

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ»

УДК 537.533.2

СОЛОВЕЙ
Дмитрий Владимирович

**АВТОЭМИССИОННЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ
ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ
И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности 05.27.01 – Твердотельная электроника, радиоэлектронные
компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах

Минск, 2008

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Научный руководитель:

Горох Геннадий Георгиевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией «Нанотехнологии» научно-исследовательской части учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Официальные оппоненты:

Курмашев Виктор Иванович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой автоматизированных информационных систем учреждения образования «Минский институт управления»

Шпилевский Эдуард Михайлович, кандидат физико-математических наук, заведующий отделом новых материалов государственного научного учреждения «Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси»

Оппонирующая организация:

Учреждение образования «Белорусский национальный технический университет»

Защита состоится « 25 » июня 2009 г. в 14⁰⁰ часов на заседании совета по защите диссертаций Д 02.15.03 при учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по адресу: 220013 г. Минск, ул. П. Бровки, 6, корп. 1, ауд. 232, e-mail: dissovet@bsuir.by, тел. 293-89-89.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной вакуумной микроэлектроники направлено как на уменьшение размеров холодных катодов эмиссионных структур, так и на поиск новых материалов, что приводит к возрастающей роли в этом процессе нанотехнологий. Главными преимуществами автоэмиссионных приборов являются их высокая стойкость к воздействию температуры, ионизирующим излучениям и высокое быстродействие. Для обеспечения стабильной автоэлектронной эмиссии на сравнительно большой площади при низких управляющих напряжениях необходим массив катодов, регулярно расположенных по поверхности. Наиболее перспективным материалом для использования в качестве холодных катодов, по своим структурным и физическим параметрам, являются углеродные нанотрубки (УНТ). Такое свойство нанотрубок обусловлено высоким соотношением длины (0,5 – 10 мкм) к диаметру – (1 – 80 нм), что позволяет получать геометрический коэффициент отношения порядка тысяч. Для создания условий возникновения управляемой автоэлектронной эмиссии из УНТ необходима их вертикальная ориентация и локализация. Наиболее подходящими для этого являются самоорганизующиеся диэлектрические матрицы анодного оксида алюминия (АОА). Основными преимуществами матриц являются регулярная структура и простота управления размерами пор в диапазоне от 5 до 500 нм, что позволяет размещать в порах оксида отдельные нанотрубки.

На сегодня основной нерешенной проблемой при использовании матриц оксида алюминия для автоэмиссионных структур является наличие барьерного оксидного слоя, препятствующего прямому контакту нанотрубок к управляющей шине, и неупорядоченность пористых матриц, сформированных на тонкопленочном алюминии. В связи с этим основным направлением работы явилось формирование упорядоченных матриц оксида без барьерного слоя, полученных на металлических и полупроводниковых основаниях, с синтезированными в порах УНТ и исследование их автоэмиссионных свойств.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами (проектами) и темами

Тема диссертационной работы утверждена Советом учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» (протокол №6 от 27.01.2005 г.) и соответствует подразделу 7.5 «Материалы с новыми свойствами, обеспечивающие создание опто-, микро- и нанозлектронных устройств, схемотехнические решения для построения таких устройств» приоритетных направлений фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2006 – 2010 гг., утвержденных Постановлением Совета Министров Республики Беларусь 17 мая 2005 г. №512. Работа выполнялась в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлек-

роники» в рамках задания №4.17 Государственной комплексной программы научных исследований «Наноматериалы и нанотехнологии» на тему «Разработка полевого эмиссионного дисплея на основе регулярных массивов углеродных нанокатодов и пленочных люминофоров в матрицах анодного оксида алюминия» (2006 – 2010 гг., № ГР 20061499), а также задания Министерства образования на тему «Разработка и исследование физико-химических методов формирования регулярных матричных структур на основе титановых нанокатодов для перспективного применения в плоских автоэмиссионных дисплеях» (2005 – 2007 гг., № ГР 2005835). Автоэмиссионные исследования проводились в университете г. Вупперталь в рамках персонального гранта, финансируемого германской службой академических обменов DAAD (01.11.2007 – 31.12.2007 гг.).

Цель и задачи исследования

Цель исследования – формирование упорядоченных модифицированных матриц анодного оксида алюминия на металлических подслоях и полупроводниковых подложках с удаленным барьерным оксидным слоем, синтез в порах оксида углеродных нанотрубок, имеющих разный контакт с подложкой и установление закономерностей автоэмиссионных процессов в них.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Разработать методы формирования упорядоченных пористых матриц оксида алюминия заданной толщины и морфологии со сквозными отверстиями в барьерном оксидном слое на тонкопленочном алюминии для обеспечения прямого электрического контакта нанотрубок к подложке.

2. Определить оптимальные условия формирования в порах оксида алюминия никелевых нанокатализаторов методом электрохимического осаждения на металлические, полупроводниковые и металлооксидные островки.

3. Определить оптимальные режимы синтеза массивов вертикально ориентированных углеродных нанотрубок в порах оксида, имеющих различный контакт с подложкой (металлический, металлооксидный и полупроводниковый).

4. Установить механизмы протекания автоэлектронной эмиссии полученных структур, а также разработать конструкцию и методики формирования автоэмиссионных структур на основе регулярных массивов углеродных нанотрубок, синтезированных в пористых матрицах оксида алюминия.

Объектом исследований являются модифицированные матрицы АОА, синтезированные в них УНТ и автоэмиссионные структуры на их основе. Предметом исследований являются электрохимические процессы формирования наноструктур и их автоэмиссионные характеристики.

Положения, выносимые на защиту

1. Методика формирования упорядоченных нанопористых матриц анодного оксида алюминия с контролируруемыми параметрами, основанная на предва-

рительном наноструктурировании поверхности алюминия толщиной не менее 1 мкм, позволяет за счет нанесения на нее тонких слоев плотного оксида алюминия при последующем пористом анодировании локализовать зарождение пор в центре впадин диаметром 20 – 50 нм, расположенных с шагом 50 – 500 нм, и повысить степень упорядоченности матриц оксида алюминия с диаметром пор 20 – 400 нм с 50 до 90%.

2. Анодная обработка систем Al/Ni и Al/Si (n-типа) при плотностях анодного тока от 4 до 10 мА/см² приводит к получению наноразмерных каналов в барьерном оксидном слое и наноразмерных «карманов» на границе раздела пористая матрица – никель и на границе раздела пористая матрица – кремний n-типа (4,5 Ом·см) посредством диссоциации связей Al–O в барьерном оксидном слое вследствие окисления кислорода, входящего в состав оксида, что позволяет получать сквозные отверстия в барьерном оксидном слое с размерами от 20 до 200 нм без отделения пористой матрицы от подслоя (подложки), обеспечивающие прямой электрический контакт через поры оксида к никелевому подслою или кремниевой подложке.

3. Электрохимическое осаждение никеля в поры анодного оксида алюминия в комбинированном режиме при плотности 4 мА/см² для постоянного тока и при плотности 8 мА/см² для переменного тока с частотой 50 Гц приводит к формированию регулярных массивов никелевых столбиков диаметром от 20 до 300 нм (в зависимости от исходного диаметра поры) и контролируемой высотой от 50 нм до поверхности пористого оксида, что позволяет создавать металлические никелевые катализаторы и нанопроводники с преимущественной кристаллографической ориентацией (110) в каждой поре.

4. Автоэлектронная эмиссия структур на основе углеродных нанотрубок, локализованных в порах матриц анодного оксида алюминия на металлических и металлооксидных контактах, протекает в соответствии с законом Фаулера – Нордгейма и обеспечивает плотности эмиссионного тока на уровне 1 мкА/см² при номинальных пороговых напряженностях электрического поля 1,2 В/мкм, что обеспечивает повышение на 25 % коэффициента усиления электрического поля в режиме постоянного напряжения до 6500, а в режиме импульсного напряжения до 8500, и увеличение в 3 – 5 раз уровня эмиссионных токов до 10,5 мА/см², позволяя создавать на их основе автоэмиссионные панели с управляющими напряжениями ниже 50 В.

Личный вклад соискателя

Личный вклад соискателя заключается в следующем: получены упорядоченные модифицированные матрицы АОО с удаленным барьерным оксидным слоем на кремниевых пластинах n-типа проводимости, а также на никелевых и титановых слоях; проведено электрохимическое осаждение никеля в поры матриц; синтезированы углеродные нанотрубки в порах оксида, имеющие разный тип контак-

та к подложке; методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния определены параметры и состав полученных матриц и массивов нанотрубок; проведены автоэмиссионные исследования, на основе которых были рассчитаны пороговые напряженности электрического поля, коэффициенты усиления электрического поля β , значения эмиссионных токов в пересчете на единицу площади.

Апробация результатов диссертации

Результаты исследований докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Международная научно-техническая конференция «Проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств» (Новополоцк, Беларусь, 2002 г., 2004 г., 2006 г.); Республиканская научная конференция аспирантов, магистрантов и студентов «Физика конденсированного состояния» (Гродно, Беларусь, 2003 г., 2006 г.); Международная научно-техническая конференция «Новые технологии изготовления многокристалльных модулей» (Минск–Нарочь, Беларусь, 2004 г., 2006 г.); Международная научно-техническая конференция «Современные средства связи» (Минск–Нарочь, Беларусь, 2003 г., 2005 г., 2007 г.); Научно-техническая конференция аспирантов и студентов «Микроэлектроника и информатика» (Зеленоград, Россия, 2003 г., 2005 г., 2007 г.); 13-th European Microscopy Congress (Антверпен, Бельгия, 2004 г.); 55-th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (Тесалоники, Греция, 2004 г.); 56-th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (Бусан, Южная Корея, 2005 г.); Nanomeeting «Physics, Chemistry and Application of Nanostructures» (Минск, Беларусь, 2005 г.); Международная крымская конференция «СВЧ-техника и телесвязные технологии – КрыМиКо» (Севастополь, Украина, 2006 г., 2008 г.); Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2007» (Новосибирск, Россия, 2007 г.); Международная научная конференция «Наноструктурные материалы-2008» (Минск, Беларусь, 2008 г.); International Vacuum Nanoelectronics Conference «IVNC-2008» (Вроцлав, Польша, 2008 г.); Международная научно-техническая конференция «Микроэлектроника и наноинженерия – 2008» (Зеленоград, Россия, 2008 г.); Международный форум по нанотехнологиям «Rusnanotech» (Москва, Россия, 2008 г.).

Опубликованность результатов диссертации

По материалам диссертации опубликована 31 печатная работа: 6 статей в научных журналах, 10 статей в сборниках трудов международных конференций, 15 тезисов докладов на международных и республиканских конференциях.

Общий объем публикаций по теме диссертации, соответствующих пункту 18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь, составляет 3 авторских листа.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав с выводами по каждой главе, заключения, библиографического списка и приложения. В первой главе проведен анализ методов получения автоэмиссионных катодов на основе металлов, полупроводников, алмазов и углеродных материалов, их структуры и свойств. Во второй главе описаны использованные методики получения матриц оксида алюминия, массивов УНТ, определения их структуры и автоэмиссионных свойств. В третьей главе описаны способы модификации и упорядочения пористых матриц на тонких пленках алюминия с требуемой морфологией и микрогеометрией. Четвертая глава посвящена разработке пористых матриц с удаленным барьерным оксидным слоем, методам формирования на его месте трех типов контактов к подложке (металлооксидного, полупроводникового и металлического), и синтеза массивов углеродных нанотрубок в порах модифицированных матриц АОА. В пятой главе приводятся результаты исследований автоэмиссионных свойств массивов вертикально ориентированных УНТ в порах АОА, а также представлены результаты разработки конструкции и последовательности технологических операций изготовления управляемых автоэмиссионных структур на основе массивов вертикально ориентированных УНТ в порах АОА. В приложении приведен акт использования результатов диссертации при изготовлении тонкопленочных микросборок.

Общий объем диссертационной работы составляет 161 страницу, из которых 94 страницы текста, 93 рисунка на 47 страницах, 5 таблиц на двух страницах, библиография из 137 источников, включая 31 собственную публикацию автора, 1 приложение на 3 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** определены основные направления исследований, обоснована актуальность изучения автоэмиссионных структур на основе углеродных нанотрубок, синтезированных в порах оксида алюминия, показана необходимость получения упорядоченных пористых матриц с удаленным барьерным слоем.

Первая глава представляет собой обзор публикаций по теме диссертации. В ней проведен анализ основных материалов, используемых для получения автоэмиссионных катодов, методов их изготовления, даны автоэмиссионные характеристики и параметры. В первом разделе описан механизм возникновения автоэлектронной эмиссии по теории Фаулера – Нордгейма ($\Phi - N$), объясняемый туннельным эффектом и проходящий без затрат энергий на возбуждение электронов. Во втором разделе рассмотрены основные материалы, применяемые для получения автоэмиссионных катодов: металлические, алмазоподобные, полупроводниковые и углеродные нанотрубки. Для металлических, алмазоподобных и полупроводниковых катодов значения пороговых напряженностей электрического поля

находятся в интервале 2 – 7 В/мкм, коэффициент усиления электрического поля β достигает 1500, максимальные значения эмиссионного тока демонстрируют алмазоподобные структуры (до 1 А/см² при напряженности 15 В/мкм). Использование углеродных нанотрубок позволило снизить значение пороговых напряженностей электрического поля до 1 В/мкм и повысить коэффициент β до 3600. В третьем разделе проведен анализ методов формирования УНТ для автоэмиссионных структур и их характеристик. Показано, что для создания наиболее эффективных автоэмиссионных структур на основе нанотрубок необходимо их вертикально ориентировать и локализовать по подложке. В четвертом разделе анализируются методы создания регулярных ориентированных массивов нанотрубок в направляющих матрицах, в частности, в пористом оксиде алюминия, служащем шаблоном для получения ориентированных и локализованных индивидуальных УНТ. Использование пористых матриц позволяет повысить коэффициент β до 4200, однако приводит к увеличению пороговых напряженностей до 2 В/мкм и понижению эмиссионных токов. Для существенного повышения автоэмиссионных характеристик структур на основе УНТ, локализованных в порах АОА, необходимо решать проблемы, связанные с модификацией пористых матриц: удаления барьерного оксидного слоя, создания регулярной упорядоченной пористой структуры, управляемого и контролируемого синтеза УНТ в порах АОА, обеспечения электрического контакта между трубками и подложкой или шинами управления.

Во **второй главе** описаны методики подготовки образцов, проведения технологических операций, исследования состава и структуры пленок, методики проведения исследований автоэлектронной эмиссии. В качестве исходных образцов использовали кремниевые подложки диаметром 100 мм n-типа (4,5 Ом·см), на которые магнетронным распылением в вакууме $5 \cdot 10^{-4}$ Па наносились тонкопленочные системы Al, Al/Ni, Al/Ti. Толщина слоев Ni и Ti составляла 50 – 250 нм, толщина Al 0,7 – 3 мкм. В качестве электролитов для анодирования тонкопленочных систем были выбраны водные растворы следующих кислот: щавелевой, малоновой, ортофосфорной и винной. Для плотного анодирования использовали 1%-ный водный раствор лимонной кислоты. Анодирование осуществляли в электрохимической ячейке из фторопласта с токоподводом по кольцевому участку металлического слоя, который не подвергался воздействию электролита, с постоянным перемешиванием. Контроль электрических параметров процесса проводили с помощью персонального компьютера с установленным программным обеспечением HP Vee 6.0. Электрохимическое осаждение никеля проводили в сульфатхлоридном электролите, который в одном литре содержал: 0,38 М сульфата никеля NiSO₄, 0,13 М хлорида никеля NiCl₂, 0,65 М борной кислоты H₃BO₃ с добавлением CH₃(CH₂)₁₁OSO₃Na, и доведенный до значения pH 5,2 20%-ным раствором NaOH; температура электролита составляла 45 ± 1 °С. Осаждение никеля осуществляли при плотности тока 4 мА/см² и переменном токе (50 Гц) 8 мА/см². Отжиг

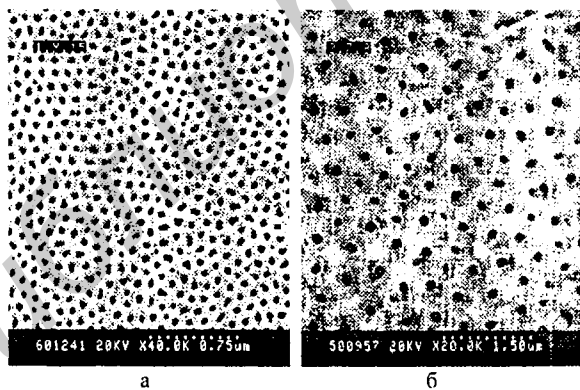
металлооксидных пленок титана проводили в вакууме $5 \cdot 10^{-3}$ Па в течение 3600 с при температуре 480 °С. Синтез углеродных нанотрубок осуществляли методом химического газофазного каталитического пиролиза 1%-го раствора ферроцена ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) в ксилоле (C_8H_{10}) в атмосфере аргона в горизонтально расположенном кварцевом реакторе при достижении 850 °С в течение 30 с. Расход Ar составлял 200 см³/мин. Методом сканирующей электронной микроскопии изучали морфологию поверхности анодных оксидов, а также исследовали поперечные сколы структур. Микрофотографии получали в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi S-806 при ускоряющем напряжении 20 кВ. Морфологию поверхности с высоким разрешением изучали в СЭМ Supra 55 WDS при ускоряющем напряжении 3 кВ. Рентгеноструктурный анализ проводили на автоматически управляемом рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с графитовым монохроматором на дифрагированном пучке. Запись дифракционных спектров производили с шагом сканирования 0,04 градуса и временем экспозиции 2 с. Анализ нанотрубок методом комбинационного рассеяния проводили на КР-спектрометре «SPECTRA PRO 500» с длиной волны возбуждения 532 нм мощностью 25 мВт и КР-спектрометре «SPEX» с вариацией длины волны возбуждения 488, 514 и 647 нм мощностью 60 мВт. Интегральные исследования автоэлектронной эмиссии осуществляли на универсальной автоматизированной измерительной системе с люминесцентным экраном, позволяющей обеспечивать зазор между катодом и анодом от 50 до 1000 мкм, с рабочим давлением не хуже $2 \cdot 10^{-5}$ Па. В качестве источника тока использовали FUG HCN 250M-5000, дающий потенциал 5 кВ при максимальном токе в 50 мА с импульсами до 2 мс. Измерения проводили в диодной конфигурации в режимах постоянного и импульсного напряжений при расстоянии между катодом и экраном 300 мкм. Локальные исследования автоэлектронной эмиссии проводили в полевом эмиссионном сканирующем микроскопе с рабочим давлением не хуже $4 \cdot 10^{-7}$ Па. Сканирование осуществляли с помощью вольфрамовых зондов с диаметрами острия 8, 30 и 100 мкм. Расстояние между катодом и анодом изменяли от 10 до 100 мкм.

В **третьей главе** описаны методики модификации и упорядочения пористых матриц, полученных на тонкопленочном алюминии. Модификацию пористых матриц осуществляли в растворах двух типов: для матриц, сформированных при низких потенциалах (30 – 90 В), использовали 2 М раствор серной кислоты, нагретый до 50 °С; а для матриц, сформированных при высоких потенциалах (100 – 220 В), использовали раствор на основе ортофосфорной кислоты и триоксида хрома, нагретый до 60 °С. Для раствора первого типа скорость травления стенок оксидной ячейки составляла 1 нм/мин. Для раствора второго типа скорость травления стенок составляла 7,8 нм/мин.

Для упорядочения поверхностной морфологии пористого оксида получаемого на тонкопленочном (1 – 3 мкм) алюминии была разработана методика, со-

стоящая из трех стадий электрохимического анодирования: пористого анодирования пленок алюминия с селективным удалением образованной матрицы; плотного анодирования структурированной отпечатками поверхности алюминия; пористого анодирования по рельефу отпечатков оксидных ячеек (ОЯ), покрытых плотным оксидом. На первой стадии пористая пленка имеет множество структурных и морфологических дефектов, связанных с наличием зерен пленки и влиянием «конкурентной борьбы» во время зарождения и начального роста пор. Данные дефекты практически полностью устраняются при окислении алюминия на глубину 500 нм, при этом основание пористой пленки состоит из практически одинаковых по размерам ОЯ. После удаления первого пористого слоя на поверхности оставшегося алюминия образуется микрорельеф отпечатков ОЯ. На второй стадии формируется плотный слой оксида алюминия толщиной от 10 до 300 нм, при этом из-за наличия рельефа плотный оксид неравномерно покрывает выступ и впадину отпечатка, значительно уменьшая область последующего зарождения пор. На третьей стадии проводится пористое анодирование через плотный оксид с получением упорядоченных матриц (рисунок 1). Как показали подсчеты количества пор, выполненные по микрофотографиям, в результате упорядочения с помощью данного метода более 90 % зародившихся пор продолжили свой рост от поверхности оксида до его основания. Метод эффективен как для низких формирующих напряжений (40 – 70 В), так и высоких (200 В).

В **четвертой главе** представлены результаты разработки методов формирования модифицированных матриц АОА с удаленным барьерным оксидным слоем на различных основаниях: никелевом, титановом и кремнии n-типа; методик электрохимического осаждения никеля в поры и синтеза УНТ. При анодировании



а – матрица, полученная в щавелевокислом электролите (50 В);
б – матрица, полученная в виннокислом электролите (200 В)

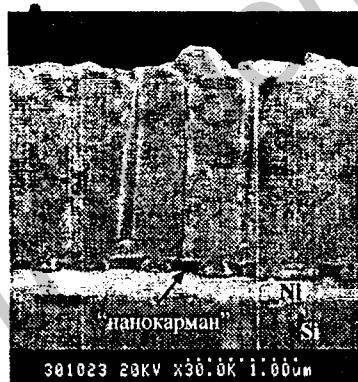
Рисунок 1 – Микрофотографии упорядоченных поверхностей пористых оксидных матриц

двухслойных Al/Ni структур по достижении фронтом анодирования никеля начинается понижение анодного потенциала, анионы кислорода O^{2-} диффундируют сквозь барьерный слой из электролита к границе раздела АОА – никель, разряжаются на никеле и переходят в молекулярный кислород O_2 . В то же время кислород, находящийся непосредственно в оксиде

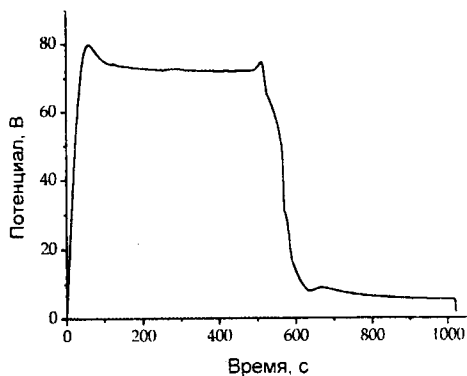
на границе с никелем, окисляется и также переходит в O_2 , разрушая связи Al – O. В результате барьерный оксидный слой на границе с никелем растворяется и в нем образуются «наноканалы» (рисунок 2, а), в которых скапливается молекулярный кислород O_2 . Постепенно наноканалы, через которые диффундируют анионы O^{2-} , расширяются, образуя сквозные каналы в барьерном слое, через которые кислород O_2 начинает активно выходить на поверхность. На рисунке 2, б показана кинетическая зависимость изменения потенциала при анодировании тонкопленочной структуры Al/Ni в щавелевокислом электролите.

При анодировании двухслойных Al/Ti структур по достижении фронтом анодирования титанового слоя происходит локальное электрохимическое окисление титана под каждой порой, в результате чего барьерный слой растворяется, а на его месте формируется столбик окисленного титана. Для полного удаления барьерного слоя структуры подвергали реанодированию до потенциала, на 10 В превышающего потенциал стационарного роста пористого оксида. Так, при потенциале стационарного роста пористого оксида 46 В потенциал реанодирования столбиков оксида титана составлял 56 В, в результате этого их высота составила 107 нм, что позволило полностью заместить барьерный слой, толщина которого изначально равнялась 95 нм. Для повышения электронной проводимости титановых металлооксидных систем их подвергали термическому отжигу по методике, описанной во второй главе. Это позволило произвести равномерное перераспределение кислорода по объему столбика, снизив суммарное сопротивление анодированной структуры на несколько порядков.

При анодировании алюминия непосредственно на кремнии n-типа процесс осуществляется следующим образом. Первая стадия проходит в стационарном режиме, затем по достижении фронтом анодирования поверхности кремния про-



а



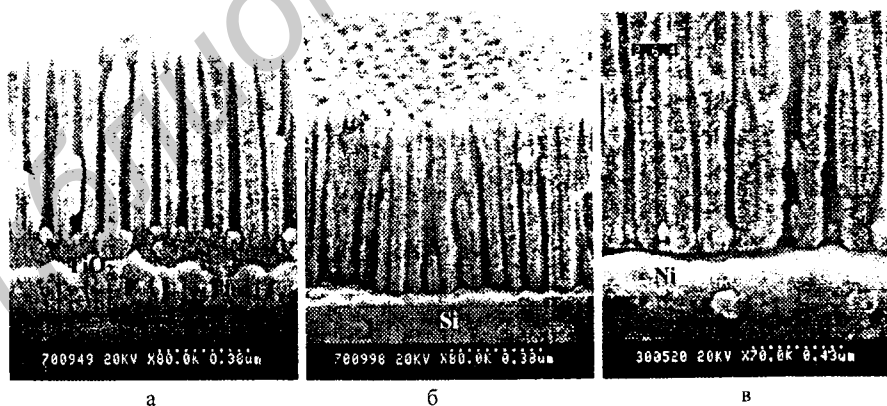
б

а – микрофотография скола пористой матрицы; б – кинетика анодирования

Рисунок 2 – Микрофотография скола и кинетическая зависимость потенциала при анодировании тонкопленочной двухслойной системы Al/Ni

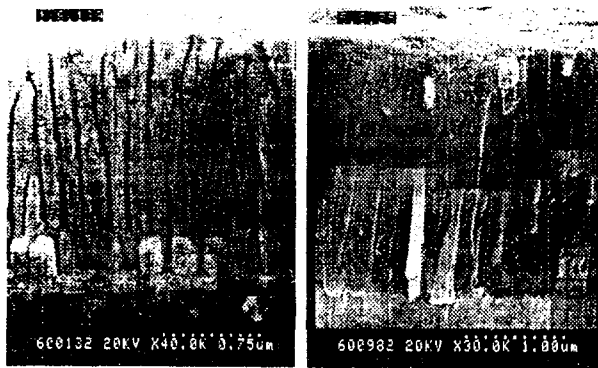
исходит повышение напряжения до 90 В и выдержка на этом уровне в течение 5 мин для получения сквозных каналов в барьерном слое. На дне каждой поры, так же как и на никеле, происходит образование «нанокарманов», а на поверхности кремния вырастает пленка анодного оксида высотой 5 нм. Механизм растворения барьерного слоя при анодной поляризации на кремнии схож с механизмом при анодной поляризации на никеле. Для увеличения диаметра наноканалов в матрицах, полученных на никелевом подслое и на кремнии, а также для оголения вершин столбиков оксида титана и увеличения диаметров пор, была проведена операция порорасширения в 2 М растворе серной кислоты при температуре 50 °С в течение 25 мин. На рисунке 3 представлены микрофотографии матриц с удаленным барьерным слоем для подслоев и кремния.

Полученные структуры использовали для электрохимического осаждения никеля в поры. Осаждение осуществляли по методике, приведенной в главе 2. Для пористых матриц на никелевом подслое и кремнии p-типа осаждение вели в режиме постоянного тока. Для пористых матриц на титановом подслое осаждение вели в комбинированном режиме, так как в данных структурах имеется небольшой разброс по сопротивлению металлооксидных столбиков титана. Для никелевого подслоя и кремния время осаждения составляло 2–5 мин. в начальный момент времени осаждения катодный потенциал составлял 0,9 В, по мере образования на дне пор металлических островков потенциал в системе спадал до 0,7 В, что соответствует осаждению металлического никеля. Высота никелевых столбиков изменялась от 50 до 800 нм, диаметр которых существенно больше диаметра пор. Так, для полученных матриц с диаметром пор 60 нм, диаметр столбиков составил 100 нм (рисунок 4, а). Это может быть связано с тем, что основание исходных матриц состоит из «нанокарманов», диаметр которых более чем в два раза превышает диаметр пор



а – матрица на титановом подслое (тип 1); б – матрица на кремнии p-типа (тип 2);
в – матрица на никелевом подслое (тип 3)

Рисунок 3 – Вид пористых матриц, сформированных на различных основаниях



а – в матрице АОА на никелевом подслое; б – в матрице АОА на титановом подслое

Рисунок 4 – Микрофотографии сколов пористых матриц с электрохимически осажденным никелем

4 – 5 мин при плотности тока 8 mA/cm^2 , затем образец переключали в режим постоянного тока 4 mA/cm^2 и выдерживали 2 мин. На заключительном этапе процесс снова проводили в переменноточковом режиме при плотности тока 8 mA/cm^2 в течение 5 – 20 мин. Такая методика позволила обеспечить большую вероятность осаждения никеля в каждую пору, а этап постоянно-токового осаждения обеспечил получение металлической структуры никеля (рисунок 4, б), что подтверждено результатами рентгеноструктурного анализа. На спектре (рисунок 5) можно наблюдать наличие четырех пиков со значениями двойного угла 2Θ : $28,39^\circ$, $38,35^\circ$, 53° и $70,95^\circ$ и три

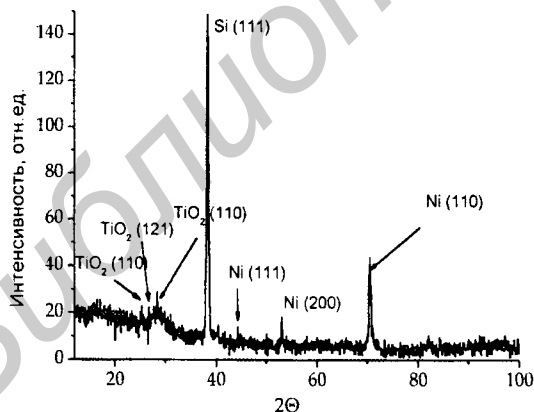


Рисунок 5 – Рентгеновский спектр проанодированных Al/Ti структур с осажденным в поры никелем после удаления АОА

матрицы. Поэтому в начале процесса осаждения металла идет заполнение «нанокармана», затем идет рост столбика в поре. Также в процессе осаждения происходит уплотнение стенок пор.

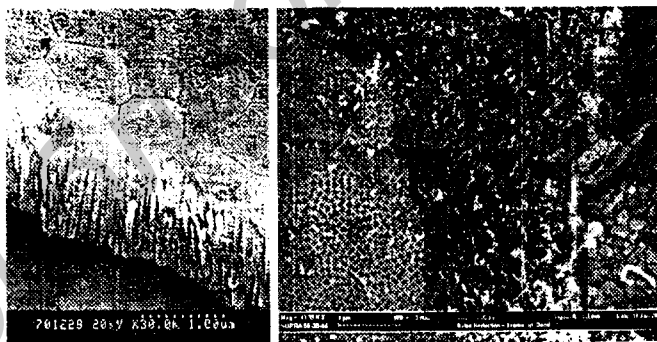
Для титанового подслоя электрохимическое осаждение вели следующим образом. Первоначально в переменноточковом режиме осуществляли формирование «затравок» в течение

4 – 5 мин при плотности тока 8 mA/cm^2 , затем образец переключали в режим постоянного тока 4 mA/cm^2 и выдерживали 2 мин. На заключительном этапе процесс снова проводили в переменноточковом режиме при плотности тока 8 mA/cm^2 в течение 5 – 20 мин. Такая методика позволила обеспечить большую вероятность осаждения никеля в каждую пору, а этап постоянно-токового осаждения обеспечил получение металлической структуры никеля (рисунок 4, б), что подтверждено результатами рентгеноструктурного анализа. На спектре (рисунок 5) можно наблюдать наличие четырех пиков со значениями двойного угла 2Θ : $28,39^\circ$, $38,35^\circ$, 53° и $70,95^\circ$ и три небольших пика со значениями 2Θ : $25,35^\circ$, $26,75^\circ$ и $44,31^\circ$. При идентификации данных пиков полученным значениям соответствуют следующие вещества: $25,35^\circ$ и $28,39^\circ$ – соединение оксида титана TiO_2 (рутил); $26,75^\circ$ – соединение оксида титана TiO_2 (анатаз); $38,35^\circ$ – кремний Si; $44,31^\circ$, 53° , $70,95^\circ$ – металлический никель Ni. Пик с максимальной интенсивностью принадлежит кремнию, который присутствует благодаря кремниевой подложке. Пики с минимальной интенсивностью

соответствуют TiO_2 , он присутствует из-за наличия столбиков оксида титана, полученных в результате анодирования.

Для синтеза УНТ применялись пористые матрицы с различными типами контакта к подложке: металлооксидным, полупроводниковым и металлическим. На основе результатов исследования пиролиза углеводородов разработаны методики синтеза углеродных нанотрубок в процессе каталитического пиролиза *o*-ксилолов в присутствии катализатора ферроцена. Оптимизированы режимы синтеза с высоким выходом углеродных нанотрубок по сочетанию макропараметров процесса: соотношения компонентов ксилола и ферроцена, скоростей потока рабочей смеси и аргона, температуры рабочей зоны реактора. Параметры синтезированных нанотрубок исследованы методами растровой электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Структура трубок многостенная, внешний диаметр от 20 до 80 нм. В процессе синтеза углеродные нанотрубки повторяют рельеф и нангеометрию пор (рисунок 6). Многостенные УНТ располагаются в каждой поре по всей ее длине от основания до поверхности оксида. Часть из нанотрубок выходит на поверхность оксида, образуя на нем свободно лежащие нанотрубки, причем их длина на краю образца значительно выше, чем в центральной части.

В пятой главе приведены результаты исследования автоэлектронной эмиссии массивов УНТ в пористых матрицах с тремя типами контактов к подложке: металлооксидным (тип 1), полупроводниковым (тип 2) и металлическим (тип 3). Как видно из графиков (рисунок 7), ВАХ исследованных структур имеют экспоненциальный вид. Минимальную пороговую напряженность электрического поля 1,17 В/мкм при токе в 1 мкА/см² показал образец с третьим типом контакта. Первый тип контакта имел пороговую напряженность электрического поля 1,73 В/мкм, а второй тип контакта – 2,53 В/мкм. По уровню эмиссионных токов



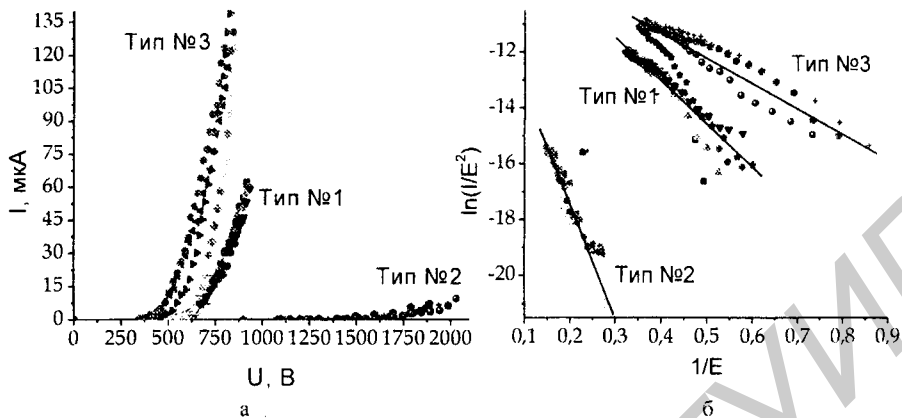
а

б

а – скол пористой матрицы; б – поверхность пористой матрицы

Рисунок 6 – Микрофотографии углеродных нанотрубок, синтезированных в порах матриц оксида алюминия

структуры расположились в такой же последовательности. На ВАХ в координатах $\Phi - I$ (рисунок 7, б) виден различный наклон линейной аппроксимации, что и отражается в различных значениях интегральных коэффициентов усиления электрического поля β , рас-



а – ВАХ в обычных координатах; б – ВАХ в координатах Фаулера – Нордгейма

Рисунок 7 – ВАХ для трех типов контактов: металлооксидного (тип 1), полупроводникового (тип 2) и металлического (тип 3)

считанных по формуле

$$\beta = (V \cdot \Phi^{3/2}) \cdot K, \quad (1)$$

где V – постоянная Фаулера – Нордгейма = 6830;

Φ – работа выхода (для многостенных УНТ $\Phi = 4,9$ эВ);

K – коэффициент наклона линейной аппроксимации на графике.

По полученным значениям вычислялся усредненный интегральный коэффициент усиления электрического поля β_{cp} . Так, максимальный $\beta_{cp} = 6499$ имел третий тип контакта, для первого типа $\beta_{cp} = 5974$, для второго типа контакта $\beta_{cp} = 4830$. Было проведено сравнение максимально возможных эмиссионных токов, достижимых с единицы площади в импульсном режиме. На структуре с первым типом контакта зарегистрирован ток $10,5 \text{ мА/см}^2$ при напряженности $4,83 \text{ В/мкм}$, с третьим типом – $3,8 \text{ мА/см}^2$ при напряженности $3,58 \text{ В/мкм}$, а на структуре со вторым типом контакта ток составил $0,9 \text{ мА/см}^2$ при напряженности $9,02 \text{ В/мкм}$. После перестройки ВАХ в координатах $\Phi - \ln$ по формуле (1) были рассчитаны усредненные коэффициенты усиления электрического поля β_{cp} для импульсного режима. Так, для первого типа β_{cp} составил 8453, для второго типа $\beta_{cp} = 4507$ и для третьего типа $\beta_{cp} = 8560$.

Локальные исследования отдельных эмиттеров для каждого типа контакта показали линейные характеристики в координатах $\Phi - \ln$ (рисунок 8). При исследовании отдельных эмиттеров в режиме максимальных токов (до 10 мкА) первый тип показал стабильные результаты, для третьего типа произошло разрушение 20 % эмиттеров. Это связано с наличием последовательного сопротивления, обусловленного металлооксидным столбиком титана, который обеспечивает стабильное пове-

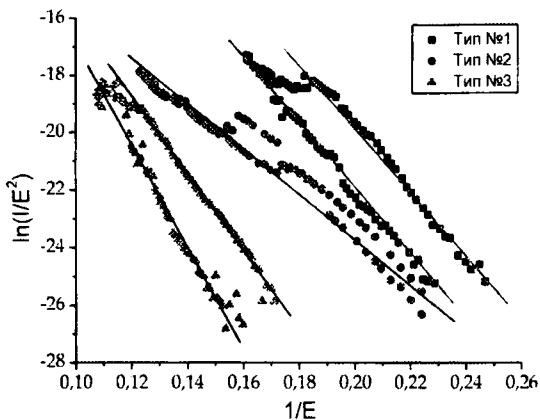
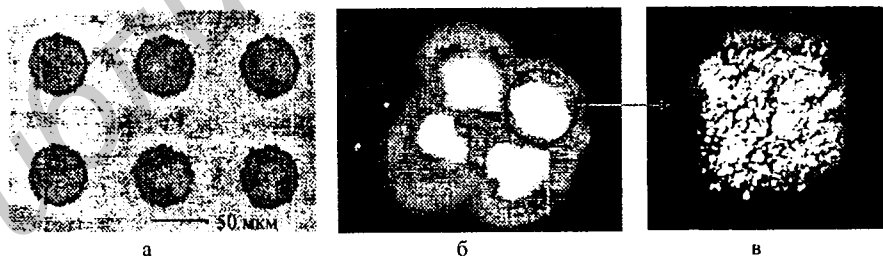


Рисунок 8 – ВАХ отдельных эмиттеров в координатах $\Phi - \ln$ для трех типов контактов: металлооксидного (тип 1), полупроводникового (тип 2), металлического (тип 3)

четыре массива пикселей с различными диаметрами (10, 30, 50 мкм) и шагом между ними (100 и 160 мкм). При синтезе нанотрубки преимущественно располагались по периметру пикселей (рисунок 9, а), что позволило локализовать расположение нанокатодов по подложке. АЭЭ осуществлялась только с поверхности массивов (рисунок 9, б), а на единичном массиве эмитировали порядка 80 % пикселей (рисунок 9, в). Автоэмиссионный ток четырех массивов составил 130 мА/см² при напряженности электрического поля 5,9 В/мкм.

В приложении представлен акт об использовании результатов диссертационной работы при создании микросборок в ОАО «НИИ ЭВМ».



а – вид пикселей; б – эмиссионное изображение четырех массивов (ток 127 мА/см², напряженность 5,9 В/мкм); в – эмиссионное изображение 1-го массива (ток 18,5 мА/см², напряженность 4,5 В/мкм)

Рисунок 9 – Электронная эмиссия с поверхности структур, сформированных с помощью фотолитографии и химического травления

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Автоэмиссионные наноструктуры на основе упорядоченных массивов вертикально ориентированных УНТ, синтезированных в порах модифицированных регулярных матриц АОА на металлических и металлооксидных столбиках, показали значения пороговых напряженностей электрического поля от 1,2 В/мкм, эмиссионных токов в импульсном режиме до $10,5 \text{ мА/см}^2$ при напряженности поля 4,83 В/мкм, коэффициентов усиления электрического поля при постоянном напряжении 6500, а при импульсном напряжении 8500, а также возможность достижения уровня эмиссионного тока до 10 мкА с отдельно взятой нанотрубки. Автоэмиссионные исследования проводили в университете г. Вупперталь в рамках персонального двухмесячного гранта, финансируемого DAAD [1–А – 16–А, 30–А, 31–А].

2. Экспериментально определены скорости травления стенок пор матриц оксида алюминия в 2 М растворе серной кислоты при температуре 50 °С, растворяющем оксид со скоростью 1 нм/мин и применимом для травления матриц, сформированных при напряжениях 30 – 90 В, а также в растворе ортофосфорной кислоты и триоксида хрома при температуре 60 °С, растворяющем оксид со скоростью 7,8 нм/мин и применимом для травления матриц, сформированных при напряжениях 100 – 220 В. Проведенные расчеты скоростей растворения стенок пор оксидных ячеек показывают возможность получения пор с диаметрами от 20 до 400 нм с минимальным разбросом $\pm 0,5 \text{ нм}$, что приемлемо для управляемой и воспроизводимой модификации пористых матриц [1–А, 3–А, 7–А, 10–А, 11–А, 17–А, 19–А, 22–А].

3. Предложен новый метод повышения степени упорядоченности ячеистой пористой структуры матриц оксида алюминия, получаемых как при низких (40 – 70 В), так и при высоких (200 В) напряжениях, основанный на использовании плотных слоев оксида алюминия, обеспечивающих создание на поверхности подложки наноразмерных впадин (20 – 50 нм), и применимый для напыленных в вакууме тонких (1 – 3 мкм) пленок алюминия. Данный метод позволяет формировать высокоупорядоченные пористые матрицы толщиной от 300 нм до 3 мкм с диаметрами пор от 20 до 400 нм [2–А, 4–А, 8–А, 12–А, 20–А, 23–А].

4. Разработан процесс формирования модифицированных матриц оксида алюминия со сквозной пористостью при анодирования тонкопленочных систем Al/Ni (Al 1,5 мкм, Ni 200 нм) в водных растворах щавелевой, малоновой, ортофосфорной и винной кислот с концентрациями от 0,1 до 0,8 М в гальваностатическом режиме при плотностях тока 4 – 10 мА/см^2 , позволяющий формировать отверстия в барьерном слое диаметрами 10 – 200 нм без отделения пористой матрицы от подложки [6–А, 9–А, 21–А, 26–А].

5. Разработан процесс электрохимического осаждения в поры анодного оксида с диаметром от 30 до 150 нм металлического никеля в комбинированном режиме при плотности постоянного тока 4 мА/см^2 и плотности переменного тока 8 мА/см^2 с

частотой 50 Гц. Показано, что разработанная комбинация режимов в заданной последовательности привела к контролируемому и воспроизводимому формированию никелевых столбиков в каждой поре матриц оксида, сформированных на никелевом слое, полупроводниковой пластине n-типа и металлооксидных столбиках TiO_2 . Установлено, что никелевые слои обладают преимущественной кристаллографической ориентацией (110), имеют диаметр от 40 до 200 нм и высоту от 50 нм до поверхности пористого оксида (1–2 мкм), которая контролируется временем осаждения [13–А, 18–А, 24–А, 25–А, 27–А].

6. Установлены морфологические особенности массивов углеродных нанотрубок, синтезированных в порах оксида алюминия методом химического газофазного осаждения в процессе каталитического пиролиза о-ксилола в присутствии 1 % катализатора ферроцена при температуре 850 °С в атмосфере Ar в течение 30 с. Полученные нанотрубки имеют многостенную структуру с внешним диаметром от 20 до 80 нм, длина нанотрубок составляет 2–2,5 мкм и регулируется толщиной пористой матрицы. В каждой поре оксида располагается по одной нанотрубке, которая находится в непосредственном контакте с металлическим подслоем или кремниевой подложкой [5–А, 30–А, 31–А].

Рекомендации по практическому использованию результатов

1. Разработанные методики модификации и упорядочения пористых матриц оксида алюминия могут быть использованы для формирования новых приборов нанoeлектроники, базирующихся на наноразмерных диэлектрических матричных шаблонах с диаметрами пор 20–400 нм, шагом матрицы 50–500 нм и толщиной оксида 300–3000 нм с точностью воспроизведения ± 3 нм [1–А, 3–А, 10–А, 11–А].

2. Разработаны методы формирования пористых матриц оксида алюминия с удаленным барьерным слоем на металлических слоях никеля и кремниевых подложках n-типа проводимости. Данные матрицы могут быть использованы для заполнения металлами, сплавами или полупроводниками с обеспечением электрического контакта между осаждаемым материалом и подслоем или подложкой [13–А, 24–А, 25–А, 27–А].

3. Разработаны конструкция и технология изготовления автоэмиссионных структур на основе пористого оксида алюминия с синтезированными углеродными нанотрубками, которые могут быть использованы при изготовлении панельных эмиссионных микродисплеев, источников электронов и формирования новых приборов вакуумной микро- и нанoeлектроники [5–А, 14–А, 16–А, 31–А].

4. По разработанному технологическому процессу в ОАО «НИИ ЭВМ» изготовлена партия тонкопленочных вакуумных диодов в составе микросборок защиты абонентских комплектов от перегрузок. Ускоренные испытания показали, что при возникновении перенапряжений микросборки позволяют пропускать в импульсном режиме токи порядка единиц ампер, тем самым предотвращая от выхода из строя абонентские комплекты [16–А, 31–А].

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в научных журналах

1—А. Горох, Г.Г. Исследование взаимодействия органических люминофоров с модифицированной пористой матрицей анодного оксида алюминия / Г.Г. Горох, А.М. Мозалев, А.В. Кухто, Ю.А. Кошин, Д.В. Соловей // Известия Белорусской инженерной академии. – 2003. – №1(15)/4. – С. 17–19.

2—А. Соловей, Д.В. Формирование анодного оксида алюминия с упорядоченной морфологией методом трехступенчатого анодирования / Д.В. Соловей, А.М. Мозалев, Г.Г. Горох, О.А. Боровикова, И.В. Клещенко // Известия Белорусской инженерной академии. – 2005. – №1(19)/5. – С. 46–48.

3—А. Gorokh, G. Anodic formation of low-aspect-ratio porous alumina films for metal-oxide sensor application / G. Gorokh, A. Mozalev, D. Solovei, V. Khatko, E. Llobet, X. Correig // *Electrochim. Acta*. – 2006. – V. 52, №4. – P. 1771–1780.

4—А. Соловей, Д.В. Формирование высокоупорядоченных матриц анодного оксида алюминия заданной толщины и морфологии / Д.В. Соловей, А.М. Мозалев, Г.Г. Горох // Доклады БГУИР. – 2008. – №6 (36). – С. 65–72.

5—А. Соловей, Д.В. Автоэмиссионные характеристики массивов углеродных нанотрубок на локализованных в порах анодного оксида алюминия металло-оксидных столбиках титана / Д.В. Соловей, В.Н. Сахарук, Г.Г. Горох // Доклады БГУИР. – 2008. – №5 (35). – С. 42–49.

6—А. Khatko, V. Evolution of Surface Morphology and Crystal Texture of WO₃ Layers Sputtered onto Si-supported Nanoporous Alumina Templates / V. Khatko, A. Mozalev, G. Gorokh, D. Solovei, F. Guirado, E. Llobet, X. Correig // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2008. – V. 155, 7. – K116–K123.

Статьи в материалах конференций

7—А. Горох, Г.Г. Модификация анодного оксида алюминия для создания на его основе перспективных элементов радиоэлектронных средств / Г.Г. Горох, Ю.А. Кошин, Д.В. Соловей // Проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств: материалы II междунар. науч.-техн. конф., Новополоцк, 14–16 мая 2002 г. / Полоцкий гос. ун-т; редкол.: А.П. Достанко [и др.]. – Новополоцк, 2002. – Ч. 1. – С. 85–87.

8—А. Соловей, Д.В. Разработка и исследование метода упорядочения пористого анодного оксида на алюминии в растворах щавелевой кислоты / Д.В. Соловей, А.М. Мозалев, Г.Г. Горох // Проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств: материалы III междунар. науч.-техн. конф., Новополоцк, 26–28 мая 2004 г. / Полоцкий гос. ун-т; редкол.: А.П. Достанко [и др.]. – Новополоцк, 2004. – Т. 1. – С. 122–125.

9—А. Mozalev, A. Anodising and dissolution behavior for sputter-deposited Ni-Al metal bilayer / A. Mozalev, G. Gorokh, D. Solovei, A. Poznyak, A. Surganov // Новые

технологии изготовления многокристалльных модулей: материалы докладов междунар. науч.-техн. конф., Нарочь, 27 сентября – 1 октября 2004 г. / Белорусский гос. ун-т информатики и радиоэлектроники; редкол.: Л.М. Лыньков [и др.]. – Нарочь, 2004. – С. 94–96.

10–А. Горох, Г.Г. Применение нанопористого анодного оксида алюминия в качестве основы для тонкопленочных химических сенсоров / Г.Г. Горох, А.М. Мозалев, Д.В. Соловей, Л.В. Семеняков // Новые технологии изготовления многокристалльных модулей: материалы докладов междунар. науч.-техн. конф., Нарочь, 27 сентября – 1 октября 2004 г. / Белорусский гос. ун-т информатики и радиоэлектроники; редкол.: Л.М. Лыньков [и др.]. – Нарочь, 2004. – С. 53–56.

11–А. Gorokh, G. The formation of nanoporous alumina films with tungsten trioxide sensing layers / G. Gorokh, A. Mozalev, D. Solovei, A. Surganov, V. Khatko, E. Llobet, X. Vilanova, X. Correig // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Nanomeeting – 2005: Reviews and Short Notes to Nanomeeting – 2005, Minsk, 24–27 May 2005 / Belarusian state university of informatics and radioelectronics; editor V.E. Borisenko [et al.]. – Minsk, 2005. – P. 591–594.

12–А. Боровикова, О.А. Создание упорядоченных низкоразмерных матричных структур на основе пористого анодного оксида алюминия / О.А. Боровикова, И.В. Клещенко, Д.В. Соловей, А.М. Мозалев, Г.Г. Горох // Проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств: материалы IV междунар. науч.-техн. конф., Новополоцк, 25–26 мая 2006 г. / Полоцкий гос. ун-т; редкол.: А.П. Достанко [и др.]. – Новополоцк, 2006. – Т. 1. – С. 95–99.

13–А. Горох, Г.Г. Синтез никелевых нанопроводников в порах анодного оксида алюминия / Г.Г. Горох, А.М. Мозалев, Д.В. Соловей, В.Н. Сахарук // СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии (КрыМиКо 2006): материалы 16-й междунар. крымской конф., Украина, 11–15 сентября 2006 г. / Севастопольский национальный технич. ун-т; редкол.: П.П. Ермолов [и др.]. – Севастополь, 2006. – С. 673–674.

14–А. Solovei, D. Influence of various contact interfaces between carbon nanotubes and n-type Si substrate on field emission properties / D. Solovei, V.Sakharuk, A. Mozalev, A. Navitski, A. Prudnikava, G. Gorokh, G. Mueller // International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC–2008): Book of abstracts of 21-th International Vacuum Nanoelectronics Conference, Poland, 13–17 July, 2008 / Wrocław University of Technology; editor prof. Jan A. Dziuban – Wrocław, 2008. – F-CN19-4 p.

15–А. Горох, Г.Г. Автоэмиссионные характеристики массивов углеродных нанотрубок, локализованных на металло-оксидных катализаторах в порах анодного оксида алюминия / Г.Г. Горох, Д.В. Соловей, В.Н. Сахарук // СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии (КрыМиКо 2008): материалы 18-й междунар. крымской конф., Т. II, Украина, 8–12 сентября 2008 г. / Севастополь-

ский национальный технич. ун-т; редкол.: П.П. Ермолов [и др.]. – Севастополь, 2008. – С. 616–618.

16–А. Лабунов, В.А. Автоэмиссионные матрицы на основе массивов вертикально ориентированных углеродных нанотрубок на локализованных в порах анодного оксида алюминия нанокатализаторах / В.А. Лабунов, Г.Г. Горох, А.М. Мозалев, Д.В. Соловей, А.С. Басаев // Междунар. форум по нанотехнологиям: сб. тез. докл. науч.-техн. секций Междунар. форума по нанотехнологиям, Россия, 3–5 декабря 2008 г. / РосНано – Российская корпорация нанотехнологий; редкол. Ж.А. Алферов [и др.] – Москва, 2008. – С. 45–47.

Тезисы докладов на научных конференциях

17–А. Кошин, Ю.А. Исследование наноструктурированного оксида алюминия, модифицированного Eu-содержащим полимером / Ю.А. Кошин, Д.В. Соловей, А.В. Сурганов // Физика конденсированного состояния (ФКС – XI): материалы XI Респуб. науч. конф. аспирантов, магистрантов и студентов, Гродно, 23–25 апреля 2003 г. / Гродненский гос. ун-т имени Янки Купалы; редкол.: Горбузов В.Н. [и др.]. – Гродно, 2003. – Т. 1. – С. 117–118.

18–А. Соловей, Д.В. Исследование состава островковых структур анодного оксида титана / Д.В. Соловей, А.А. Ларченко // Физика конденсированного состояния (ФКС- XI): материалы XI Респуб. науч. конф. аспирантов, магистрантов и студентов, Гродно, 23–25 апреля 2003 г. / Гродненский гос. ун-т имени Янки Купалы; редкол.: Горбузов В.Н. [и др.]. – Гродно, 2003. – Т. 1. – С. 220–221.

19–А. Кошин, Ю.А. Исследование фазового состава пористого АОА в процессе его постадийного растворения / Ю.А. Кошин, Д.В. Соловей // Микроэлектроника и информатика –2003 (МЭИ – 2003): тез. докл. науч.-техн. конф. аспирантов и студентов, Москва, Россия, 23–25 апреля 2003 г. / Московский институт электронной техники; редкол.: В.А. Бархоткин [и др.]. – Москва, 2003. – С. 13.

20–А. Solovei, D. The growth of porous alumina films of the ordered surface morphologies by multi-step anodizing process / D. Solovei, G. Gorokh, A. Mozalev // 55-th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry: Book of Abstracts, Thessaloniki, Greece, 19–24 September 2004 / Editor E. Theodoridou [et al.]. Thessaloniki, 2004. – V. II. – P. 1023.

21–А. Mozalev, A. Direct observation of anodic film growth and dissolution on superimposed aluminium and nickel metallic layers / A. Mozalev, G. Gorokh, D. Solovei, A. Poznyak // 13-th European Microscopy Congress (EMC 2004): Proceedings, Antwerp, Belgium, 22–24 Aug. 2004 / University of Antwerp; Editor D. Schryvers [et al.]. Antwerp, 2004. – P. 533–534.

22–А. Gorokh, G. Anodic Formation of Low-Aspect-Ratio Porous Alumina Films for Metal-Oxide Sensor Application / G. Gorokh, A. Mozalev, D. Solovei, V. Khatko, E. Llobet, X. Correig // 56-th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry: Book of Abstract, Busan, Korea, 25–30 September 2005 / Seoul

chemistry: Book of Abstract, Busan, Korea, 25–30 September 2005 / Seoul National University; editor H. Kim [et al.]. – Busan, 2005. – P. 833.

23–А. Соловей, Д.В. Исследование механизма зарождения пор анодного оксида алюминия на структурированной алюминиевой фольге покрытой плотным оксидом / Д.В. Соловей // Микроэлектроника и информатика – 2005 (МЭИ – 2005): тез. докл. науч.-техн. конф. аспирантов и студентов, Москва, 19–21 апреля 2005 г. / Московский институт электронной техники; редкол.: В.А. Бархоткин [и др.]. – Москва, 2005. – С. 41.

24–А. Сахарук, В.Н. Электрохимическое осаждение никелевых нанопроводников в поры анодированной тонкопленочной системы Al/Ni / В.Н. Сахарук, Д.В. Соловей // Микроэлектроника и информатика – 2006 (МЭИ – 2006): тез. докл. 13-й науч.-техн. конф. аспирантов и студентов, Москва, 19–21 апреля 2006 г. / Московский институт электронной техники; редкол.: В.А. Бархоткин [и др.]. – Москва, 2006. – С. 15.

25–А. Горох, Г.Г. Формирование никелевых нанопроводников в матрице анодированной тонкопленочной структуры Ti-Al / Г.Г. Горох, А.М. Мозалев, Д.В. Соловей, В.Н. Сахарук // Новые технологии изготовления многокристалльных модулей: материалы докл. и краткие сообщения междунар. науч.-техн. конф., Нарочь, 25–29 сентября 2006 г. / Белорусский гос. ун-т информатики и радиоэлектроники; редкол.: М.П. Батура [и др.]. – Нарочь, 2006. – С. 65.

26–А. Соловей, Д.В. Формирование регулярных ультратонких матриц АОА на монокристаллическом кремнии n-типа / Д.В. Соловей, Г.Г. Горох, А.М. Мозалев, В.Н. Сахарук // Современные средства связи: материалы XII междунар. науч.-техн. конф., Минск, 24–27 сентября 2007 г. / Высший гос. колледж связи; редкол.: М.А. Баркун [и др.]. – Минск, 2007. – С. 40.

27–А. Сахарук, В.Н. Создание самоорганизующихся упорядоченных массивов нанокатализаторов для осаждения УНТ / В.Н. Сахарук, Д.В. Соловей // Микроэлектроника и информатика – 2007 (МЭИ – 2007): тез. докл. 14-й науч.-техн. конф. аспирантов и студентов, Москва, 18–20 апреля 2007 г. / Московский институт электронной техники; редкол.: В.А. Бархоткин [и др.]. – Москва, 2007. – С. 19.

28–А. Горох, Г.Г. Синтез упорядоченных массивов углеродных нанотрубок на никелевых катализаторах в порах анодного оксида алюминия / Г.Г. Горох, А.М. Мозалев, Д.В. Соловей, Б.Г. Шулицкий, В.А. Лабунов // Вторая всероссийская конф. по наноматериалам «НАНО 2007»: сб. тез., Новосибирск, Россия, 13–16 марта 2007 г. / Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН; редкол.: И.Г. Констанчук [и др.]. – Новосибирск, 2007. – С. 132.

29–А. Горох, Г.Г. Формирование массивов УНТ в низкопрофильной матрице анодного оксида алюминия / Г.Г. Горох, А.М. Мозалев, Д.В. Соловей, Б.Г. Шулицкий // Современные средства связи: материалы XII междунар. науч.-техн.

конф., Минск, 24–27 сентября 2007 г. / Высший гос. колледж связи; редкол.: М.А. Баркун [и др.]. – Минск, 2007. – С. 39.

30–А. Solovei, D. Carbon nanotubes in porous anodic alumina films – influence of various contact interface on field emission properties / D. Solovei, G. Gorokh, A. Mozalev, V.Sakharuk, J. Shaman, A. Navitski, G. Mueller // Наноструктурные материалы–2008 (НАНО–2008): материалы 1-й междунар. науч. конф. «Беларусь–Россия–Украина», Минск, 22 – 25 апреля 2008 г. / НАН Беларуси; редкол. И.А. Витязь [и др.]. – Минск, 2008. – С. 408–409.

31–А. Соловей, Д.В. Автоэмиссионные характеристики матриц углеродных нанотрубок с металлическим контактным интерфейсом к подложке / Д.В. Соловей, В.Н. Сахарук, Г.Г. Горох, Г. Мюллер // Микроэлектроника и нанотехнология – 2008: тез. докл. междунар. науч.-техн. конф. «Микроэлектроника и нанотехнология – 2008», Россия, 25–27 ноября 2008 г. / Московский институт электронной техники; редкол. К.А. Валиев [и др.]. – Москва, Зеленоград, 2008. – С. 36.



Аўтаэмісійныя структуры на аснове порыстага аноднага аксіда алюмінія і вугляродных нанатрубак

Ключавыя словы: электрахімічнае анадзіраванне, порысты аксід алюмінія, вугляродныя нанатрубка, аўтаэлектронная эмісія, эмісійныя дысплеі, тэорыя Фаўлера – Нардгейма.

Мэта работы – фарміраванне ўпарадкаваных мадыфікаваных матрыц аноднага аксіда алюмінія на металічных падслаях і паўправадніковых падложках з выдаленым бар’ерным аксідным слоём, сінтэз у порах аксіда вугляродных нанатрубак, якія маюць розны кантакт з падложкай, і даследаванне аўтаэмісійных уласцівасцей атрыманых структур.

Метады даследавання і апаратура: марфалогію, мікрагеаметрыю, састав і асноўныя характарыстыкі анадзіраваных сістэм, нікелевых асадкаў і вугляродных нанатрубак даследвалі з дапамогай сканіруючай электроннай мікраскапіі, рэнтгенаструктурнага аналізу і спектраскапіі камбінацыйнага рассеяння. Электрахімічнае анадзіраванне і асаджэнне, сінтэз вугляродных нанатрубак і даследаванне аўтаэмісійных уласцівасцей праводзілі пры дапамозе спецыяльнага тэхналагічнага і вымяральнага абсталявання.

Атрыманыя вынікі і іх навізна: упершыню распрацаваны электрахімічны метад упарадкавання паверхнаснай марфалогіі порыстых матрыц аноднага аксіда алюмінія, заснаваны на выкарыстоўванні плотных слаёў аксіда алюмінія з таўшчынамі 10 – 300 нм. Распрацаваны электрахімічныя метады фарміравання скразных адтулін дыяметрамі 20 – 200 нм у бар’ерным аксідным слоі порыстых аксідных матрыц, атрыманых на нікелевым падслоі і крэмніі п-тыпа праводнасці. Распрацавана камбінаваная метадыка электрахімічнага асаджэння металічнага нікеля ў поры аксіда алюмінія на розныя аснаванія. Сінтэзаваны масівы шматсценных вугляродных нанатрубак у порах аксіда алюмінія, якія маюць электрычны кантакт да падложкі. Праведзены аўтаэмісійныя даследаванні атрыманых нанаструктур, па выніках якіх былі разлічаны парогавыя напружанасці, каэфіцыенты ўзмацнення электрычнага поля і велічыні эмісійных токаў на адзінку плошчы. Вызначана, што электронная эмісія працякае ў адпаведнасці з тэорыяй Фаўлера – Нардгейма.

Ступень выкарыстання: па распрацаванаму тэхналагічнаму працэсу ў ААТ «ІДЦ ЭВМ» выраблена партыя танкаплачэнных вакуумных дыёдаў у складзе мікразборак аховы абаненскіх камплектаў ад перагрузак па току, якія узнікаюць у тэлефонных лініях.

Вобласць выкарыстання: вырабы прадпрыемстваў электроннай прамысловасці.

РЕЗЮМЕ

Соловей Дмитрий Владимирович

Автоэмиссионные структуры на основе пористого анодного оксида алюминия и углеродных нанотрубок

Ключевые слова: электрохимическое анодирование, пористый оксид алюминия, углеродные нанотрубки, автоэлектронная эмиссия, эмиссионные дисплеи, теория Фаулера – Нордгейма.

Цель работы заключается в формировании упорядоченных модифицированных матриц анодного оксида алюминия на металлических подслоях и полупроводниковых подложках с удаленным барьерным оксидным слоем, синтезе в порах оксида углеродных нанотрубок, имеющих разный контакт с подложкой и исследовании автоэмиссионных свойств полученных структур.

Методы исследования и аппаратура: морфологию, микрогеометрию, состав и основные характеристики анодированных систем, никелевых осадков и углеродных нанотрубок исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния. Электрохимическое анодирование и осаждение, синтез углеродных нанотрубок и исследование автоэмиссионных свойств проводили с использованием специального технологического и измерительного оборудования.

Полученные результаты и их новизна: впервые разработан электрохимический метод упорядочения поверхностной морфологии пористых матриц анодного оксида алюминия, основанный на использовании плотных слоев оксида алюминия с толщинами 10 – 300 нм. Разработаны электрохимические методы формирования сквозных отверстий диаметрами 20 – 200 нм в барьерном оксидном слое пористых оксидных матриц, полученных на никелевом подслое и кремнии p-типа проводимости. Разработана комбинированная методика электрохимического осаждения металлического никеля в поры оксида алюминия на различные основания. Синтезированы массивы многостенных углеродных нанотрубок в порах оксида алюминия, имеющие электрический контакт с подложкой. Проведены автоэмиссионные исследования полученных наноструктур, по результатам которых были рассчитаны пороговые напряженности, коэффициенты усиления электрического поля и эмиссионные токи на единицу площади. Определено, что электронная эмиссия протекает в соответствии с теорией Фаулера – Нордгейма.

Степень использования: по разработанному технологическому процессу в ОАО «НИИ ЭВМ» изготовлена партия тонкопленочных вакуумных диодов в составе микросборок защиты абонентских комплектов от перегрузок по току, возникающих в телефонных линиях.

Область применения: изделия предприятий **электронной промышленности.**

SUMMARY

Solovei Dmitry Vladimirovich

Field emission structures based on porous anodic alumina and carbon nanotubes

Key words: electrochemistry anodizing, porous anodic alumina, carbon nanotubes, field emission, field displays, Fowler – Nordheim theory.

The aim of the work is formation of modified ordered porous anodic alumina matrixes based on metallic layers and semiconductors substrate with dissolve barrier oxide layer, synthesis of carbon nanotubes, which have different contacts with substrate, into oxide pores, and field emission investigation of formed structures.

Research methods and equipment: scanning electron microscopy, X-Ray and Raman analysis have been used for research of morphology, microgeometry, nickel precipitate consistency and carbon nanotubes. Electrochemically anodization and deposition, synthesis of carbon nanotubes and investigation of field emission properties has been carried out with special technological and measuring equipment.

The results obtained and their novelty: for the first time has been developed a universal electrochemistry multi-step method for surface morphology ordering of porous anodic alumina matrixes, based on using of compact oxide layers of alumina with 10–300 nm thickness. For the first time have been developed electrochemistry methods for formation of perforating holes with diameters 20–200 nm in barrier oxide layer of porous oxide matrixes, formed on nickel layer and n-type conductivity silicon, provided straight electric contact through the pores to nickel layer or silicon substrate. Arrays of multiwalls carbon nanotubes with different electric contacts with substrate (metallic, metaloxide and semiconductors) were synthesized into pores of alumina oxide. On the results of field emission investigations of structures based on carbon nanotubes synthesized into porous anodic alumina matrixes were calculated threshold voltage of electric field, coefficient of electric field amplification and value of emission currents per square unit. Electron emission based on Fowler – Nordheim theory.

Extent of usage: fabricated field emission structures have been used in the Computer Research Institute «NII EVM» as emission cathodes of vacuum diodes for using in protection micromodules of subscriber system from current overload in phone lines.

Field of application: production of electronics enterprises.

Научное издание

СОЛОВЕЙ ДМИТРИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**АВТОЭМИССИОННЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ
ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ
И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности 05.27.01 – Твердотельная электроника, радиоэлектронные
компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах

Подписано в печать 14.05.2009. Формат 60x84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.

Гарнитура «Таймс». Печать ризографическая. Усл. печ. л. 1,63.

Уч.-изд. л. 1,4.

Тираж 60 экз.

Заказ 324.

Издатель и полиграфическое исполнение: Учреждение образования
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»
ЛИ №02330/0494371 от 16.03.2009. ЛП №02330/0494175 от 03.04.2009.
220013, Минск, П. Бровки, 6.