании электронных приборов могут реализовываться методы, в основе которых лежат технологии, аналогичные применяемым при создании устройств на полупроводниковых кристаллах: использование трубок с полупроводниковой проводимостью n- и p-типа при слабом изменении стехиометрии, получение материала с прямой и непрямой запрещенной зоной, создание уровней в запрещенной зоне, инженерия электрон-электронного взаимодействия.

Поскольку наноструктурирование обеспечивает создание материалов с широким спектром свойств и имеет значительные возможности по изменению структуры, наиболее

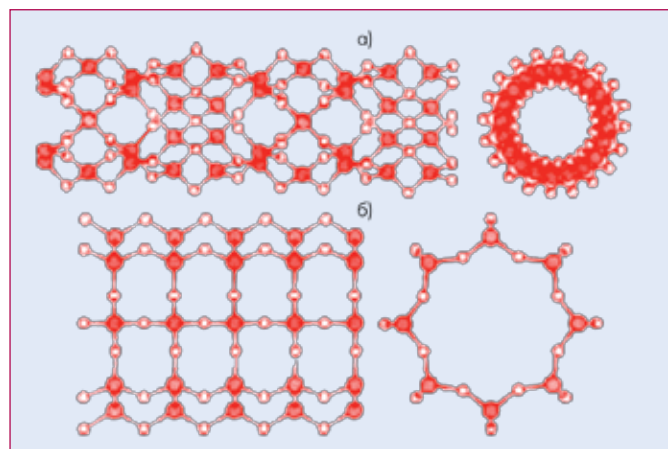


Рис.5 Структуры зигзагообразной SiO₂-нанотрубки (4,4) (а) и линейной SiO₂-нанотрубки (8,0) (б)

очевидны следующие области внедрения новых устройств и приборов:

- Акустика и пьезомеханика.
- Квасисверхпроводниковые применения.
- Магнитотехника.
- Механика (упругие и жесткие структуры).
- Химия и технология радиоактивных и ядовитых веществ.
- Гетероструктуры.
- Сенсоры.
- Получение квантовых нитей.
- Синтез новых веществ в канале многостенной нанотрубки.

Благодаря наличию винтовой оси симметрии некоторые ННТ проявляют свойства пьезоэлектриков и перспективны в качестве элементов МЭМС и НЭМС. Для этих применений методом функционала плотности были смоделированы нанотрубки SiO₂ (рис.5) [14].

У нанотрубчатых образований наблюдается преимущественно перпендикулярная подложке ориентация. Для УНТ это объясняется не до конца исследованной кинетикой их роста на катализаторе.

Для ННТ, в том числе природных (хризотил, имоголит), наблюдается преимущественная ориентация в породе или на искусственно выращенной подложке, что связано, по-видимому, с ростом вклада поверхностной энергии в химический

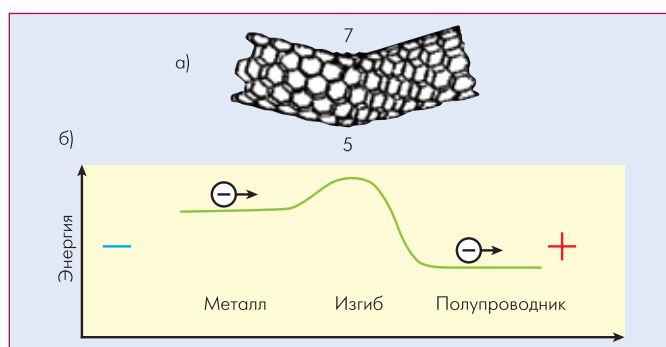


Рис.6 Зонная структура гетероперехода нанотрубки

потенциал при уменьшении размера кристаллитов. Минимизация химического потенциала достигается за счет огранки по плоскостям с минимальной поверхностной энергией. В результате возникает текстура, являющаяся следствием неравновесности образования нанофазы.

Текстурированность зависит от параметров процесса получения наноструктуры [15]. Нанотрубки из оксидов металлов обладают увеличенной поверхностной энергией и, как следствие, имеют высокую каталитическую активность.

Магнитные свойства также во многом определяются характером текстуры кристаллитов. Практически сразу после получения УНГ были начаты работы по выяснению роли в магнитных процессах круговых токов, циркулирующих по окружности трубки. Расчеты показали, что при ориентации



магнитного поля вдоль продольной оси нанотрубки со средним радиусом 8 нм диамагнитная восприимчивость может достигать 10^{-2} СГСМ-моль $^{-1}$, что на два порядка выше, чем у графита. В диэлектрических нанотрубках магнитные свойства могут усиливаться за счет интеркаляции жидких металлов, например, ртути. При введении в хризотил расплава при $\sim 3\text{--}5$ кбар образуется квантовая нить $d\sim 15\text{--}30$ Å, представляющая в сечении плотно упакованную спиральную структуру в несколько атомов.

У таких нитей появляются особенности, отсутствующие у массивных сверхпроводников. (Практическое использование высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) затруднено именно из-за чувствительности материала к микроструктуре – при небольшом угле разориентации кристаллитов критический ток может падать в 10 и более раз). Синтез в каналах ННТ позволяет получить строго ориентированные монокристаллические нити с диэлектрической и механической защитой, так как изгибающее напряжение воспринимается стенками трубки.

В наноструктурах из полупроводника и диэлектрика возможно значительное усиление кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой внутри полупроводникового слоя или нити. Для окруженных диэлектриком структур большинства силовых линий проходит через диэлектрик, у которого $\epsilon_d \ll \epsilon_{n/p}$. В случае очень тонких квантовых нитей сила кулоновского взаимодействия F между электроном и дыркой, находящимися на расстоянии $Z \gg (\epsilon_{n/p}/\epsilon_d)d_s$, где d_s – поперечный размер полупроводниковой нити, равняется $e^2/\epsilon_d Z^2$. В этом случае эффективная диэлектрическая проницаемость системы "полупроводник-диэлектрик" равна диэлектрической проницаемости диэлектрика, хотя электрон и дырка находятся в полупроводниковой нити [16].

Для окруженных диэлектриком цилиндрических квантовых нитей диаметром в несколько десятков нанометров энергия экситонов возрастает до > 100 мэВ, а их эффективный объем уменьшается. Измерение энергии экситонных переходов в полупроводниковых квантовых нитях GaAs, CdSe диаметром 4–6 нм, кристаллизованных в прозрачных плотно упакованных диэлектрических нанотрубках природного хризотила, количественно согласуется с рассчитанными в рамках модели, в которой учтено диэлектрическое усиление экситонов, возникающее за счет большого различия в величинах диэлектрической проницаемости полупроводника и диэлектрика.

Достаточно близким к коммерциализации проектом считается использование структур из нанотрубок в качестве сенсоров, основанное на изменении проводимости либо емкости при адсорбировании молекул из воздуха. Для изготовления сенсоров не требуется сложная технология. Для их работы не критичен разброс диаметров и ориентации относительно контактов.

Электронные свойства нанотрубок зависят от их структуры, к примеру диаметр нанотрубки влияет на ширину запрещенной зоны. Локальное изменение диаметра трубки, ее де-

формация или стыковка трубок с разной хиральностью позволяют изменять зонную структуру (рис.6). УНТ с индексами хиральности $(n, 0)$, называемая "зигзагообразной" (zigzag), является полупроводниковой, если n не делится на 3; так называемая "креслообразная" (armchair) нанотрубка (n, n) всегда металлическая.

Одно из препятствий для применения УНТ в электронике – плохой контакт с металлами из-за потенциального барьера на границе металл/полупроводник, обусловленного различной работой выхода. Значительную роль в определении высоты барьера играют заряженные дефекты границы и поверхностные состояния. Наименьший барьер имеет контакт нанотрубки с палладием. Высота барьера существенно зависит от диаметра нанотрубки, а также от напряжения, приложенного между истоком и стоком. При малом напряжении она составляет $\sim 0,8$ эВ. Для сильнолегированного кремния в контактах истока и стока в полевом транзисторе и нелегированного канала тоже возникает барьер, однако его высота всего 0,02 эВ над уровнем Ферми в контакте, т.е. по качеству контактов УНТ пока значительно уступают кремниевым структурам.

Лучшую способность встраивания в элементы электроники логично ожидать от нанотрубок из Si и SiO $_2$, поскольку именно на этих материалах основана современная электроника. Существование кремниевых нанотрубок вначале было предсказано, так как Si, образуя четырехвалентную связь, во многих реакциях замещает углерод. В последующем этот материал удалось синтезировать химическим осаждением из газовой фазы и МЛЭ на пористом анодном оксиде алюминия. На основе исследований электронно-микроскопических фотографий высокого разрешения полученных нанотрубок было высказано предположение, что они имеют многостенную структуру с расстоянием между стенками 0,31 нм, покрытую толстым слоем оксида, который может быть удален при обработке фтороводородом.

Интересным является изучение преобразования кристаллических фаз ННТ как с помощью гетероэпитаксии, так и эндотаксии – послойного растворения одной фазы с одновременной кристаллизацией другой. Это позволяет переносить новые слои на уже существующие либо заменять их другими по количественному и химическому составу. Особенно хорошо манипуляции с чередованием слоев реализуются в методе Ленгмюра-Блоджет, что свидетельствует о широких возможностях по созданию объектов с заданной структурой.

Из вышесказанного следует, что ННТ – отдельный класс материалов, изменение спектра свойств которых возможно с использованием традиционных методов: легирования, сочетания слоев, модификации ионными пучками и т.д.

Их применение перспективно для оптики и электроники, гибридных систем на чипе, катализа, снижения трения и износа, создания устройств для МЭМС и НЭМС.

Разработанные трубчатые наноструктуры обладают приемлемой адгезией к используемым в электронике материалам и с применением существующих технологических методов могут быть встроены в структуру изделий. Возможно получение микро- и нанотрубок заданного диаметра и длины, в том числе имеющих дискретный спектр электронов и обладающих параметрами квантовых точек. Изучение ННТ позволит также лучше понять природу того, как материал образует стабильные формы на атомном уровне.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лозовик Ю.Е., Попов А.М. Образование и рост углеродных наноструктур–фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов. – УФН, 1997, т. 167, №7, с. 751.
2. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки. – УФН, 1997, т. 167, №9, с. 945.
3. R. Tenne. Inorganic nanotubes and fullerene-like nanoparticles, *Nature Nanotechnology*, November 2006, vol. 1, p. 103–111.
4. Ковальчук М.В. Органические наноматериалы, наноструктуры и нанодиагностика. – Вестник РАН, 2003, т.73, 5, с. 405–411.
5. В.Неволин, М.Самунин. Получение углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза этанола из газовой фазы. *Наноиндустрия* №3/2007, с. 34–38.
6. Принц В.Я., Селезнев В.А., Гутаковский А.К. Физика полупроводников, 1999, World scientific ISBN 981-02-4030-9 (CD).
7. Принц В.Я., Селезнев В.А., Гутаковский А.К. и др. *Physica E*, 2000, v.6, № 1–4, p.828.
8. Нанотехнологии в полупроводниковой электронике. / Под ред. чл.-корр. РАН Л.А. Асеева. – Новосибирск, Изд-во сибирского отделения РАН, 2004.
9. Osadchii V.M., Prinz V.Ya. *JETP Lett.* 2000, v.72, p.312.
10. Joshua Goldberger, Rongrui He, Yanfeng Zhang, Sangkwon Lee, Haoquan Yan, Heon-Jin Choi & Peidong Yang Single-crystal gallium nitride nanotubes // *Letters to nature*, Nature, 10 April 2003, v. 422, 599–602.
11. Zygmunt J., Krumeich F., Nesper R. Novel Silica Nanotubes with a High Aspect Ratio – Synthesis and Structural Characterization, *Adv. Mater.*, 2003, 15.
12. Hong Jin fan, Mato Knez, Roland Scholz, Kornelius Nielsch, Eckhard Pippel Monocrystalline spinel nanotube fabrication based on the Kirkendall effect. – *Nature Materials*, 2006, №5, p.627–631 (doi:10.1038/nmat1673).
13. Днепровский В.С., Жуков Е.Л., Маркова Н.Ю., Муляров Е.Л., Черноуцан К.А., Шалыгина О.А. Оптические свойства экситонов в квантовых нитях полупроводник (InP)-диэлектрик. – *Физика твердого тела*, 2000, т. 42, вып. 3.
14. Чернозатонский Л.А., Сорокин П.Б., Федоров А.С. Энергетические и электронные свойства неуглеродных нанотрубок на основе диоксида кремния. – *ФТТ*, 2006, т. 48, вып. 10.
15. Максимов К.С., Максимов С.К. Нанотехнология. Проблема текстурирования. В сборнике тезисов конференции "Контроль текстур. Нанотехнологии–производству", г. Фрязино, 2007.
16. Днепровский В.С. Экситоны перестают быть экзотическими квазичастицами. – *Соросовский образовательный журнал*, 2000, т. 6, №8.