

---

---

## ОПТИЧНА І КВАНТОВА ЕЛЕКТРОНІКА В КОМП'ЮТЕРНИХ ТА ІНТЕЛЕКТУАЛЬНИХ ТЕХНОЛОГІЯХ

---

---

УДК 621.315.592.2

В.И. ОСИНСКИЙ<sup>1</sup>, Н.Н. ЛЯХОВА<sup>1</sup>, И.В. МАСОЛ<sup>2</sup>, В.П. ГРУНЯНСКАЯ<sup>1</sup>,  
П.В. ДЕМИНСКИЙ<sup>1,3</sup>, Н.О. СУХОВИЙ<sup>1,3</sup>, В.В. СТОНИС<sup>1</sup>, М.С ОНАЧЕНКО<sup>1</sup>

### НАНОКАРБИДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ МОС-ЭПИТАКСИИ Ш-НИТРИДНЫХ СТРУКТУР

<sup>1</sup>Государственное предприятие «Научно-исследовательский институт микроприборов»  
НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины,  
04136, ул. Северо-Сырецкая, 3, г.Киев, Украина  
тел./факс +38(044)434-72-77, E-mail: [osinsky@imd.org.ua](mailto:osinsky@imd.org.ua)

<sup>2</sup>Компания «Росток»  
03067, бул. Лепсе, 4, Киев, Украина  
E-mail: [rostok@ak-rostok.kiev.ua](mailto:rostok@ak-rostok.kiev.ua)

<sup>3</sup>Национальный технический университет Украины  
«Киевский политехнический институт»,  
03056, ул. пр. Победы 37, г. Киев, Украина  
E-mail: [p.deminskiy@gmail.com](mailto:p.deminskiy@gmail.com)

**Аннотация.** Обсуждается возможность целенаправленного формирования оптоэлектронных приборов с использованием многообразия углеродных наноструктур. Впервые получена аномальная анизотропная электропроводность с полупроводниковым характером температурной зависимости поверхности накарбидизированного с-сапфира. Установлено активизирующее влияние температурной обработки поверхности с-сапфира в потоке аммиака ( $T=1050^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 20$  мин при давлении в реакторе порядка 20 – 50 мбар) для последующего образования в нанотекстурованном сапфире накарбидных структур в потоке триметил алюминия ( $T = 1000^{\circ}\text{C}$ , газ-носитель азот,  $t = 1$  мин).

**Abstract.** The possibility of optoelectronic devices forming with the variety of carbon nanostructures are described. An anomalous anisotropic conductivity of the semiconductor character of the temperature dependence of the nonocarbide c-sapphire was first time receive. The article views an active influence of the temperature of c-sapphire surface treatment in ammonia current ( $T=1050^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 20$  min in the reactor at a pressure of about 20-50 mbar) for further formation of nanocarbide structures in nanotexturize sapphire in TMA current ( $T = 1000^{\circ}\text{C}$ , gas carrier — nitrogen,  $t = 1$  min).

**Ключевые слова:** накарбид, эпитаксия, Ш-нитриды, фуллерены, графены, углеродные нанотрубки.

#### ВВЕДЕНИЕ

Начиная со статьи по углеродным нанотрубкам (УНТ) Iijima [1], изготовление наноструктур накарбидов привлекает всё большее внимание из-за возможности их использования как в мезоскопических (кластерных) исследованиях, так и в наноприборах опто- микроэлектроники [2].

Известно, что базовой технологией получения гетероструктур светодиодов, лазеров, транзисторов и фотоприемников на нитридах алюминия, галлия и индия является газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений этих элементов III группы и гидридов V группы Периодической системы Д.И.Менделеева. Мы исследовали наноструктуры, полученные в эпитаксиальных процессах при различных условиях синтеза и эпитаксиального роста нитрида алюминия. Атомарный углерод образуется в результате разложения триметилалюминия (галлия, индия):  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow \text{Al} + \text{C} + \text{H}_2 \uparrow$ . Термодинамические и физико-химические условия в эпитаксиальном реакторе являются наиболее благоприятными для образования всех известных молекулярных наноструктур углерода – графенов, фуллеренов, углеродных нанотрубок. Атомы углерода формируют кластеры легче, чем какой-либо элемент Периодической системы, что подтверждается, например, повсеместным образованием сажи. Его атомы способны образовывать сложные пространственные и энергетические структурные комбинации, что является фундаментом всей органической химии и основой жизни на Земле. Однако кроме физико-химических и астрономических аспектов углеродные кластеры также представляют широкие возможности формирования информационных приборных наноструктур. При наличии в реакторе триметил-алюминия возможно появление углеродных нанообразований, которые относятся к категории кластеров с сильной атомной связью.

Наиболее простой формой является двумерный монослой шестигранников графена. При количестве шестигранников 8-10 плоский монослой начинает закручиваться, создавая сферообразные поверхности, образующие фуллерены и нанотрубки.

Квантовомеханические расчеты для нейтральных кластеров углерода предсказывают, что форма кластеров должна быть в виде цепочки (вплоть до десяти атомов), а затем превращаться в кольцевую форму. Это можно представить на основании того, что кластер, образованный за счет ковалентных связей будет стремиться к сокращению свободных связей. Поэтому форма кластера будет определяться оптимизацией между увеличением числа связей атомов углерода в кластере (хотя каждая последующая связь слабее, чем предыдущая) и возникновением свободных связей. Образование из атомов углерода кольца приводит к исчезновению свободных углеродных связей, но зато создает дополнительные напряжения в кластере.

Даже атомарный углерод демонстрирует необычайно сложное поведение, которое выражается в образовании ряда весьма различных по свойствам структур. До недавнего времени были известны три его аллотропные формы: алмаз, графит и карбин. Примерно 15 лет назад были открыты такие структуры, как фуллерены — класс аллотропных форм углерода, представляющий собой выпуклые замкнутые многогранники и обаянный своим названием американскому архитектору Ричарду Фуллеру, чьи конструкции строились по этому принципу. Фуллерен  $\text{C}_{60}$  по форме напоминает футбольный мяч.

Нанокарбиды [2, 3, 4] отождествляются как перспективный комплекс материалов для нового поколения информационных технологий. Диапазон потенциального применения нанокарбидов очень широкий: от защитных очков и индикаторов в биологических системах вплоть до спутниковых и наземных оптических систем связи, "кубитов" в квантовых компьютерах и для наноразмерного зондирования. Полученные и ожидаемые результаты во многом зависят от взаимопроникновения материаловедения электроники, кибернетики и квантовой физики. При этом, программируемость может коррелироваться количеством структур графенов, фуллеренов в пределах монослоя. Кроме того, помещение двух слоев графена между двумя электрооптическими затворами позволяет управлять шириной запрещенной зоны путем изменения величины приложенного напряжения [5]. Для квантовых вычислений используется атом азота в фуллерене [6]. Фуллереновые диполи с инсталлированными тербием, гадолинием или диспрозием могут использоваться как новые носители информации на жестких дисках с высокой плотностью записи, превышающей на пять порядков плотность записи на стандартной магнитной дискете ( $10^7$  бит/см<sup>2</sup>) и на четыре порядка – записи на оптическом диске ( $10^8$  бит/см<sup>2</sup>) [7].

В нашей работе рассматривается нанотехнологическая активность карбидных соединений и прекурсоров по отношению к структурному многообразию углеродных систем атомов при МОС-гидридной эпитаксии с применением триметила алюминия (рис. 1), анализируются условия образования нанокарбидов на наноструктурированной поверхности сапфировых подложек, а также обсуждается потенциал формирования оптоэлектронных структур с использованием многообразия углеродных систем атомов.

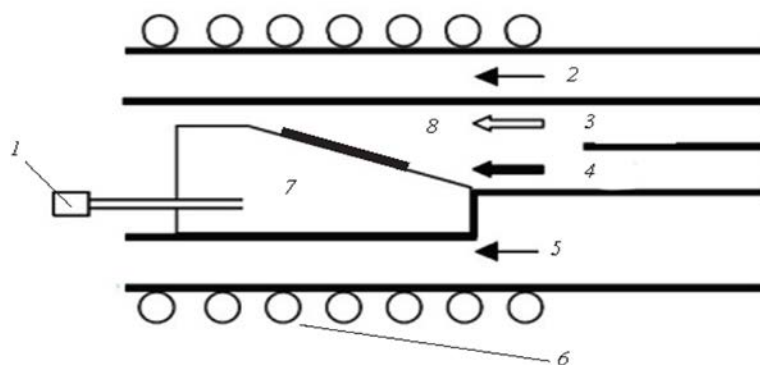


Рис. 1. Схематическое изображение горизонтального MOCVD-реактора, 1-термопара, 2,5-обходной поток азота, 3-поток аммиака, 4-поток триметилалюминия, 6 – индукционный нагрев, 7- подложкодержатель, 8-подложка

### НАНОКАРБИДНЫЕ СТРУКТУРЫ, ОБРАЗОВАННЫЕ В МОС-ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ

**Графен.** Вплоть до 2004 г. были известны трехмерные (3D, алмаз, графит), одномерные (1D, нанотрубки) и нульмерные (0D, фуллерены) аллотропные формы углерода. Однако двухмерные формы долго не удавалось получить экспериментальным путем, хотя теоретически двумерный графен (или 2D-графит) изучался на протяжении 60 лет и широко использовался для описания свойств различных основанных на углероде материалов. Он является строительным материалом для углеродных структур всех других размерностей (рис. 2) и основой для расчетов свойств графита, фуллеренов и нанотрубок.

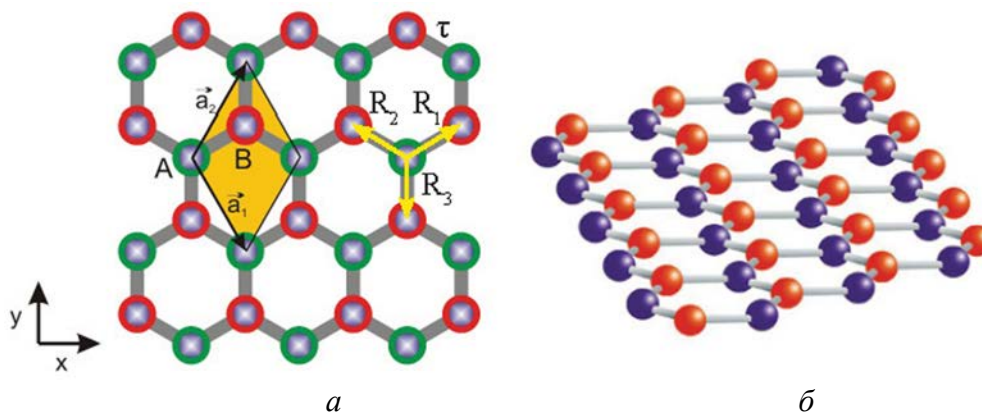


Рис. 2. Структура графена: *a* – атомная структура графена состоящая из гексагонов с расстоянием между атомами  $AB=1,42\text{E}$  и параметрами подрешеток  $a_1 a_2 = 2,46\text{E}$ ; *b* – кристаллографическая структура графена состоит из двух эквивалентных подрешеток А (красные) и В (фиолетовые) атомов, которые образуют двумерную плоскость с двумя энергетическими зонами левого и правого спинов (хиральностью)

Представленные на рис. 2 нанокарбидные структуры получают во многих технологических процессах, особенно при высоких температурах. В наших экспериментах они были реализованы при некоторых режимах получения эпитаксиальных структур нитридов алюминия-галлия в процессах эпитаксии из металлоорганических соединений. Многочисленные попытки получить в чистом виде двумерные атомные кристаллы заканчивались неудачей. Имелось теоретическое обоснование, что двумерные кристаллы углерода не могут существовать. Однако несколько лет тому исследования углеродных монослоев показали, что их электронная структура быстро развивается с увеличением количества слоев, приближаясь к свойствам 3D-графита уже при 10 слоях. Более того, только графен, а именно его двойной слой, имеет простой электронный спектр — оба слоя являются бесщелевыми полупроводниками с одним типом электронов и одним типом дырок. Для трех и более слоев спектр значительно усложняется — появляется несколько типов носителей заряда, и зона проводимости значительно перекрывается с валентной зоной. Это позволяет считать однослойный, двух и 3-9-слойный графен различными типами 2D кристаллов. Более многослойные структуры должны рассматриваться как тонкие пленки графита.

Удивительные свойства графена являются следствием уникальной природы его носителей заряда – они ведут себя подобно релятивистским частицам. Хотя ничего особо релятивистского при движении непосредственно электронов в окрестностях атомов углерода нет, их взаимодействие с сотовидной решеткой приводит к образованию квазичастиц, которые при низких значениях энергии  $E$  точно описываются (2+1)-мерным (две пространственные координаты и время) уравнением Дирака с эффективной скоростью света (скорость Ферми)  $v_F=10^6$  м/с

Тот факт, что носители заряда в графене описываются уравнением Дирака, а не Шредингера, следует из его кристаллической структуры. Она состоит из двух эквивалентных подрешеток А и В, то есть на одну элементарную ячейку приходится два атома (рис. 3). Это приводит к образованию двух энергетических зон и двух «конических» точек К и К' на зону Бриллюэна, в которых касаются зоны и проводимости (рис. 3). Как результат, квазичастицы в графене демонстрируют линейный закон зависимости энергии от волнового вектора  $k$ , т.е. имеет место закон дисперсии, как если бы они были безмассовыми релятивистскими частицами для которых роль скорости света играет скорость Ферми.

Важную роль в прохождении электронов через потенциальный барьер (туннельный эффект) играет хиральная природа электронных состояний в однослойном и двухслойном графене. На основе хиральности графена предложены «углеродные транзисторы».

Туннелирование в графене основано на весьма общих законах квантовой механики, в частности соотношении неопределенностей Гейзенберга. Классическая частица не может преодолеть область, в которой ее потенциальная энергия выше, чем ее полная энергия. Однако из соотношения неопределенности Гейзенберга следует, что чем меньше рассматриваемый отрезок времени, тем больше неопределенность в энергии, и проникновение через классически неопределенную область для квантовой частицы становится возможным. Это явление широко используется в современной электронике, например в гигантском магниторезистивном эффекте и спиновых клапанах.

Для информационных устройств наиболее подходят химические методы получения графена, которые отличаются большим процентом выхода материала, но малыми размерами пленок ~ 10-100 нм (с использованием интеркалянтов и растворителей). К последней группе относятся эпитаксиальные методы – метод плазменного осаждения из паровой фазы (PECVD) [1], рост графена на подложке Ir, эпитаксиальный рост графена на поверхности карбида кремния [3, 4], монослойный графен на медной подложке.

Как показали последние исследования специалистов Технологического Университета Джорджии, графен позволяет проводить в тысячу раз больший ток, нежели медные проводники, и при этом выделяя в десять раз меньше энергии в виде тепла. Это делает возможным использование графена в качестве материала для создания проводящих соединений толщиной менее 22 нанометров. Причем при столь высоких нагрузках графеновые проводники нагреваются гораздо меньше своих медных аналогов — благодаря более высокой теплопроводности выделяемая тепловая энергия снижена сразу на порядок. Интересно, что теплопроводность графена может варьироваться в пределах от 1000 до 5000 Вт/(метр×Кельвин). одновременно с этим графеновые проводники в меньшей степени подвержены электромиграции.

Обычно графеновые элементы нарезаются в виде нанолент. Интересно, что наличие запрещенной зоны наноленты сильно зависит от расположения граничных атомов, и в общем случае все наноленты с расположением атомов на краю зигзагом не имеют запрещенной зоны, тогда как наноленты с креслообразными краями являются диэлектриками. Для наноприборных применений важным является свойство изменять ширину запрещенной зоны, просто изменяя величину приложенного напряжения [8].

Образцы графена принято характеризовать отношением площади поверхности к массе, термической и электрической проводимостью. Идеальный однослойный графен должен иметь поверхность 2600 м<sup>2</sup>/г в то время как у реально получаемых образцов по данным электронной микроскопии считааемых однослойными, она составляет от 1000 до 1800 м<sup>2</sup>/г. Теплопроводность монослоя составляет 4000 Вт/(метр×Кельвин), что на порядок выше чем у графеносодержащих композитов.

Графен наиболее востребован в создании электродов и композитных материалов. Сейчас, например, для защиты от электростатического пробоя светодиодов и других элементов на III-нитридах применяются специальные методы, например, дополнительные слои. Введение в их состав графена многократно увеличило бы проводимость, что позволило бы избавиться от опасности возникновения статических зарядов.

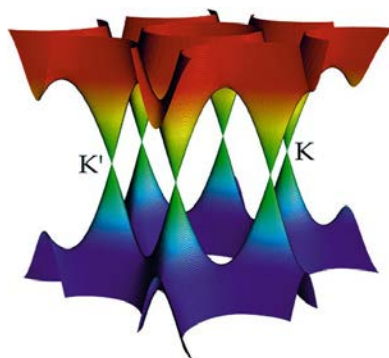


Рис. 3. Зонна структура графена. Зона проводимости касается валентной зоны в точках К и К'

**Фуллерен**, открытый в 1985 году [9], представляет собой сферообразную структуру, в узлах которой расположены атомы углерода, которые относятся к категории кластеров с сильной атомной связью. Известно, что устойчивые многоатомные кластеры углерода содержат всегда определенное число атомов  $n = 32, 44, 50, 58, 60, 70, 72, 78, 80, 82, 84...$  Существуют различные формы фуллерена, отличающиеся количеством образующих их атомов углерода:  $C_{20}, C_{60}, C_{70}, C_{84}$ , (рис. 4). При этом  $C_{60}$  является наиболее распространённым видом фуллерена, который является наиболее химически устойчивым, что определяется отсутствием свободных связей. В структуре фуллерена  $C_{60}$  осуществляется внедрение пентагонов в гексагональные графитовые плоскости, допускающие  $sp^2$ -гибридизацию. В результате образуется структура с полостью без свободных связей, стабилизированная  $p$ -связями. Уникальность структуры  $C_{60}$  состоит в том, что пяти- и шестиатомные кольцевые структуры, где все атомы эквивалентны и напряжения отсутствуют, образуют более крупную структуру, для которой все пентагоны могут быть изолированы.

Симметричное замкнутое строение фуллеренов может создать впечатление об их низкой реакционной способности. Однако это не так. Фуллерены вступают в реакции, например, с металлами и с фтором, а также образуют множество производных соединений, классифицируемых по типу реакции. Это эндоэдральные фуллерены, у которых атом или несколько атомов металла входят во внутреннюю полость фуллерена; экзоэдральные фуллерены, в которых функциональные группы присоединены с внешней стороны фуллеренового каркаса; фуллерены замещения, когда один или несколько атомов углерода фуллерена замещены на какой-либо металл.

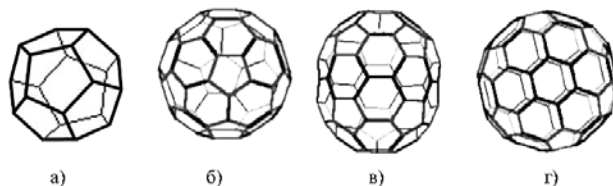


Рис. 4. Образование изомеров фуллеренов  $C_{20}, C_{60}, C_{70}, C_{84}$

Молекула  $C_{60}$  представляет собой полый шар, поверхность которого составлена из 12 пятиугольных и 20 шестиугольных симметрично расположенных граней. Диаметр молекулы  $C_{60}$  равен 0,7024 нм; сферическая электронная оболочка имеет толщину  $\sim 0,4232$  нм; внутренняя свободная полость имеет радиус 0,1058 нм. В этой полости могут размещаться атомы участвующих в реакциях элементов: C, N, O, Si, He, Al и других металлов (рис. 5). Сами молекулы  $C_{60}$  могут образовывать гранецентрированную кубическую кристаллическую решетку с периодом идентичности (параметром решетки) примерно 1 нм.

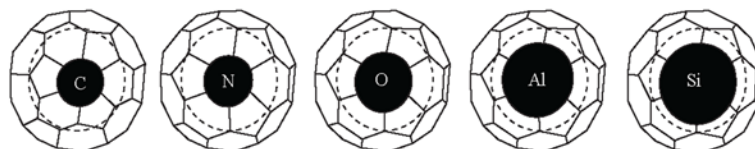


Рис. 5. Возможное расположение атомов в полостях эндоэдральных молекул фуллерена  $C_{60}$  в процессе формирования нитрида алюминия при эпитаксии из металлоорганических соединений

Естественно, что вхождение атома металла в полость фуллерена должно менять его электронные свойства, в частности энергию сродства к электрону. Также важно выяснить расположение атома

металла или нескольких атомов внутри полости фуллерена. Квантовомеханические расчеты эндодральных металлофуллеренов с элементами Sc, Y и лантанидами показали, что атом металла смещен от центра внутренней полости фуллерена и, кроме того, происходит перенос электрона с атома металла на углеродный каркас, в результате чего атом металла становится двух- или трехзарядным. При этом энергия ионизации эндодрального фуллерена становится заметно меньше, а сродство к электрону, несмотря на отрицательный заряд на углеродном каркасе, больше, чем у полного аналога фуллерена. Действительно, эксперименты на эндодральных фуллеренах свидетельствуют о том, что они легче отдают и принимают электрон, чем простые фуллерены. Экспериментальные данные по энергии сродства к электрону для фуллеренов показали, что значения  $E_A$  находятся в интервале 3,2-3,3 эВ и в среднем превышают соответствующие значения для полых фуллеренов. В то же время можно сделать вывод о том, что увеличение размера эндодрального фуллерена не влияет на энергию  $E_A$ . На основании этого можно предположить, что для эндодральных фуллеренов электроакцепторные свойства определяются зарядом на атоме металла. Оболочка фуллерена  $C_{60}$  состоит из 5-и и 6-и членных колец атомов углерода, образующих фигуру типа «футбольного мяча» из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников. Диаметр сферы фуллерена равен 0,7024 нм. В центре сферы  $C_{60}$  имеется свободная от электронов полость диаметром  $\sim 0,2116$  нм. В этой «полости» могут размещаться атомы других элементов, в частности, металла алюминия, диаметр иона которого равен 0,114 нм, т.е. почти в два раза меньше диаметра «полости» фуллерена  $C_{60}$ . Ширина запрещенной зоны кристаллической гранцентрированной кубической структуры из фуллеренов  $C_{60}$  составляет 2,2—2,3 эВ, а легированный алюминием кристалл фуллерена (фуллерит) является проводником. При легировании  $C_{60}$  атомы алюминия ионизируются до  $Al^+$ , а их электроны связываются с молекулой  $C_{60}$ , которая становится отрицательным ионом  $C_{60}^-$ . При этом молекулы  $C_{60}$  получают по три лишних электрона, способных передвигаться по кристаллу, обеспечивая электронную проводимость. При этом каждая молекула фуллерита сохраняет декогерентность («индивидуальность») достаточно длительное время, что существенно для выполнения квантовых вычислений в квантовых компьютерах и обеспечивает их функционирование при комнатных температурах.

Возможно взаимодействие фуллерена  $C_{60}$  с кремнием, золотом и ванадием. Фуллерен  $C_{60}$  может взаимодействовать с Si кластерами из 5 и менее атомов, способных сливаться и формировать поверхностный слой. Взаимодействие поверхности фуллеренов  $C_{60}$  с Au также обеспечивает формирование металлических кластеров на поверхности и самоорганизованную группировку фуллеренов вокруг кластеров золота. Поведение V, отличается от Si и Au. Атомы V быстро диффундируют в слой фуллерена, в то время как Si и Au взаимодействуют с  $C_{60}$  преимущественно по поверхности [10]. Фуллерены могут использоваться в структурах гибридных солнечных элементов и светодиодов на III-нитридах. Нами предложена структура с процессом внедрения фуллеренов  $C_{60}$  в нанопоры темплетных структур GaN (рис. 6) на подложках кремния, покрытых окислом 111-группы [11].

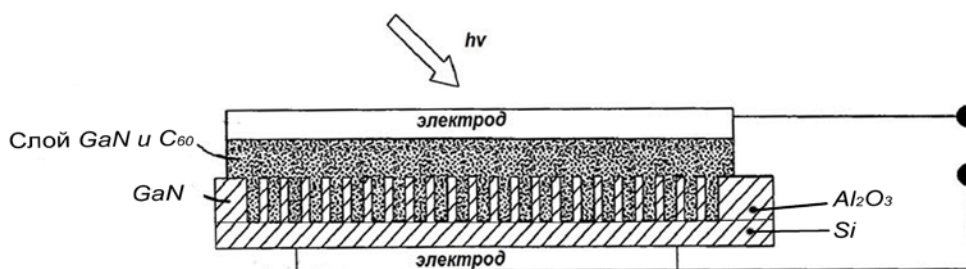


Рис.6. Структура с заполнением нанопористого  $Al_2O_3$  слоя эпитаксиальным GaN при совместном осаждении с фуллереном  $C_{60}$

**Углеродные нанотрубки (УНТ)** являются наиболее широко используемой нанокарбидной формой организации атомов углерода практически без структурных дефектов. Это обуславливает их высокую механическую прочность (самый большой модуль Юнга из всех известных материалов,  $Y \sim 1,2$  ТП, чрезвычайную механическую стойкость: сжатие, растяжение, кручение и изгиб - без нарушений связей C-C), и рекордные, по сравнению с другими материалами электропроводность и теплопроводность (табл. 1). Их электропроводность в тысячу раз выше электропроводности меди, а бездефектность позволяет пропускать токи до  $10^9$  А/см<sup>2</sup>, что на 6-7 порядков превышает допустимые плотности токов в гетеролазерных, светодиодных и транзисторных структурах. Электронные свойства

углеродных нанотрубок определяются их геометрической структурой, диаметром и направлением вектора хиральности. В зависимости от этих параметров они обладают металлическими или полупроводниковыми свойствами. Удельное сопротивление углеродных нанотрубок, получаемых в наших процессах МОС–эпитаксии может изменяться в широких пределах  $10^{-5}$  Ом·см —  $10^{-2}$  Ом·см. По нашим оценкам энергетический зазор в полученных нанокарбидных структурах составляет 0,1—0,2 эВ.

При синтезе УНТ идеальным выбором для создания шаблонов, является нанопористая пленка анодного окисла алюминия, имеющая прямые и параллельные каналы, очень равномерное распределение цилиндрических пор, расположенных гексагональным массивом, и перестраиваемую длину пор, диаметров и промежутками между ними (рис. 7). В нано порах  $Al_2O_3$  можно создавать Y-образные нанотрубки, которые могут служить стабилизаторами тока, если на одну из ветвей подавать управляющее напряжение.

Углеродные нанотрубки перспективны в качестве контактов гетеролазеров, светодиодов, транзисторов. Сочетание больших плотностей токов и высокой теплопроводности позволяет создавать матрицы светодиодов и лазеров высокой степени интеграции. Углеродные нанотрубки применяются в кантилеверах атомно-силовых микроскопов и нанотехнологических манипуляторов, на их основе разрабатываются транзисторные и сенсорные элементы [11].

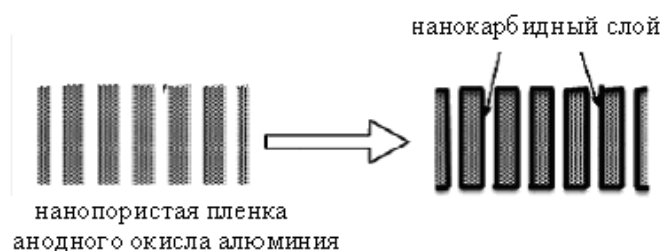


Рис.7. Схема формирования УНТ с применением нанопористой пленки анодного окисла алюминия

Таблица 1.

**Сравнение свойств нанокарбидных структур и популярных конструкционных материалов информационных нанотехнологий**

Нанокарбид, материал	Плотность, мг·м <sup>-3</sup>	Электро-сопротивление, Ом·см	Кэф. термич. расширения, (10 <sup>-6</sup> ·К <sup>-1</sup> )	Тепло-проводность, Вт·м <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	Плотность тока предельная, А·см <sup>-2</sup>
Алмаз	3,5	--	2,3	1300-1800	
Карбид кремния (SiC)	3,2	--	3-5	80-490	
Оксид алюминия (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	3,9	--	6,7	20	
Нитрид алюминия (AlN)	3,28	--	3,9	200	
Бериллий (Be)	1,85	10 <sup>-2</sup>	12	194	
Нанокарбидные трубки	2	10 <sup>-5</sup>	-1	6600	10 <sup>9</sup>
Нанокарбидные провода	2,2	10 <sup>-4</sup>	-1,2	800	10 <sup>6</sup>
Алюминий	2,7	10 <sup>-1</sup>	23	235	10 <sup>5</sup>
Золото	19,3	10 <sup>-3</sup>	14	316	
Серебро	10,5	10 <sup>-2</sup>	19	431	
Медь	9	10 <sup>-2</sup>	16,7	400	10 <sup>6</sup>

**Нанокарбид алюминия.** Образование гексагональных микроструктур карбида алюминия  $Al_4C_3$  наблюдается при быстром охлаждении (рис.8, а), при медленном охлаждении (от 780° С до комнатной температуры со скоростью ~3° С/час) обнаруживается образование наноструктур  $Al_4C_3$  (состав проверялся и подтверждался применением метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (Energy dispersive X-ray spectroscopy и ХПЭЭ-спектроскопии (спектроскопия характеристических потерь энергии электронами, Electron energy loss spectroscopy, рис. 8, а, б, в, г, д).

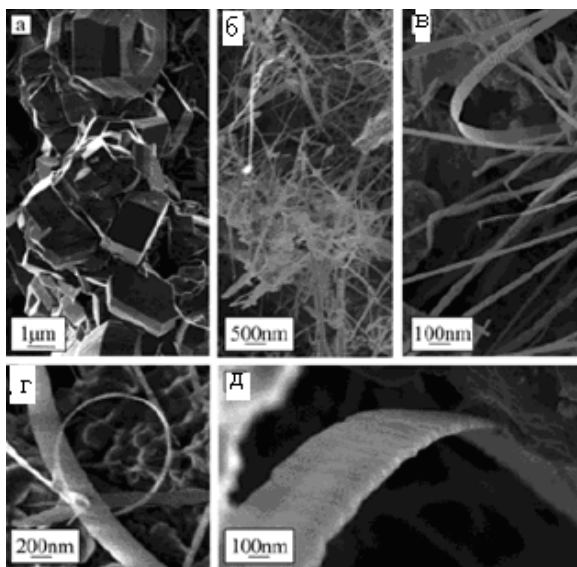


Рис.8. РЭМ - изображение  $Al_4C_3$  структур: (а) гексагональные  $Al_4C_3$  микроструктуры; (б) гексагональные  $Al_4C_3$  наноструктуры; (в)  $Al_4C_3$  нанопроволоки и наноленты; (г)  $Al_4C_3$  кольцеобразные наноленты; (д)  $Al_4C_3$  мостообразные наноленты

Нанопроволоки карбида алюминия образуются также при синтезе углеродных нанотрубок и порошка алюминия. Однако, такой метод имеет свои особенности: качество конечного продукта зависит от свойств исходного порошка, а неоднородность смесей и распределение частиц по размерам влияет на спекаемость и, следовательно, на конечные свойства. Термодинамические же и физико-химические условия в эпитаксиальном реакторе являются наиболее благоприятными.

В работе [12] сообщалось об использовании буферного (MOCVD) слоя на основе нанокарбида алюминия ( $Al_4C_3$ ) для выращивания неполярных плёнок  $m$ - GaN на подложках  $m$ -сапфира. Успешное решение проблемы аранжировки кристаллических решеток в неполярных плоскостях обеспечивает улучшение характеристик оптических и электронных приборов на III-нитридах из-за отсутствия внутренних электрических полей. Ориентация буферного нанослоя  $Al_4C_3$  не определяется экспериментально из-за его небольшой толщины (70 nm). Тем не менее, гексагональный нанослой карбида алюминия имеет такое же расположение решетки, как у слоя GaN (рентгеновская полюс-фигура слоя GaN ясно показывает  $m$ -плоскостную ориентацию поверхности кристалла, рис.9). Качество кристаллической решётки при этом достаточно хорошее, однако, наблюдалась анизотропия кристалличности. С применением оптимизированных темплетных буферных слоёв анодного окисла алюминия [13] удалось устранить такое ухудшение качества кристаллической структуры за счёт уменьшения внесённых дислокаций типа “stacking fault”.

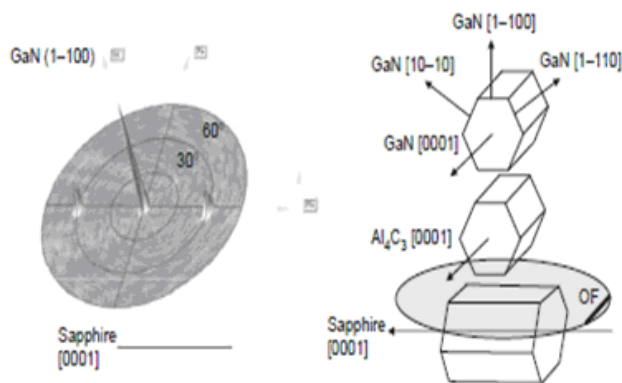


Рис.9. Рентгеновская полюс-фигура слоя GaN



### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НАНОКАРБИДНЫХ СТРУКТУР

В наших экспериментах в отличие от выше рассмотренных вариантов нанокарбиды формировались в нанотекстурированной подложке сапфира. Подложка с-сапфира обрабатывалась в потоке аммиака (горизонтальный реактор, установка EPIQUIP) при температуре 1050° С в течении 20 минут при давлении в реакторе 20 мбар. После прекращения подачи аммиака в реактор поступал триметил алюминия (газ-носитель азот) в течении 1 мин при температуре 1000°С. В диапазоне температур  $T = 250 - 1000^{\circ}\text{C}$  пиролиз ТМА, приводит к нанокарбидизации сапфира и к образованию нанопроволок  $\text{Al}_4\text{C}_3$  и (или) другого возможного набора структур нанокарбидов[14] в нанопорах нанотекстурированного сапфира, о чём свидетельствует появление электропроводности с полупроводниковым характером температурной зависимости и анизотропии электросопротивления поверхностной пленки, рис. 10, 11.

В качестве экспериментальной установки для измерения температурных зависимостей сопротивлений полученной нами пленки нанокарбидизированного сапфира использовалась измерительная камера тепла-холода МИНИ САБЗЕРО МС-71 ТАБАЙ (Япония).

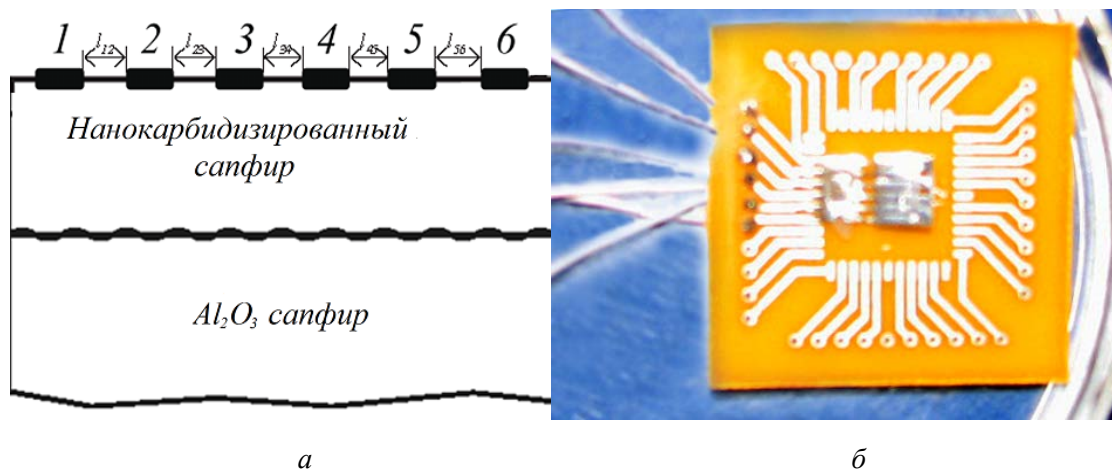


Рис. 10. Структура нанокарбидизированного сапфира: а – схема структуры нанокарбидизированного сапфира, 1-6 система контактов); б – фото контактной системы

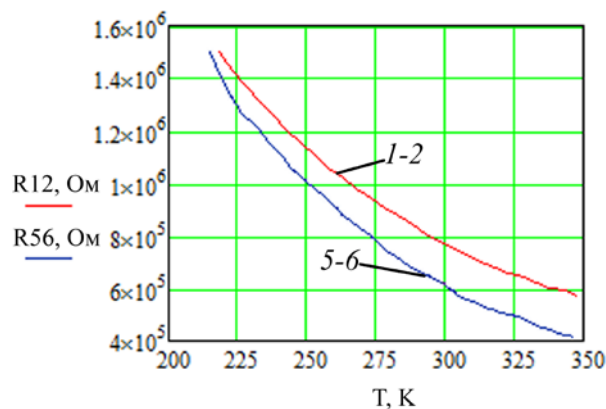


Рис. 11. Температурная зависимость сопротивления нанокарбидизированного сапфира фрагментов 1-2 ( $R_{12}$ , красный); фрагментов 5-6 ( $R_{56}$ , синий)

В процессе МОС-гидридной эпитаксии при наличии нанотекстурированных структур изменяются технологические параметры, такие как давление насыщенного пара, капиллярное давление, предельная растворимость, поверхностная энергия, на которые существенное влияние оказывают размеры пор, их геометрия, величины зерен и кристаллитов. В частности, удельное сопротивление наноструктур [15]

$$\rho(h) = 0,5\rho_0l [\ln(1/l)+1,5],$$

где  $\rho_0$  – удельное сопротивление крупнокристаллического материала – толстой пленки,  $l$  – длина свободного пробега носителей зарядов (электронов и дырок),  $h$  – характерный наноразмер структуры, например, толщина пленки.

Полученный нанокарбидизированный сапфир, возможно, представляет собой совокупность т.н. консолидированных материалов, в которых наноструктурные образования – графены, фуллерены, нанотрубки, графитовые слои находятся не в изолированном или слабосоединенном состоянии, а образуют компакты, пленки и сплошные наноструктурированные покрытия (рис. 12), в которых наблюдаются следующие эффекты:

- с уменьшением характерных наноразмеров возрастает доля поверхностного раздела, которая составляет  $6b/L$ , где  $2b$  – ширина границы, обычно принимаемая равной 1 нм,  $L$  – верхний предел характерного размера графена, фуллерена и т.д. Для размеров 10,  $10^2$ ,  $10^3$  нм, доля поверхностей составляет соответственно 30%, 3% и 0,3%.

- размерные эффекты могут иметь квантовый характер, когда зона минимизации свободных носителей соизмерима с длиной волны де Бройля  $\lambda_B = h\sqrt{2m \cdot E}$ ,  $m$  и  $E$  – эффективная масса и энергия электронов, для полупроводников  $\lambda_B \geq 100$  нм.

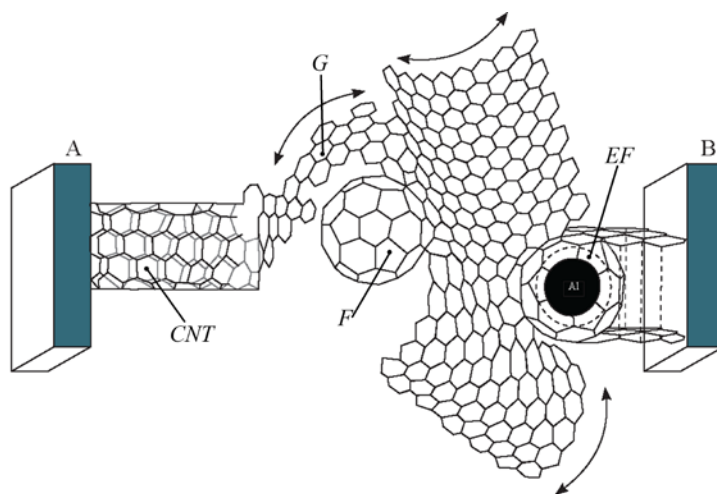


Рис. 12. Неподверженные сепарации карбидные (углеродные) консолидированные наноструктуры, образованные в потоке триметила алюминия на поверхности с-сапфира, нанотекстурированного в реакторе МОС-гидридной эпитаксии; А, В –элементы системы контактов 1-6, рис. 10. G — графены, CNT — углеродные нанотрубки, F — фуллерены, EF — эндодральные фуллерены

## ВЫВОДЫ

В настоящей работе рассмотрена возможность формирования элементов оптоэлектроники с использованием многообразия углеродных наноструктур. Впервые получена аномальная анизотропная электропроводность с полупроводниковым характером температурной зависимости поверхности нанокарбидизированного с-сапфира. Установлено активирующее влияние температурной обработки поверхности с-сапфира в потоке аммиака ( $T=1050^\circ\text{C}$ ,  $t = 20$  мин при давлении в реакторе порядка 20 – 50 мбар) для последующего образования в нанотекстурированном сапфире нанокарбидных структур в потоке триметил алюминия ( $T = 1000^\circ\text{C}$ , газ-носитель азот,  $t = 1$  мин).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature 1991;p354:56–8.
2. И.В. Масол, В.И. Осинский, О.Т. Сергеев. Информационные нанотехнологии: К. – Макрос. – 2011. – 560 стр.
3. C.N. He, N.Q. Zhao, C.S. Shi, S.Z. Song Fabrication of aluminum carbide nanowires by a nano-template reaction Journal of Molecular Structure: THEOCHEM Volumes 720–721, 28 April 2005, Pages 15–516.
4. Hai-Feng Zhang,†,‡ Alice C. Dohnalkova,‡ Chong-Min Wang,‡ James S. Young,‡ Lithium-Assisted Self-Assembly of NANO LETTERS 2002 Lithium-Assisted Self-Assembly of Vol. 2, No. 2 105-108
5. Yuanbo zhang, Tsung-Ta Tang “Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene”

- Nature 459, 820-823 (11 June 2009)
6. Morley G.W., Tol J., Ardavan A., Porfyrakis K., Zhang J., Briggs G.A.D. Efficient dynamic nuclear polarization at high magnetic fields // Phys. Rev. Lett. –2007. –Vol.98. –№220501.
  7. Osinsky V.I., Dyachenko O. Crystall lattice engineering the novel substrates for III-nitride-oxide heterostructures. Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics, Vol. 13, N2, 2010, p. 142
  8. Brey L. and Fertig H. A. Electronic states of graphene nanoribbons studied with the Dirac equation Phys. Rev. B 73, 235411 (2006)
  9. Фуллерены / Борщевский А. Я., Иоффе И. Н., Сидоров Л. Н., Троянов С. И., Юровская М. А. — Нанометр, июнь 2007. – с.87-92.
  10. Harmonie Sahalov; Hui Liu; Petra Reinke. Metal and Semiconductor Contacts (Si, V, Au) to Organic Molecules: The Fullerene Model System / Electronic Materials Conference, University of California-Santa Barbara June 24, 2011
  11. Osinsky V.I., Masol I.V., Lyahova N.N, Deminskyi P.V., Carbides A3B5 compounds — new class materials for opto- and nanoelectronics, Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics, Vol. 15, N1, 2012, p. 55-60
  12. Hitoshi Sasaki \_, Haruo Sunakawa, Norihiko Sumi, Kazutomi Yamamoto, Akira Usui / Fabrication of free standing m-plane GaN wafer by using the HVPE technique on aluminum carbide buffer layer on an m-plane sapphire substrate. H. Sasaki et al./Journal of Crystal Growth 311(2009) 2910–2913
  13. Ляхова Н.О моделювання впливу температурних розмірів на дислокаційність наноструктур при селективній епітаксії III-нітридів *Електроніка і зв'язь* №3, 2011 г., с. 14-18.
  14. Rjabkov J.I., Grass V.E., Sitnikov P.A. The aluminum single oxycarbide synthesis // Solid state chemistry and functional materials: All Russian scientific conference abstract. – Yekaterinburg, 2000. – p. 111
  15. Андриевский Р.А., Хачаян А.В. Влияние размерных эффектов и поверхностей раздела на физико-химические свойства консолидированных наноматериалов / [под. ред. Э. Родунера], *Размерные эффекты в наноматериалах*. – Техносфера, М.: 2010. – с. 332-350.

Надійшла до редакції 19.06.2012р.

**ОСИНСКИЙ В.И.**– д.т.н., профессор, директор Центра оптоэлектронных технологий (ЦОТ) НИИ Микроприборов НАН Украины, Киев, Украина.

**ЛЯХОВА Н.Н.**– старший научный сотрудник НИИ Микроприборов НАН Украины, Киев, Украина.

**МАСОЛ И.В.** – директор компании «Росток», Киев, Украина.

**ГРУНЯНСКАЯ В.П.** – ведущий инженер НИИ Микроприборов НАН Украины, Киев, Украина.

**ДЕМИНСКИЙ П.В.**– младший научный сотрудник НИИ микроприборов НАНУ, аспирант факультета электроники, Национальный технический университет Украины «Киевский Политехнический Институт», Киев, Украина.

**СУХОВИЙ Н.О.** – аспирант факультета электроники, Национальный технический университет Украины «Киевский Политехнический Институт», Киев, Украина

**ГЛОТОВ В.И.** – ведущий инженер НИИ Микроприборов НАН Украины, Киев, Украина.

**СТОНИС В.В.** – младший научный сотрудник НИИ Микроприборов НАН Украины, Киев, Украина.