

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ»

УДК 621.382, 621.315

ПРУДНИКОВА
Елена Леонидовна

**ФОРМИРОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ МАССИВОВ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОТРУБОК, КОМПОЗИТНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ
ИНЖЕКЦИОННЫМ ХИМИЧЕСКИМ ПАРОФАЗНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ
И ИХ СВОЙСТВА**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

по специальности
05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (в электронике)

Минск 2011

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

Научный руководитель **Лабунов Владимир Архипович**, академик НАН Беларуси, д-р техн. наук, профессор, главный научный сотрудник НИЛ 4.5 кафедры микро- и нанозлектроники учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Официальные оппоненты: **Комаров Фадей Фадеевич**, член-кор. НАН Беларуси, д-р физ.-мат. наук, профессор, зав. лабораторией элионики научно-исследовательского учреждения «НИИ прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко» Белорусского государственного университета

Шпилевский Эдуард Михайлович, канд. физ.-мат. наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории неравновесных процессов государственного научного учреждения «Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси»

Оппонирующая организация Государственное научно-производственное объединение «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»

Защита состоится «22» сентября 2011 г. в 14⁰⁰ на заседании совета по защите диссертаций Д 05.16.07 при учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по адресу: 220013, г. Минск, ул. П. Бровки, 6, корп. 1, ауд. 232, тел. 293-89-89, e-mail: dissovet@bsuir.by.

КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ

В начале XXI в. начался процесс перехода традиционной (кремниевой) микроэлектроники (МЭ) в нанoeлектронику (НЭ). Этот переход осуществляется двумя путями: сверху вниз, за счёт уменьшения размеров элементов кремниевых интегральных микросхем (ИС), и снизу вверх, за счет добавления специальных функций к кремниевым ИС путем комбинации с 0D, 1D, 2D или даже 3D наноструктурами. Среди этих наноструктур особый интерес представляют различные аллотропные формы углерода, наиболее распространёнными из которых являются фуллерены (0D), нанотрубки (1D), графен (2D), графит (3D) и алмаз (3D). Среди них можно выделить углеродные нанотрубки (УНТ) и графен как наиболее многообещающую альтернативу для перехода к углеродной НЭ.

С точки зрения практического применения наиболее перспективным является использование коллективных свойств массивов вертикально ориентированных УНТ (далее массивы УНТ). Они могут найти разнообразное применение в МЭ и НЭ. Наиболее привлекательными областями с точки зрения коммерциализации являются магнитные устройства, электронно-полевые эмиттеры, а также устройства, использующие энергетические свойства УНТ.

Для создания различных устройств на основе массивов УНТ им необходимо придать определённую геометрическую форму — «структурировать». Области применения массивов УНТ могут быть значительно расширены за счет создания различных композитных наноструктур на основе нескольких аллотропных форм углерода.

Наиболее привлекательным методом синтеза массивов УНТ является метод инжекционного химического парофазного осаждения (ХПО). Несмотря на большое количество исследований с использованием ХПО, их результаты трудно сопоставимы, так как не носили комплексного характера и осуществлялись при различных условиях. Существует лишь несколько работ по получению структурированных массивов УНТ и композитных наноструктур. Эти проблемы могут частично объяснить ограниченное использование массивов УНТ в реальных изделиях.

В связи с вышесказанным является актуальным и целесообразным проведение экспериментальных и теоретических комплексных исследований по формированию инжекционным ХПО методом массивов вертикально ориентированных УНТ, структурированных массивов УНТ и композитных наноструктур на основе массивов УНТ, устанавливающих четкую корреляцию между условиями синтеза и их свойствами.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами и темами

Тема диссертационной работы утверждена Советом учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» (протокол № 4 от 22.12.2006 г.) и соответствует подразделам 6.7 «Научные основы создания и функционирования оптоэлектронных микросистем, устройств молекулярной электроники и кремниевой фотоники, электронных и оптических систем обработки информации на спиновых эффектах; нанотехнологии, наноструктуры и наноматериалы в электронике, оптике, оптоэлектронике» и 8.4 «Новые композиционные материалы на основе металлов, керамики и углерода, нано- и микроструктурированные материалы и способы их синтеза, нанотехнологии, моделирование и создание адаптивных материалов» приоритетных направлений научных исследований Республики Беларусь на 2011–2015 гг., утвержденных Постановлением Совета Министров Республики Беларусь 19 апреля 2010 г. № 585.

Работа выполнялась в БГУИР в рамках заданий ГКПНИ «Нанотех» – «Разработка методов получения и исследование массивов унифицированных углеродных нанотрубок и органических молекулярных кристаллитов, а также суспензий на их основе, для коммерческого использования и приложения в области создания нанотранзисторов, автоэмиссионных дисплеев, солнечных батарей, газо-, хемо-, биосенсоров и топливных элементов» (2006–2010 гг., № ГР 20063492), Научно-технической программы Союзного государства «Нанотехнология-СГ» – «Разработать и изготовить вакуумный триод и матрицу на его основе с катодом на базе структурированных углеродных нанотрубок» (2009–2012 гг., № ГР 20100045) и «Разработать технологию изготовления массивов магнитно-функционализированных углеродных нанотрубок для логистических наноструктурных СВЧ устройств» (2010–2012 гг., № ГР 20100774), гранта молодых ученых БРФФИ «Физическое моделирование подвижности носителей заряда в многостенных углеродных нанотрубках» (2006–2008 гг., № ФОбМ-136).

Цель и задачи исследования

Целью работы является установление экспериментальных и теоретических закономерностей и механизмов формирования массивов вертикально ориентированных УНТ, структурированных массивов УНТ и композитных структур на основе массивов УНТ методом инъекционного ХПО, определение особенностей их морфологии, структуры, элементного и фазового состава, магнитных, эмиссионных и энергетических свойств.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Проанализировать состояние исследований роста УНТ и композитных наноструктур на их основе ХПО методом, предложенные механизмы их формирования, магнитные, эмиссионные и энергетические свойства УНТ и перспективы их применения в твердотельной и вакуумной микро- и наноэлектронике.

2. Разработать методики синтеза УНТ и композитных наноструктур на их основе инъекционным ХПО методом, включающие выбор наиболее значимых параметров, определяющих их структурные и эксплуатационные свойства; выбрать методы исследования морфологии, структуры, элементного и фазового состава данных материалов, а также магнитных, эмиссионных и энергетических свойств УНТ.

3. Исследовать особенности морфологии, элементного и фазового состава массивов УНТ, полученных на окисленных кремниевых подложках, в зависимости от параметров синтеза. Разработать модели и получить уравнения, устанавливающие связь между параметрами синтеза и структурными свойствами УНТ.

4. Исследовать магнитные свойства массивов УНТ, синтезированных на окисленных кремниевых подложках и в форме порошка, в зависимости от выбранных параметров синтеза и установить их взаимосвязь с морфологией, составом и структурой массивов УНТ.

5. Установить экспериментальные и теоретические закономерности формирования структурированных массивов УНТ путем их селективного роста на Si, Ti и SiO₂ поверхностях в зависимости от выбранных параметров синтеза. Разработать конструкции экспериментальных полевых эмиссионных катодов и наноэнергетических устройств на основе структурированных массивов УНТ и исследовать их характеристики.

6. Разработать модели и процессы синтеза одно- и многоуровневых композитных наноструктур, состоящих из чередующихся массивов вертикально ориентированных УНТ и планарных графитовых слоев.

Объектом исследования являлись массивы вертикально ориентированных УНТ, структурированные массивы УНТ и композитные наноструктуры на основе массивов УНТ, синтезированные инъекционным ХПО методом. Предмет исследования – закономерности роста УНТ, их морфология, фазовый и элементный состав и структура; механизмы их формирования; магнитные, эмиссионные и энергетические свойства.

Положения диссертации, выносимые на защиту

1. Пиролиз при 1100 К паров жидкого углеводорода – ксилола, содержащего 0,5–10 % ферроцена, приводит к формированию на окисленных кремниевых подложках упорядоченных массивов многостенных углеродных нанотру-

бок диаметром 5–70 нм и высотой 40–150 мкм с наночастицами Fe_3C , Fe_5C_2 , FeC_2 , $\alpha\text{-Fe}$, $\gamma\text{-Fe}$ в каналах и стенках нанотрубок, причем указанные геометрические размеры нанотрубок увеличиваются при повышении содержания ферроцена в парогазовой смеси, что описывается предложенной моделью зарождения и роста нанотрубок, учитывающей распределение количества первично образующихся кластеров железа (катализатора) по размерам.

2. Увеличение концентрации ферроцена в ксилоле от 0,5 до 10 % и понижение температуры в реакционной камере от 1150 до 1050 К приводит к доминированию Fe_3C фазы в массивах углеродных нанотрубок.

3. Магнитные свойства массивов углеродных нанотрубок определяются наличием в них наноразмерных железосодержащих фаз, обеспечивающих обратимое изменение их удельной намагниченности в диапазоне температур 78–720 К, что свидетельствует о высокотемпературной устойчивости наноструктурированного ферромагнетика внутри нанотрубок. Увеличение концентрации ферроцена в ксилоле от 0,5 % до 10 %, использованном для формирования массивов нанотрубок, приводит к увеличению их удельной намагниченности (от 3 до 11 $\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ при 78 К; от 0,6 до 5 $\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ при 600 К), что объясняется повышением содержания железосодержащих фаз в нанотрубках.

4. Селективность зарождения и роста упорядоченных массивов углеродных нанотрубок при их формировании инъекционным химическим парофазным осаждением на Si/SiO_2 и Ti/SiO_2 структурах определяется температурой подложки (1050–1150 К), концентрацией ферроцена в ксилоле (0,5–10 %) и длительностью процесса осаждения (0,5–4 мин), что связано с различной кинетикой формирования кластеров катализатора роста нанотрубок на Si , Ti и SiO_2 поверхностях, отличающихся эффективными коэффициентами поверхностного натяжения.

5. Модельные представления о том, что при высокотемпературном пиролизе паров жидкого углеводорода ксилола в смеси с ферроценом первоначально на поверхности подложки формируется слой из нанокластеров железа и графита, в котором зарождаются и растут углеродные нанотрубки, позволяют конструировать одно- и многоуровневые композитные наноструктуры, состоящие из чередующихся упорядоченных массивов углеродных нанотрубок и планарных графитовых слоев.

Личный вклад соискателя

В диссертации изложены результаты работ, выполненных автором лично и в соавторстве. Определение структуры, целей и задач теоретической и экспериментальной частей работы, обсуждение и обобщение основных научных результатов исследования проводились совместно с научным руководителем д-ром техн. наук, профессором, академиком В. А. Лабуновым.

Автор самостоятельно осуществляла синтез УНТ на различных типах поверхностей, а также получение наноструктур УНТ-«планарный графитовый слой» (УНТ-ПГС), подготовку образцов ко всем видам исследований. Исследования морфологии и структуры УНТ с помощью растровой и просвечивающей электронной микроскопии проводились самостоятельно и при участии А. С. Егорова и Д. В. Жигулина; топографические исследования – совместно с канд. хим. наук Г. К. Жавнерко. Определение элементного и фазового состава, а также экспериментальное исследование магнитных свойств УНТ проводилось совместно с канд. техн. наук К. И. Янушкевичем и канд. физ.-мат. наук Ю. А. Федотовой. Теоретическое обоснование распределения размеров кластеров катализатора при синтезе УНТ было выполнено совместно с канд. физ.-мат. наук А. Л. Данилюком. EDX-анализ одно- и многоуровневых УНТ-ПГС наноструктур проводился при участии канд. техн. наук С. А. Филатова. Автор принимала непосредственное участие в подготовке докладов, публикаций и патентов.

Апробация результатов диссертации

Результаты исследований по теме диссертации докладывались и обсуждались на следующих конференциях: VII-IX Международные летние школы-семинары аспирантов и студентов «Современные информационные технологии» (г. Браслав, Беларусь, 2004 г., 2005 г., 2006 г.) Международная научная конференция «Молодежь в науке» (г. Минск, Беларусь, 2005 г.); V Международная научно-техническая конференция «Электроника и информатика» (г. Москва, Россия, 2005 г.); X и XII международные научно-технические конференции «Современные средства связи» (г. Минск, Беларусь, 2005 г., 2007 г.); Society for Information Display International Symposium, Seminar & Exhibition, (г. Сан-Франциско, США, 2006 г.); 15th International Symposium «Advanced Display Technologies» (г. Москва, Россия, 2006 г.); Международные конференции по физике, химии и применению наноструктур: «Nanomeeting» (г. Минск, Беларусь, 2007 г., 2009 г.); V Российско-Японский семинар «Оборудование, технологии и аналитические системы для материаловедения, микро- и нанoeлектроники», (г. Саратов, Россия, 2007 г.); 27th and 29th International Display Research Conferences «Eurodisplay» (г. Москва, Россия, 2007 г., 2009 г.); International Conference on Nanoscience and Technology (г. Стокгольм, Швеция, 2007 г.); 14th International Display Workshops (г. Саппоро, Япония, 2007 г.); Международная конференция «Наноструктурные материалы-2008: Беларусь–Россия–Украина» (г. Минск, Беларусь, 2008 г.); 12-я Международная конференция «Nano-design, technology, computer simulations» (г. Минск, Беларусь, 2008 г.); 21st International Vacuum Nanoelectronics Conference (г. Вроцлав, Польша, 2008 г.); Международный форум по

нанотехнологиям «Rusnanotech» (г. Москва, Россия, 2008 г., 2009 г.); International Conference on Magnetism (г. Карлсруэ, Германия, 2009 г.); 22nd Vacuum Nanoelectronics Conference (г. Хамаматсу, Япония, 2009 г.).

Опубликованность результатов диссертации

По результатам исследований, представленных в диссертации, опубликовано 38 научных работ, в том числе 10 статей в рецензируемых научных журналах, 14 статей в сборниках материалов научных конференций, 8 тезисов докладов на конференциях, 5 статей в научных сборниках и 1 Евразийский патент.

Общий объем публикаций по теме диссертации, соответствующих пункту 18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь, составляет 8 авторских листа, из которых 4 авторских листа – статьи в научных журналах.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, шести глав с выводами по каждой главе, заключения, библиографического списка и приложения.

В первой главе дан анализ литературных данных по методам получения УНТ и композитных наноструктур на их основе, механизмам их роста и исследованию магнитных свойств УНТ. Во второй главе изложена методическая часть работы, описано использованное для проведения исследований оборудование. Третья глава посвящена исследованию морфологии, состава и структуры получаемых УНТ. В четвертой главе приведены результаты изучения магнитных свойств УНТ, а также влияния облучения потоками электронов на эти свойства. В пятой главе исследуются селективный рост массивов УНТ на различных структурах (Si/SiO_2 и SiO_2/Ti) и возможности практического применения данной технологии. Шестая глава посвящена разработке механизма роста и получению композитных наноструктур на основе УНТ, исследованию их морфологии, структуры и элементного состава. Общий объем диссертационной работы составляет 217 страниц, из которых 115 страниц основного текста, 120 рисунков на 74 страницах, 10 таблиц на 4 страницах, библиографический список из 218 наименований, включая 38 публикаций автора, на 19 страницах и приложение на 5 страницах.

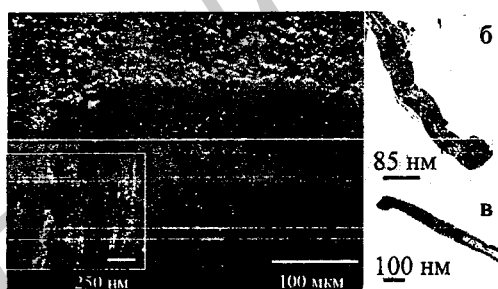
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении и общей характеристике работы обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований, изложены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору научных публикаций по теме диссертации. Проанализированы литературные данные по методам синтеза УНТ и сделан вывод о том, что наиболее простым и эффективным методом получения УНТ является инъекционный ХПО метод. Показано, что предложенные в литературе механизмы роста УНТ не имеют однозначной интерпретации и требуют дальнейшего изучения. Кроме того, установлена противоречивость результатов исследований элементного и фазового состава магнитного наполнителя УНТ, а также ограниченность данных по влиянию условий синтеза УНТ на эти параметры. Несмотря на большое количество теоретических и экспериментальных исследований по взаимодействию электронных потоков с УНТ, влиянию на их механические и электронные свойства, вопрос изменения их магнитных характеристик остается открытым. Проведенный анализ литературы свидетельствует об успешной реализации селективного роста массивов УНТ на SiO_2 поверхности Si/SiO_2 структуры. Предполагается, что области практического применения УНТ могут быть значительно расширены благодаря их комбинации с другими аллотропными формами, например, графитом и/или графеном.

Во **второй главе** изложена методическая часть работы. Охарактеризовано оборудование для синтеза массивов вертикально ориентированных УНТ. Приведены методики исследования морфологии и структуры УНТ и наноструктур на их основе, элементного и фазового состава, магнитных свойств УНТ и облучения электронными потоками.

В **третьей главе** приведены результаты комплексного исследования закономерностей роста, морфологии, элементного и фазового состава, кристаллической структуры массивов вертикально ориентированных УНТ, синтезированных инъекционным ХПО методом путём высокотемпературного пиролиза жидкого углеводорода ксилола [C_8H_{10}] в смеси с летучим источником катализатора роста УНТ ферроценом [$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$] при атмосферном давлении на



а – $n=10\%$ (РЭМ); б – $n=5\%$; в – $n=10\%$ (ПЭМ)

Рисунок 1 – Морфология (а) и структура (б, в) массивов УНТ с включениями наночастиц наполнителя

поверхности окисленной кремниевой подложки. Данные исследования проводились в зависимости от концентрации ферроцена в реакционной смеси ($n=0,5\%$, 5% и 10%). В качестве фиксированных параметров были выбраны скорость инъекции реакционной смеси в зону реактора ($v=1\text{ см}^3\cdot\text{мин}^{-1}$), скорость потока газа-носителя азота ($v_{N_2}=100\text{ см}^3\cdot\text{мин}^{-1}$), температура в реакционной зоне ($T=1100\text{ К}$) и

время синтеза $t=4$ мин.

Различными методами было установлено, что в реализованном режиме синтеза при всех n формируются массивы вертикально ориентированных плотно упакованных многостенных УНТ (рисунок 1, а и вставка). Характерной особенностью таких УНТ является то, что они имеют включения наночастиц катализатора внутри их каналов (рисунок 1, б, в) и в стенках, а также в форме наночастиц, капсулированных в углеродные оболочки. Показано, что при данных параметрах синтеза с увеличением n : 1) увеличивается высота L массивов УНТ. Так, при $n=0,5\%$ $L \sim 40$ мкм, при $n=5\%$ $L \sim 100$ мкм и при $n=10\%$ $L \sim 150$ мкм; 2) увеличивается внешний диаметр УНТ $d_{УНТ}$. Так, при $n=0,5\%$ $d_{УНТ}=5-30$ нм, при $n=5\%$ $d_{УНТ}=20-50$ нм, при $n=10\%$ $d_{УНТ}=50-70$ нм; 3) наночастицы наполнителя в каналах УНТ имеют удлиненную форму с отношением длины (l) к диаметру (d) равным $l/d=2-10$ при $n=0,5\%$, $l/d=7-18$ при $n=5\%$ и цилиндрическую форму с большим отношением $l/d=6-20$ при $n=10\%$. В последнем случае существуют примеры полного заполнения каналов.

Показано, что полученные зависимости L , $d_{УНТ}$ и l/d от n определяются процессом формирования кластеров катализатора, инициирующих рост УНТ.

Исходя из определения свободной энергии Гиббса системы «газовая фаза–кластеры», путем минимизации этой энергии получена формула для расчета распределения числа кластеров N_i по количеству атомов радиусом r_i при гетерогенном зарождении (на подложке), которая позволяет рассчитать эту зависимость при различных концентрациях атомов железа в газовой фазе C_{Fe} :

$$N_i = \alpha_i \left[C_{Fe} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_{Fe}kT} \right)^{3/2} \right] \frac{N^{Fe}}{n_i^2} \exp \left[\frac{\Delta H - \pi r_w^2 \gamma_{ef} (1/n_i)^{1/3}}{kT} \right], \quad (1)$$

или для распределения числа кластеров по их размеру в явном виде:

$$N_i = \frac{A}{r_i^5} \exp \left(-\frac{b}{r_i} \right), \quad (2)$$

где

$$A = \alpha_i r_w^5 N^{Fe} \left[C_{Fe} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_{Fe}kT} \right)^{3/2} \right] \exp \left[\frac{\Delta H}{kT} \right], \quad b = \frac{\pi r_w^3 \gamma_{ef}}{kT}. \quad (3), (4)$$

В полученных выражениях N_i – число кластеров, содержащих одинаковое число атомов железа n_i ; r_i – радиус кластера, содержащего n_i атомов железа; C_{Fe} – концентрация атомов железа в газовой фазе; m_{Fe} – масса атома железа; N^{Fe} – полное число мест для атомов железа в газовой фазе; γ_{ef} – эффективный коэффициент поверхностного натяжения жидкого кластера железа на подложке; ΔH – энтальпия плавления кластера на один атом; r_w – радиус Вигнера–

Зейтца; $\alpha_i=0,02-0,15$ – вероятность адсорбции кластеров железа; \hbar – постоянная Планка; $S=6-12$ – варьируемый показатель степени.

Расчеты по формуле (2) при фиксированных значениях температуры и γ_{ef} показали, что с ростом концентрации атомов железа в газовой фазе C_{Fe} увеличивается число кластеров во всем диапазоне размеров. Асимметрия распределений свидетельствует о том, что кластеров с радиусом больше критического больше, чем кластеров, радиусы которых меньшего критического значения. Этим можно объяснить увеличение диаметров УНТ при увеличении концентрации ферроцена в реакционной смеси при их синтезе.

Принимая, что длина отдельной УНТ L_i , растущей на кластере катализатора, пропорциональна числу атомов углерода n_{ci} и числу атомов железа n_i в нем, получено выражение

$$L_i = tk_C n_{ci} n_i(r_i), \quad (5)$$

где t – время, k_C – константа скорости реакции ($\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$).

Применив процедуру статистического усреднения, была получена формула для расчета средней длины УНТ в массиве \bar{L} :

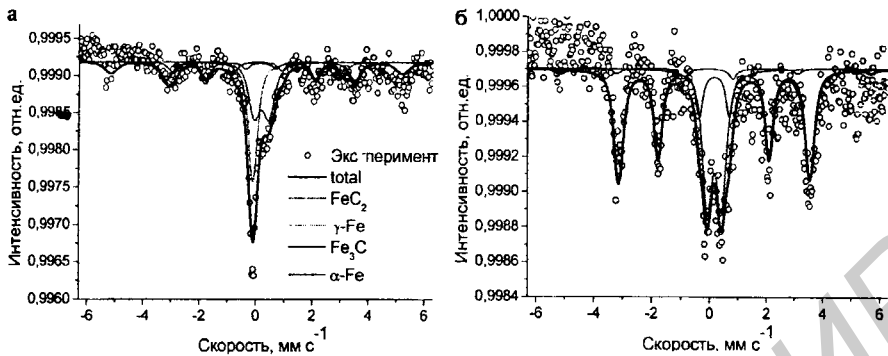
$$\bar{L} = 0,07k_L K^2 (a + bc_{Fe} - dc_{Fe}^2)^2, \quad (6)$$

где $k_L=0,86\cdot 10^{-16}$ м; $K=3,22\cdot 10^4$; $a=1,45$; $b=0,28$; $d=0,01$ – постоянные; c_{Fe} – относительная концентрация атомов железа в газовой фазе, %.

Как видно из формулы (6), с ростом концентрации атомов железа в газовой фазе \bar{L} растет, проявляя тенденцию к насыщению. Достоверность расчетов подтверждена результатами экспериментов.

Рентгеноструктурный анализ показал, что УНТ представляют собой сложный нанокомпозит углерода (нанотрубки) и железосодержащих фаз: Fe_3C - Fe_5C_2 - Fe . Такие УНТ получили название магнитно-функционализированных УНТ (МФУНТ). Было установлено, что при $n=10$ % более 90 % наполнителя составляет цементит Fe_3C . Рассчитанные параметры элементарной ячейки Fe_3C в нанотрубках: $a=0,452$ нм; $b=0,508$ нм; $c=0,672$ нм согласуются со справочными данными.

С помощью ядерного гамма-резонанса было выявлено, что железо, входящее в состав наполнителя, находится в состоянии фаз α - Fe , γ - Fe , FeC_2 и Fe_3C . Было установлено, что с увеличением n (с 37 % при $n=5$ % до 54 % при $n=10$ %, $T=1150$ К), а также при понижении температуры синтеза (с 21 % при $T=1150$ К до 60% при $T=1050$ К, $n=0,5\%$, рисунок 2) увеличивается вклад Fe_3C . Скорость охлаждения реактора оказалась некритичным параметром в отношении распределения вкладов фаз.



а – $T=1150$ К; б – $T=1050$ К

Рисунок 2 – ЯГР-спектры массивов УНТ, синтезированных при различных температурах

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния и термогравиметрического анализа было обнаружено, что массив УНТ, синтезированный при $n=0,5$ %, содержит меньше неупорядоченных форм углерода, чем синтезированный при $n=10$ %, а также малое количество одностенных УНТ.

В четвёртой главе приведены результаты комплексного исследования магнитных свойств массивов УНТ, синтезированных в режимах, указанных в третьей главе.

Из данных температурной зависимости удельной намагниченности $\sigma(T)$, демонстрирующей последовательность проявления всех магнитных фаз наполнителя УНТ (синтезированных при $n=10$ %), в диапазоне $78 \text{ К} \leq T \leq 1100 \text{ К}$ при нагревании (рисунок 3) установлено, что в общей массе образца содержится более 90 % Fe_3C .

Кроме того, было обнаружено, что магнитные свойства УНТ являются обратимыми в диапазоне температур $78 \text{ К} \leq T \leq 720 \text{ К}$, что имеет большое практическое значение.

Показано, что увеличение концентрации ферроцена n в реакционной смеси приводит к увеличению удельной намагниченности нанокompозита в диапазоне температур 78–600 К (от 3 до $11 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ при 78 К; от 0,6 до $5 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ при 600 К; рисунок 4), что объясняется повышением содержания железосодержащих фаз в УНТ. Проведенные оценки показали, что полученные зависимости $\sigma(T)$ нанокompозита с $n=10$ % в диапазоне температур 80–300 К соответствуют закону Блоха, а в диапазоне температур 300–480 К – закону Стонера. Полученные значения константы Блоха $B^{\text{т}}=1,65 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-3/2}$ и константы Стонера $C \sim 10^{-8} \text{ К}^{-5/2}$.

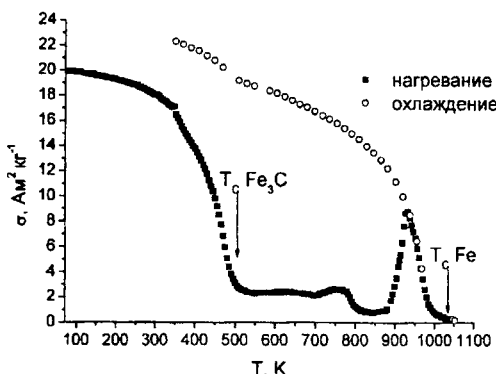


Рисунок 3 - Температурные зависимости удельной намагниченности, полученные при нагревании и охлаждении массивов УНТ, синтезированных при $n=10\%$

Основные магнитные параметры массивов УНТ, синтезированных при $n=5\%$ и $n=10\%$, получены на основании данных петель магнитного гистерезиса, снятых при различных температурах, и представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Основные магнитные параметры массивов УНТ

T, K	n, %		n, %		n, %		n, %	
	5	10	5	10	5	10	5	10
	$H_C, A \cdot m^{-1}$		$M_R, A \cdot m^{-2}$		$M_S, A \cdot m^{-2}$		M_R / M_S	
8–10	$0,127 \cdot 10^6$	$0,079 \cdot 10^6$	0,055	0,15	0,125	0,35	0,44	0,43
80	$0,103 \cdot 10^6$	-	0,05	-	0,12	-	0,42	-
287–298	$0,079 \cdot 10^6$	$0,079 \cdot 10^6$	0,03	0,1	0,095	0,30	0,316	0,33

Отличия магнитных параметров двух типов образцов обусловлены особенностями морфологии наполнителя в МФУНТ. Согласно данным, приведенным в главе 3, массивы, синтезированные при $n=5\%$, имеют меньший диаметр и размер магнитных наночастиц наполнителя, чем синтезированные при $n=10\%$. При этом наночастицы наполнителя в первом случае имеют форму, близкую к эллипсоидальной, а во втором – цилиндрическую с большим отношением длины к диаметру. Исходя из этого в работе дано объяснение данных таблицы.

Исследовано влияние облучения электронами ($E=4$ МэВ, $\Phi=10^{15}$ см⁻²) при температуре 300 К на морфологию и магнитные свойства МФУНТ, синтезированных при различных n . Микроскопические исследования показали, что наночастицы, имеющие цилиндрическую форму с большим аспектным отношением, преобразуются в ряд шарообразных наночастиц. Температурные зависимости удельной намагниченности σ ($78\text{ K} < T < 600\text{ K}$) в режиме нагрева образцов МФУНТ после облучения показали уменьшение удельной

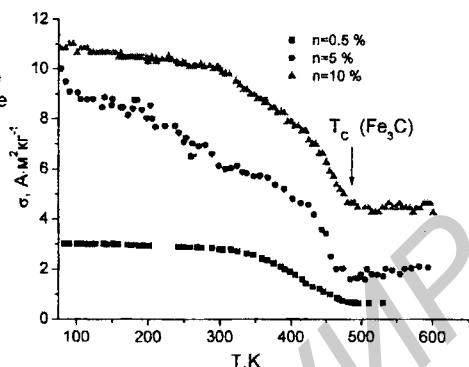


Рисунок 4 - Температурные зависимости удельной намагниченности (при нагревании) массивов УНТ, синтезированных при n : 0,5 %, 5 % и 10 %

намагниченности во всем диапазоне температур, что, наряду с изменением их геометрических размеров, обусловлено образовавшимися точечными дефектами структуры.

В пятой главе проведен систематический многофакторный эксперимент, позволивший определить конкретные условия селективного роста массивов УНТ при использовании инжекционного ХПО метода на Si, SiO₂ и Ti поверхностях Si/SiO₂ и Ti/SiO₂ структур. Исследованы закономерности роста массивов УНТ на этих поверхностях в зависимости от выбранных варьируемых параметров: концентрация ферроцена в реакционной смеси: $n=0,5\%$; 1% ; 5% ; 10% (вес. %); температура в реакционной зоне: $T=1050\text{ K}$, 1100 K , 1150 K и длительность процесса синтеза УНТ: $t=1\text{ мин}$ и $t=4\text{ мин}$.

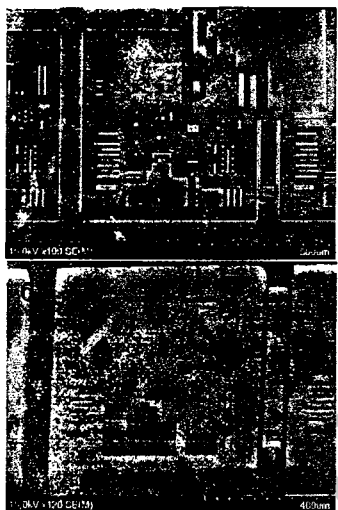


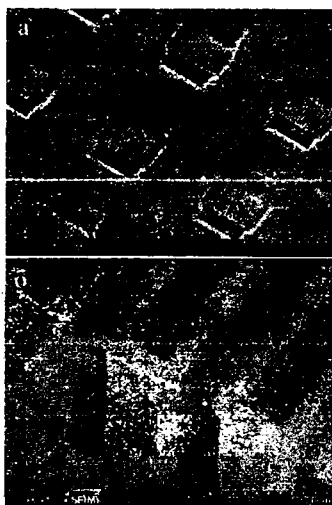
Рисунок 5 – Структурированные массивы УНТ, селективно сформированные на Si (а) и SiO₂ (б) поверхностях

Было показано, что в зависимости от условий синтеза на Si/SiO₂ поверхностях может иметь место селективный рост массивов УНТ; неселективный рост, когда УНТ растут одновременно на нескольких поверхностях, и «реверсивный» селективный рост, когда локализация УНТ на разных поверхностях меняется на противоположную изменением только макропараметров процесса синтеза.

В качестве примера на рисунке 5 приведены РЭМ изображения структурированных массивов УНТ, селективно синтезированных на Si (рисунок 5, а и вставка) и SiO₂ (рисунок 5, б) поверхностях тестовых структур.

Выявлены общие закономерности роста массивов УНТ на Si и SiO₂ поверхностях. Показано, что высота массивов УНТ L зависит от концентрации n , температуры T и времени синтеза t .

Процесс синтеза УНТ на SiO₂/Ti топологии осуществляли при тех же значениях фиксированных и выбранных варьируемых параметров: t , n и T , как и в случае Si/SiO₂ топологии. Было установлено, что закономерности роста УНТ на SiO₂ поверхности SiO₂/Ti и Si/SiO₂ топологий полностью совпадают. При этом роста УНТ на Ti поверхности в большинстве случаев не наблюдалось. Полученные данные по кинетике роста УНТ на SiO₂/Ti топологии позволили создавать структурированные массивы УНТ, сформированные на SiO₂ поверхности в виде меандра между Ti электродами и вокруг них (рисунок 6).



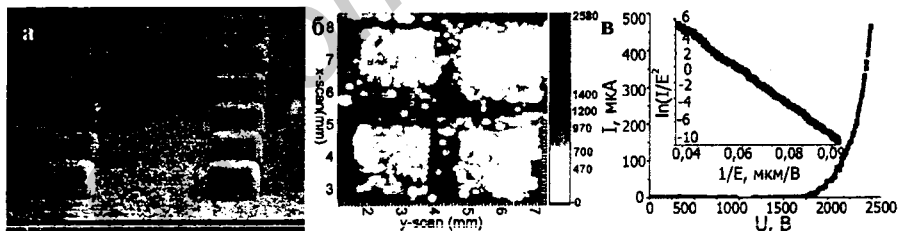
а – матрица тестовых элементов; б – фрагмент меандра тестового элемента

Рисунок 6 – Структурированный массив УНТ, сформированный на SiO₂/Ti топологии (РЭМ)

Используя экспериментальные данные и уравнение (2), были построены гистограммы распределения числа кластеров по размеру в зависимости от температуры и эффективного коэффициента поверхностного натяжения γ_{ef} . Установлено, что селективность роста массивов УНТ обусловлена особенностями кинетики формирования кластеров катализатора на этих поверхностях, которая сильно зависит от температуры. Уникальный селективный рост массивов УНТ на Si поверхности обусловлен тем, что при реализуемых параметрах синтеза на Si поверхности критическая плотность кластеров, при которой возможен рост массива УНТ, достигается раньше, чем на SiO₂, и характеризуется меньшими размерами кластеров.

Используя полученные результаты, были разработаны конструкции полевых эмиссионных катодов (ПЭК) с эмитирующими элементами на основе массивов УНТ в виде столбиков круглой формы (рисунок 7, а) и в виде меандров с различными геометрическими параметрами.

На рисунках 7, б, в представлены некоторые эмиссионные характеристики ПЭК.



а – морфология ПЭК; б – карта напряжения для четырех секций с разным отношением расстояний между столбиками к их диаметру; в – ВАХ и зависимость Фаулера–Нордгейма

Рисунок 7 – Данные, характеризующие ПЭК с эмитирующими элементами в виде столбиков УНТ

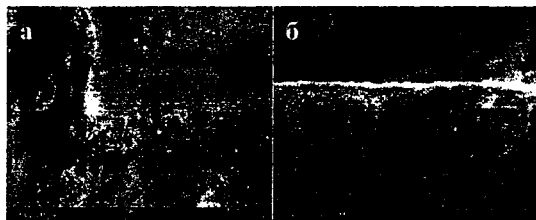
Карта напряжений свидетельствует о хорошей равномерности эмиссии полученных ПЭК. Пороговая напряженность поля $E < 10 \text{ В} \cdot \text{мкм}^{-1}$. При $E = 10 \text{ В} \cdot \text{мкм}^{-1}$ наблюдалась эмиссия практически со всех эмиссионных центров. Локальные токи отдельных УНТ-эмиттеров составляли 80–500 мкА при

$E=30 \text{ В}\cdot\text{мкм}^{-1}$. Интегральная плотность тока в импульсной моде достигала $40 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ при $E=10 \text{ В}\cdot\text{мкм}^{-1}$ при высокой равномерности эмиссии.

Схожие результаты были получены на тестовых образцах ПЭК со структурированными массивами УНТ в форме меандров.

Используя полученные выше результаты по селективному росту структурированных массивов УНТ на SiO_2/Ti структуре, впервые была показана возможность воспламенения (локального взрыва) массивов многостенных вертикально ориентированных УНТ при электрическом воздействии.

В шестой главе описаны полученные впервые инжекционным ХПО методом одно- и многоуровневые композитные наноструктуры на основе двух аллотропных форм углерода – массивов вертикально ориентированных УНТ и планарных графитовых слоёв (ПГС), расположенных на поверхности массивов. Одноуровневым структурам дано название «УНТ-ПГС наноструктуры», а многоуровневым – «УНТ-ПГС наностеки».



а – общий вид; б – контакт УНТ к ПГС

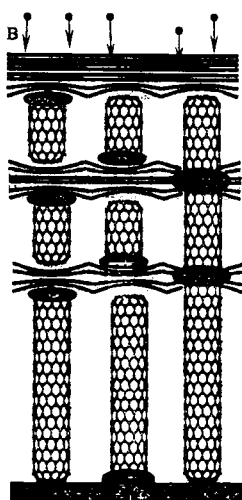
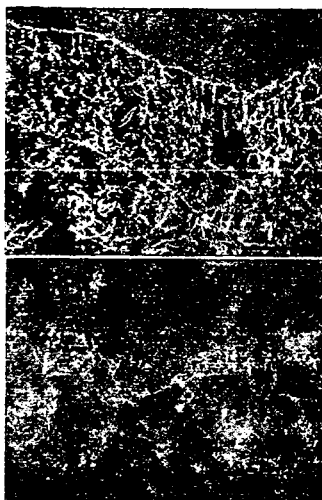
**Рисунок 8 – Одноуровневая
УНТ-ПГС наноструктура (РЭМ)**

позиции источника углерода (углеводорода) на их поверхности; растворения углерода в наноклстерах железа и формирования карбида железа; декомпозиции карбида, приводящей к сегрегации углерода; диффузии углерода к поверхности кластера катализатора и образования на ней графенового слоя. Формирование УНТ-ПГС наноструктуры происходит при трансформации слоя графена в ПГС на верхней поверхности катализатора и в УНТ между катализатором и подложкой.

При тех же параметрах синтеза были получены двух- и трёхуровневые УНТ-ПГС наностеки на Si подложке. Характеризующие их фрагменты приведены на рисунке 9.

Из рисунка 9, а видно, что между двумя ПГС нанотрубки растут в обоих направлениях, как снизу вверх, так и сверху вниз. Уникальной чертой трёхуровневого УНТ-ПГС наностека является то, что ПГС первого и второго уровней от подложки имеют очень малую толщину (рисунок 9, б). Разработан механизм роста многоуровневых УНТ-ПГС наностеков (рисунок 9, в), согласно которого рост каждого отдельного уровня описывается механизмом роста

УНТ-ПГС наноструктуры (рисунок 8) были получены в специальном режиме синтеза, выбранном согласно разработанному механизму роста, в соответствии с которым их рост осуществляется через стадии осаждения на поверхности подложки нанокластеров катализатора (железа), деком-



одноуровневых УНТ-ПГС наноструктур, а УНТ-ПГС наностек формируется за счёт зарождения и роста каждого последующего уровня на поверхности ПГС предыдущего путем отделения графитовых слоев от сформированного на предыдущем этапе ПГС. Характеристики каждого уровня зависят от параметров процесса осаждения из паровой фазы, поэтому этот механизм назван «механизм роста УНТ-ПГС наностеков, контролируемый ХПО

Рисунок 9 – Данные, характеризующие двух- и трёхуровневые УНТ-ПГС наностеки

процессом».

В приложении представлены акты об использовании результатов диссертационной работы в ФГУ НПК «Технологический Центр» МИЭТ, Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете «ЛЭТИ» и БГУИР.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Показано, что при использовании инъекционного ХПО метода с использованием смеси ферроцен/ксилол на поверхности окисленной кремниевой подложки формируются массивы вертикально ориентированных плотно упакованных многостенных УНТ с включениями наночастиц наполнителя Fe_3C - Fe_3C_2 - FeC_2 - α - Fe - γ - Fe . Экспериментально установлены зависимости высоты массива УНТ, диаметров УНТ и аспектного отношения размеров железосодержащих включений в них от концентрации ферроцена и в ксилоле. Исходя из того, что эти зависимости определяются особенностями формирования кластеров катализатора роста УНТ на подложке, получены уравнения, определяющие распределение кластеров по размерам в зависимости от концентрации атомов железа в газовой фазе, и показывающие хорошее совпадение с экспериментом [1-А, 2-А, 8-А, 13-А, 19-А, 34-А, 36-А].

2. Установлено, что наличие в массивах УНТ наноразмерных железосодержащих фаз обеспечивает обратимое изменение их удельной намагниченно-

сти в диапазоне температур 78–720 К. Увеличение содержания ферроцена в кислоте от 0,5 до 10 % при синтезе УНТ приводит к увеличению их удельной намагниченности (от 3 до 11 $\text{А}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}^{-1}$ при $T=78\text{ К}$; от 0,6 до $\text{А}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}^{-1}$ при 600 К) в диапазоне температур наличия магнитного упорядочения. Облучение потоками электронов ($E=4\text{ МэВ}$, $\Phi=10^{15}\text{ см}^{-2}$) массивов УНТ приводит к изменению геометрических размеров наполнителя в их каналах, образованию точечных дефектов в его структуре и, как следствие, уменьшению удельной намагниченности полученных массивов на величину от 0,6 до 5,7 $\text{А}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}^{-1}$ [3–А, 4–А, 5–А, 17–А, 24–А, 28–А].

3. Определены условия селективного роста массивов УНТ на Si, SiO₂ и Ti поверхностях Si/SiO₂ и SiO₂/Ti, которым соответствуют определенные концентрация ферроцена в реакционной смеси, температура в реакционной зоне и длительность процесса синтеза УНТ. Используя полученные уравнения для расчета распределения кластеров по размерам, предложен механизм селективного роста массивов УНТ на Si и SiO₂ поверхностях, связанный с различием эффективных коэффициентов поверхностного натяжения $\gamma_{\text{эф}}$, а, следовательно, различной кинетикой формирования кластеров на этих поверхностях, приводящей к задержке роста нанотрубок на SiO₂ поверхности по отношению к Si при 1100 К и концентрациях ферроцена в реакционной смеси 0,5–1% [6–А, 7–А, 11–А, 12–А, 20–А, 25–А, 32–А, 33–А].

4. Впервые получены инъекционным ХПО методом одно- и многоуровневые композитные наноструктуры на основе двух аллотропных форм углерода – массивов вертикально ориентированных УНТ и планарных графитовых слоёв, расположенных на поверхности массивов, и предложены механизмы их формирования [9–А, 10–А, 30–А].

Рекомендации по практическому использованию результатов

1. Установка «УНТ-1», а также ряд технологических процессов были внедрены в НИЛ Перспективных Процессов Государственного научного центра России ФГУ НПК «Технологический Центр» МИЭТ и НОЦ «Нанотехнологии» кафедры микроэлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» [Приложение].

2. Массивы магнитно-функционализированных УНТ могут быть использованы для создания различных магнитных устройств (например, магниточувствительных элементов в гетеромагнитных нанoeлектронных системах, магнитных устройств хранения данных и пр.) и экранов электромагнитного излучения [2–А, 8–А, 26–А, 27–А, 31–А, 37–А].

3. Разработанные конструкции полевых эмиссионных катодов могут быть использованы для создания автоэмиссионных дисплеев с высокой яркостью свечения; компактных источников рентгеновского излучения; высокочастотных

ярких источников электронов для сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, масс-спектрометрии, многолучевой электронной литографии, источников синхротронного излучения и пр. [6–А, 7–А, 14–А, 15–А, 16–А, 18–А, 21–А, 22–А, 23–А, 29–А, 35–А].

4. Разработанные способ и устройство для иницирования локального взрыва (Евразийский патент № 013197) могут быть использованы при создании предохранителей, переключателей, детонаторов, систем поджига в подушках безопасности автомобилей и в системах средств защиты информации [38–А].

5. Полученные одно- и многоуровневые композитные наноструктуры должны обладать специфическими электрическими и тепловыми свойствами, которые проявляются как в плоскости графита, так и в направлении оси УНТ и, таким образом, могут найти множество применений в МЭ, НЭ и МЭМС. Кроме того, такие наноструктуры могут быть использованы в качестве среды для хранения водорода. При оптимизации технологии это может быть наиболее надёжный и эффективный метод производства графеновых слоёв [9–А, 10–А, 30–А].

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

Статьи в рецензируемых научных журналах

1–А. Прудникова, Е.Л. Исследование процесса получения углеродных нанотрубок для использования в МОП транзисторах / Е.Л. Прудникова // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия физико-математических наук – 2005. – №5. – С. 85–87.

2–А. Синтез и свойства магнитно-функционализированных углеродных нанотрубок / А.С. Басаев, Б.Б. Бохонов, О.Ф. Демиденко, В.А. Лабунув, Г.И. Маковецкий, Е.Л. Прудникова, А.А. Резнев, А.Н. Сауров, В.М. Федосюк, Ю.А. Федотова, Б.Г. Шулицкий, К.И. Янушкевич // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 3, № 3–4. – С. 115–121. (Basaev, A. Synthesis and properties of magnetically functionalized carbon nanotubes / A. Basaev, B. Bokhonov, O. Demidenko, V. Labunov, G. Makovetskii, E. Prudnikova, A. Reznov, A. Saurov, V. Fedosyuk, Y.A. Fedotova // Nanotechnologies in Russia. – 2008. – Vol. 3, № 3. – P. 184–190.).

3–А. Модель магнитной структуры наночастиц цементита, капсулированных в углеродных нанотрубках. – Ч. 1. / А.С. Басаев, А.Л. Данилюк, А.В. Андреевко, В.А. Лабунув, Е.Л. Прудникова, А.М. Тагаченков, К.И. Янушкевич // Нано- и микросистемная техника. – 2008. – Т. 94, № 5. – С. 44–50.

4–А. Модель магнитной структуры наночастиц цементита, капсулированных в углеродных нанотрубках. – Ч. 2. / А.С. Басаев, А.Л. Данилюк,

А.В. Андреевко, В.А. Лабунов, Е.Л. Прудникова, А.М. Тагаченков, К.И. Янушкевич // Нано- и микросистемная техника. – 2008. – Т. 98, № 9. – С. 12–20.

5–А. Моделирование вихревого состояния и магнитных переходов нанодисков цементита / А.Л. Данилюк, А.В. Андреевко, Е.Л. Прудникова, Б.Г. Шулицкий, К.И. Янушкевич // Инженерная физика. – 2008. – № 5. – С. 36–39.

6–А. Полевые эмиссионные катоды на основе структурированных в форме меандра массивов вертикально ориентированных углеродных нанотрубок / В.А. Лабунов, Б.Г. Шулицкий, Е.Л. Прудникова, А.Н. Новицкий, А.С. Басаев, Г. Мюллер, Н.С. Прияткин // Нано- и микросистемная техника. – 2009. – Т. 113. – № 12. – С. 30–38

7–А. Efficient high-current field emission from arrays of carbon nanotube columns / A. Navitski, G. Müller, V. Sakharuk, A. Prudnikava, B. Shulitski, V. Labunov // Journal of Vacuum Science and Technology B. – 2010. – Vol. 28, № 2. – P. C2B14–C2B19.

8–А. Mössbauer spectroscopy investigation of magnetic nanoparticles incorporated into carbon nanotubes obtained by the injection CVD method / A.L. Prudnikava, J.A. Fedotova, J.V. Kasiuk, B.G. Shulitski, V.A. Labunov // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2010. – Vol. 13, № 2. – P. 125–131.

9–А. Composite nanostructure of vertically aligned carbon nanotube array and planar graphite layer obtained by injection chemical vapor deposition / V.A. Labunov, B.G. Shulitski, A.L. Prudnikava, Y.P. Shaman, A.S. Basaev // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2010. – Vol. 13, № 2. – P. 137–141.

10–А. Multi-level composite nanostructures based on the arrays of vertically aligned carbon nanotubes and planar graphite layers / V. Labunov, B. Shulitski, A. Prudnikava, A. Basaev // Physica Status Solidi (a). – 2011. – Vol. 208, № 2. – P. 453–458.

Статьи в сборниках материалов конференций, семинаров

11–А. Shulitski, B.G. High efficiency method of selective CNT arrays growth on the metal/dielectric/semiconductor substrates for FEDs application / B.G. Shulitski, V.A. Labunov, E.L. Prudnikava // Society for Information Display: Digest of technical papers of the International Symposium, Seminar & Exhibition, San Francisco, California, USA, Jun. 4–9, 2006 / Society for Information Display; edited by J. Morreale. – San Jose, 2006. – Vol. XXXVI, Book 1. – P. 644–647.

12–А. Shulitski, B.G. Investigation of the multi-wall carbon nanotube synthesis process with the regulated parameters / B.G. Shulitski, V.A. Labunov, A.L. Prudnikava // Society for Information Display: Symposium Proceedings of the 15th International Symposium «Advanced Display Technologies», Moscow, Russia, Oct. 3–5,

2006 / P.N. Lebedev Physical Institute; edited by O.N. Krokhin. – Moscow, 2006. – P. 61–63.

13–А. Лабунов, В.А., Многообразие форм магнитно-функционализированных углеродных нанотрубок / В.А. Лабунов, Б.Г. Шулицкий, Е.Л. Прудникова, К.И. Янушкевич // Оборудование, технологии и аналитические системы для материаловедения, микро- и наноэлектроники: труды V Российск.-Японск. семинара, Саратов, Россия, 18–19 июня 2007 г. / Изд-во МИСиС; редкол.: Л.В. Кожитов [и др.]. – Москва, 2007. – Т. 1. – С. 261–270.

14–А. Shulitski, B.G. Selective carbon nanotubes growth on Si/SiO₂ and Ti/SiO₂ topologies for micro field-emission display technology / B.G. Shulitski, E.L. Prudnikava, V.A. Labunov, V.V. Glukhmantchuk // Оборудование, технологии и аналитические системы для материаловедения, микро- и наноэлектроники: труды V Российск.-Японск. семинара, Саратов, Россия, 18–19 июня 2007 г. / Изд-во МИСиС; редкол.: Л.В. Кожитов [и др.]. – Москва, 2007. – Т. 1. – С. 359–363.

15–А. Shulitski, B.G. Selective CNTs growth on Si/SiO₂ surfaces for micro field-emission display technology / B.G. Shulitski, E.L. Prudnikava, V.A. Labunov // Eurodisplay'07: Proceedings of the 27th International Display Research Conference, Moscow, Russia, Sept. 19–21, 2007 / P.N. Lebedev Physical Institute; edited by O.N. Krokhin. – Moscow, 2007. – P. 330–333.

16–А. Labunov, V. CNT Field Emission Cathodes for Micro FEDs // V. Labunov, B. Shulitski, A. Prudnikava, J. Shaman, A. Smirnov, A. Navitski, G. Müller // Proceedings of the 14th International Display Workshops, Sapporo, Japan, Dec. 5–7, 2007 / Institute of Image Information and Television Engineers; edited: Y. Nagae [et al.]. – Sapporo, 2007. – Vol. 3. – P. 2181–2184.

17–А. Prudnikava, A.L. Magnetic Properties of CNTs grown by the injection CVD method at various catalyst concentrations / A.L. Prudnikava, B.G. Shulitski, K.I. Yanushkevich, O.F. Demidenko // Twelfth International Workshop on Nanodesign Technology and Computer Simulations: Proceedings of SPIE, Minsk, 23–27 Jun. 2008 / BSUIR; ed.: A. Melker [et al.]. – Vol. 7377. – P. 73770Q (1–10).

18–А. Solovei, D. Influence of various contact interfaces between carbon nanotubes and porous-alumina-coated n-type Si wafers on field emission properties / D. Solovei, V. Sakharuk, A. Mozalev, A. Navitski, A. Prudnikava, G. Gorokh, G. Müller // Proceedings of the 21st International Vacuum Nanoelectronics Conference, Wrocław, Poland, Jul. 13–17, 2008. [Электронный ресурс]. – Wrocław, 2008. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – № f-ch19.

19–А. Labunov, V.A. Structure, composition and magnetic properties of carbon nanotubes doped by Fe during the growth / V.A. Labunov, B.G. Shulitski, A.L. Prudnikava, K.I. Yanushkevitch // Journal of Physics: Conference Series:

Proceedings of the International Conference on Nanoscience and Technology, Stockholm, Sweden, Jul. 2–6, 2007. – 2008. – Vol. 100, № 5. – P. 052095 (1–5).

20–A. Labunov, V.A. The effect of gas-dynamic factors on selective carbon nanotube synthesis by injection CVD method for field-emission cathodes / V.A. Labunov, B.G. Shulitski, A.L. Prudnikava, Y.P. Shaman, A.S. Basaev // Journal of the SID. – 2009. – Vol. 17, № 5. – P. 489–495.

21–A. Prudnikava, A.L. Efficient high-current field emission from arrays of CNT columns / A.L. Prudnikava, B.G. Shulitski, V.A. Labunov, A. Navitski, V. Sakharuk, G. Müller // Technical Digest of 22nd Vacuum Nanoelectronics Conference, Hamamatsu, Japan, Jul. 20–24, 2009 / Shizuoka University, edited by F. Wakaya [et al.]. – Hamamatsu, 2009. – P. 257–258.

22–A. Labunov, V. Structured Carbon Nanotubes Based Field Emission Cathodes / V. Labunov, A. Prudnikava, D. Solovei, G. Gorokh, B. Shulitski, V. Sakharuk, A. Navitski, G. Müller, A. Basaev // Eurodisplay'09: Proceedings of the 29th International Display Research Conference, Rome, Italy, Sept. 14–17, 2009 / University of Rome «La Sapienza»; edited by J. Kimmel [et al.]. – Italy, 2009. – P. 248–250.

23–A. Prudnikava, A. CNTs selectively grown on Si surface by injection CVD method and their field emission characteristics / A. Prudnikava, V. Labunov, B. Shulitski, A. Navitski, V. Sakharuk, G. Müller // Eurodisplay'09: Proceedings of the 29th International Display Research Conference, Rome, Italy, Sept. 14–17, 2009 / University of Rome «La Sapienza»; edited by J. Kimmel [et al.]. – Italy, 2009. – P. 319–321.

24–A. Prudnikava, A.L. The influence of electron irradiation on the magnetic properties of carbon nanotubes filled with Fe-phases composite / A.L. Prudnikava, B.G. Shulitski, V.A. Labunov, K.I. Yanushkevich, O.F. Demidenko, F.P. Korshunov, V.K. Tochilin, A.S. Basaev // Journal of Physics: Conference Series: Proceedings of the International Conference on Magnetism–2009, Karlsruhe, Germany, Jul. 26–31, 2009. – 2010. – Vol. 200, № 7. – P. 072076 (1–5).

Тезисы докладов на научных конференциях

25–А. Шулицкий, Б.Г. Углеродные нанотрубки для элементной базы наноэлектроники / Б.Г. Шулицкий, Е.Л. Прудникова // Электроника и информатика: материалы V Междунар. науч. конф., Зеленоград, 23–25 ноябр. 2005 г. : в 2 ч. / Московск. гос. ин-т электрон. техники, редкол.: К.А. Валиев [и др.]. – Москва, 2005. – Ч. 1. – С. 171–172.

26–А. Прудникова, Е.Л. Микроволновые характеристики массивов ориентированных и разупорядоченных углеродных нанотрубок и композитов на их основе / Е.Л. Прудникова, О.В. Руховец, Б.Г. Шулицкий, В.А. Богуш, В.А. Лабунов // Современные средства связи: материалы XII Международной научно-

технической конференции, Минск, Нарочь, 24–28 сент. 2007 г. / ВГКС; редкол.: М.А. Баркун [и др.]. – Минск, 2007. – С. 36–37.

27–А. Игнатъев, А.А. Исследования возбуждения СВЧ колебаний в магнитно-функционализированных углеродных нанотрубках в микрополосковых устройствах для гетеромагнитных микро- и наносистем / А.А. Игнатъев, В.А. Лабунов, А.В. Ляшенко, А.В. Васильев, И.В. Митин, А.А. Маслов, Б.Г. Шулицкий, Е.Л. Прудникова // Наноструктурные материалы-2008. Беларусь–Россия–Украина: материалы Первой междунар. науч.-техн. конф., Минск, 22–25 апр. 2008 / НАНБ; редкол.: П.А. Витязь [и др.]. – Минск, 2008. – С. 544–545.

28–А. Прудникова, Е.Л. Магнитные переходы и распределение намагниченности в цементите, капсулированном в углеродных нанотрубках / Е.Л. Прудникова, К.И. Янушкевич, А.Л. Данилюк, Б.Г. Шулицкий // Наноструктурные материалы-2008. Беларусь–Россия–Украина: материалы Первой междунар. науч.-техн. конф., Минск, 22–25 апр. 2008 / НАНБ; редкол.: П.А. Витязь [и др.]. – Минск, 2008. – С. 466.

29–А. Прудникова, Е.Л. Полевые эмиссионные катоды на основе селективно синтезированных углеродных нанотрубок / Е.Л. Прудникова, А.Н. Новицкий // Rusnanotech'08: Сб. тез. докл. участников Междунар. конкурса науч. работ молодых ученых в обл. нанотехнологий, Москва, 3–5 дек. 2008 г. / РОСНАНО; редкол.: Ж.И. Алферов [и др.]. – Москва, 2008. – С. 406–408.

30–А. Лабунов, В.А. Многоуровневая архитектура на основе вертикально ориентированных углеродных нанотрубок и наноразмерных графитовых слоев / В.А. Лабунов, Б.Г. Шулицкий, Е.Л. Прудникова, Р.Ю. Романович, А.С. Басаев, А.А. Павлов, С.Б. Утенкова // Rusnanotech'08: материалы докл. науч.-технол. секций междунар. форума по нанотехнологиям: в 2 т., Москва, 3–5 дек. 2008 г. / РОСНАНО; редкол.: Ж.И. Алферов [и др.]. – Москва, 2008. – Т. 2. – С. 77–78.

31–А. Лабунов, В.А. Резонансное поглощение СВЧ электромагнитного излучения массивами вертикально ориентированных углеродных нанотрубок / В.А. Лабунов, А.Л. Данилюк, Е.Л. Прудникова, А.С. Басаев, В.Н. Родионова // Rusnanotech'08: материалы докл. науч.-технол. секций междунар. форума по нанотехнологиям: в 2 т., Москва, 3–5 дек. 2008 г. / РОСНАНО; редкол.: Ж.И. Алферов [и др.]. – Москва, 2008. – Т. 2. – С. 79–80.

32–А. Лабунов, В.А. Углеродные нанотрубки для МЭМС и НЭМС / В.А. Лабунов, Е.Л. Прудникова, Б.Г. Шулицкий, А.С. Басаев // Rusnanotech'09: материалы докл. науч.-технол. секций междунар. форума по нанотехнологиям, Москва, 6–8 окт. 2009 г. / РОСНАНО; редкол.: Ж.И. Алферов [и др.]. – Москва, 2009. – С. 143–145.

33–А. Shulitski, B.G. Selective growth of carbon nanotube arrays synthesized by injection CVD method / B.G. Shulitski, V.A. Labunov, E.L. Prudnikava, L.J. Balk, R. Heiderhoff // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures / World Scientific; ed.: V.E. Borisenko [et al.]. – Singapore, 2007. – P. 458–462.

34–А. Labunov, V. Synthesis of vertically aligned arrays of mixed single/multiwalled carbon nanotubes by CVD method with the volatile catalyst / V. Labunov, B. Shulitski, S. Filatov, A. Prudnikava, Y. Shaman // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures / World Scientific; ed.: V.E. Borisenko [et al.]. – Singapore, 2009. – P. 475–482.

35–А. Лабунув, В.А. Структурированные полевые эмиссионные катоды на основе ориентированных массивов углеродных нанотрубок / В.А. Лабунув, Б. Г. Шулицкий, Е.Л. Прудникова, А.Н. Новицкий, Г. Мюллер, А.С. Басаев, Н.С. Прияткин // Наноструктурные материалы. Получение, свойства, применение: сб. науч. ст. по материалам Первой междунар. науч. конф. «Наноструктурные материалы-2008: Беларусь–Россия–Украина», Минск, 22–25 апр. 2008 г. / НАН Беларуси, Науч.-практ. центр НАН Беларуси по материаловедению; редкол.: П.А. Витязь (отв. ред.) [и др.]. – Минск, 2009. – С. 231–251.

36–А. Лабунув, В.А. Морфология, состав и магнитные свойства массивов углеродных нанотрубок, синтезированных инъекционным CVD методом, в зависимости от концентрации летучего источника катализатора в реакционной смеси / В.А. Лабунув, В.Я. Агабеков, К. И. Янушкевич, А.С. Басаев, Е.Л. Прудникова, Б.Г. Шулицкий, Г.К. Жавнерко // Наноструктурные материалы. Получение, свойства, применение: сб. науч. ст. по материалам Первой междунар. науч. конф. «Наноструктурные материалы-2008: Беларусь–Россия–Украина», Минск, 22–25 апр. 2008 г. / НАН Беларуси, Науч.-практ. центр НАН Беларуси по материаловедению; редкол.: П.А. Витязь (отв. ред.) [и др.]. – Минск, 2009. – С. 252–277.

37–А. Богуш, В.А. СВЧ характеристики массивов магнитно-функционализированных углеродных нанотрубок / В.А. Богуш, В.А. Лабунув, М.О. Молодечкин, Е.Л. Прудникова, Б.Г. Шулицкий // Наноструктурные материалы. Получение, свойства, применение: сб. науч. ст. по материалам Первой междунар. науч. конф. «Наноструктурные материалы-2008: Беларусь–Россия–Украина», Минск, 22–25 апр. 2008 г. / НАН Беларуси, Науч.-практ. центр НАН Беларуси по материаловедению; редкол.: П.А. Витязь (отв. ред.) [и др.]. – Минск, 2009. – С. 278–300.

Патент

38–А. Способ инициирования локального взрыва углеродных нанотрубок, способ изготовления устройства для инициирования локального взрыва и устройство для инициирования локального взрыва : Евразийский пат., С01В

31/02 (2006.01), В82В 3/00 (2006.01) / А.С. Басаев, В.А. Лабунов, Е.Л. Прудникова, А.А. Резнёв, А.Н. Сауров, Ю.П. Шаман, Б.Г. Шулицкий ; заявитель Федеральное государственное учреждение «Научно-производственный комплекс «Технологический Центр» Московского государственного института электронной техники». – № 013197 ; заявл. 18.03.09 ; опубл. 26.02.10 // Официальный бюл. / Евразийское патентное ведомство. – 2010. – № 200900446. – С. 1–7.



Библиотека БГУИР

Фарміраванне ўпарадкаваных масіваў вугляродных нанатрубак, кампазітных нанаструктур на іх аснове інжэкцыйным хімічным парафазным асаджэннем і іх свойствы

Ключавыя словы: вугляродныя нанатрубки, графен, графіт, ферацэн, ксілол, хімічнае парафазнае асаджэнне, селектыўны рост, магнітныя свойствы

Мэта работы: выяўленне эксперыментальных і тэарэтычных заканамернасцей і механізмаў фарміравання масіваў вертыкальна арыентаваных вугляродных нанатрубак (ВНТ), структурыраваных масіваў ВНТ і кампазітных нанаструктур на аснове масіваў ВНТ метадам інжэкцыйнага хімічнага парафазнага асаджэння (ХПА), вызначэнне асаблівасцей іх марфалогіі, структуры, элементнага і фазавага саставу, магнітных, эмісійных і энергетычных свойстваў.

Атрыманыя вынікі і іх навізна: інжэкцыйным ХПА метадам пры выкарыстанні сумесі ферацэн/ксілол фарміруюцца масівы вертыкальна арыентаваных густа спакаваных мнагасценных ВНТ з уключэннямі наначасціц напаўняльніка $\text{Fe}_3\text{C}-\text{Fe}_3\text{C}_2-\text{FeC}_2-\alpha\text{-Fe}-\gamma\text{-Fe}$. Атрыманы ўраўненні, якія апісваюць эксперыментальна ўстаноўлены залежнасці вышыні масіва ВНТ, дыяметраў ВНТ і аспектнае дачыненне размераў жалезазмяшчальных часціц напаўняльніка ў іх ад канцэнтрацыі ферацэна n у ксілоле. Прысутнасць у масівах ВНТ нанаразмерных жалезазмяшчальных фаз забяспечвае абарачальнае змяненне іх удзельнай намагнічанасці. Павелічэнне канцэнтрацыі ферацэна ў ксілоле пры сінтэзе ВНТ прыводзіць да павелічэння іх удзельнай намагнічанасці, а апраменьванне патокамі электронаў ($E=4$ МэВ, $\Phi=10^{15}$ см⁻²) – да яе памяншэння. Вызначаны ўмовы селектыўнага росту масіваў ВНТ на Si/SiO_2 і SiO_2/Ti паверхнях і прапанованы механізм іх росту на гэтых паверхнях, які звязаны са змяненнем эфектыўнага каэфіцыента паверхневага нацяжэння кластэраў каталізатара. Атрыманы інжэкцыйным ХПА метадам адна- і шматузроўневыя кампазітныя нанаструктуры на аснове двух алатрапічных формаў вугляроду – масіваў вертыкальна арыентаваных ВНТ і планарных графітавых слаёў, размешчаных на паверхні масіваў; распрацаваны механізмы іх росту.

Ступень выкарыстання: абсталяванне для сінтэзу масіваў ВНТ і рэалізаваныя на ім тэхналагічныя працэсы ўжываюцца ў ФГУ НПК «Тэхналагічны Цэнтр» МІЭТ і Санкт-Пецярбургскім дзяржаўным электратэхнічным універсітэце «ЛЭТІ». Матэрыял дысертацыйнай работы выкарыстаны ў вучэбным працэсе БДУІР.

Вобласць выкарыстання: мікра- і нанаэлектроніка, МЭМС.

РЕЗЮМЕ

Прудникова Елена Леонидовна

Формирование упорядоченных массивов углеродных нанотрубок, композитных наноструктур на их основе химическим парофазным осаждением и их свойства

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, графен, графит, ферроцен, ксилол, химическое парофазное осаждение, селективный рост, магнитные свойства, композитные наноструктуры.

Цель работы: установление экспериментальных и теоретических закономерностей и механизмов формирования массивов вертикально ориентированных углеродных нанотрубок (УНТ), структурированных массивов УНТ и композитных структур на основе массивов УНТ методом инъекционного химического парофазного осаждения (ХПО), определение особенностей их морфологии, структуры, элементного и фазового состава, магнитных, эмиссионных и энергетических свойств.

Полученные результаты и их новизна: инъекционным ХПО методом с использованием смеси ферроцен/ксилол получены массивы вертикально ориентированных плотно упакованных многостенных УНТ с включениями наночастиц наполнителя $\text{Fe}_3\text{C}-\text{Fe}_5\text{C}_2-\text{FeC}_2-\alpha\text{-Fe}-\gamma\text{-Fe}$. Получены уравнения, описывающие экспериментально установленные зависимости высоты массива УНТ, диаметров УНТ и аспектное отношение размеров железосодержащих включений в них от концентрации ферроцена n в ксилоле. Наличие в массивах УНТ наноразмерных железосодержащих фаз обеспечивает обратимое изменение их удельной намагниченности. Увеличение концентрации ферроцена в ксилоле при синтезе УНТ приводит к увеличению их удельной намагниченности, а облучение потоками электронов ($E=4 \text{ МэВ}$, $\Phi=10^{15} \text{ см}^{-2}$) – к ее уменьшению. Определены условия селективного роста массивов УНТ на Si/SiO_2 и SiO_2/Ti поверхностях и предложен механизм их роста на этих поверхностях, связанный с изменением эффективного коэффициента поверхностного натяжения кластеров катализатора. Получены инъекционным ХПО методом одно- и многоуровневые композитные наноструктуры на основе двух аллотропных форм углерода – массивов вертикально ориентированных УНТ и планарных графитовых слоёв, расположенных на поверхности массивов, предложены механизмы их роста.

Степень использования: установка для синтеза массивов УНТ и реализуемые на ней технологические процессы внедрены в ФГУ НПК «Технологический Центр» МИЭТ и Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ». Материалы работы использованы в учебном процессе БГУИР.

Область применения: микро- и наноэлектроника, МЭМС.

SUMMARY

Prudnikava Alena Leanidauna

Formation of ordered carbon nanotube arrays, composite nanostructures based on them by the injection chemical vapor deposition and their properties

Key words: carbon nanotubes, graphene, graphite, ferrocene, xylene, chemical vapor deposition, selective growth, magnetic properties, composite nanostructures

Aim of the work: determination of experimental and theoretical regularities and mechanisms of formation of vertically aligned carbon nanotube (CNT) arrays, structured CNT arrays and composite nanostructures based on the CNT arrays obtained by the injection chemical vapor deposition (CVD) method; identification of their morphology and structure peculiarities, chemical and phase composition, magnetic, field-emission and energetic properties.

The results obtained and their novelty: arrays of vertically aligned tightly-packed multi-walled carbon nanotubes with inclusions of nanoparticles of Fe_3C - Fe_5C_2 - FeC_2 - α - Fe - γ - Fe were synthesized by the injection CVD method using ferrocene/xylene solution. Equations describing the experimental dependence of the CNT arrays height, diameters of CNTs and aspect ratio of iron-containing inclusions in them on the ferrocene concentration n in xylene were obtained. The presence of iron-containing phases in the CNT arrays provides the reversible change of their specific magnetization. The increase of ferrocene concentration in xylene during CNT synthesis leads to the increase of their specific magnetization and irradiation of the arrays with electron flow ($E=4$ MeV, $\Phi=10^{15}$ cm⁻²) – to the decrease of specific magnetization. The conditions of selective growth of CNT arrays on Si/SiO₂ and SiO₂/Ti surfaces were established, and its growth mechanism related to the change of the effective surface tension coefficient of the catalyst clusters was assumed. One- and multi-level composite nanostructures based on two allotropic forms of carbon – vertically aligned CNT arrays and planar graphite layers on top of the arrays – were obtained by the injection CVD method; their growth mechanisms were described.

Implementation of the results: equipment for CNT arrays synthesis and the technological processes realized on it are implemented in Federal State Establishment «Scientific Production Complex «Technological Center» of Moscow Institute of Electronic Technology» and Saint-Petersburg State Electrotechnical University «LETI». Some research results are being used in the training course of BSUIR.

Fields of application: micro- and nanoelectronics, MEMS

ПРУДНИКОВА ЕЛЕНА ЛЕОНИДОВНА

**ФОРМИРОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ МАССИВОВ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОТРУБОК, КОМПОЗИТНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ
ИНЖЕКЦИОННЫМ ХИМИЧЕСКИМ ПАРОФАЗНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ
И ИХ СВОЙСТВА**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (в электронике)

Подписано в печать 07.07.2011.
Гарнитура «Таймс».
Уч.-изд. л. 1,5.

Формат 60x84 1/16.
Отпечатано на ризографе.
Тираж 60 экз.

Бумага офсетная.
Усл. печ. л. 1,86.
Заказ 527.

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