

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 537.525

СИНТЕЗ ГЕРМАНИЕВЫХ НАНОТРУБОК
В ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ПЛАЗМЕ

© 2020 г. Б. А. Тимеркаев^{а,*}, А. А. Калеева^а,
Д. Б. Тимеркаева^а, А. И. Сайфутдинов^а

^аКазанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ, Казань, Россия

*e-mail: btimerkaev@gmail.com

Поступила в редакцию 18.04.2019 г.

После доработки 18.04.2019 г.

Принята к публикации 14.05.2019 г.

Изложена оригинальная методика синтеза германиевых наноструктур в электродуговой аргоновой плазме. Путем подбора величины электрического тока, давления буферного газа, межэлектродного расстояния удалось осуществить плазмохимический синтез германиевых нанотрубок длиной до 100 мкм и до 1 мкм в диаметре. Отдельные нанотрубки достигают в длину нескольких мм. От германиевых нанотрубок, выращенных CVD-методом, синтезированные в данной работе нанотрубки германия отличаются строгими формами и размерами, а так же германиевые нанотрубки строго отделены друг от друга и ими можно легко манипулировать. Показано, что данная методика позволяет выращивать как германиевые нанотрубки, так и германен.

Ключевые слова: германиевые нанотрубки, литий-ионные батареи, нанотрубки, электродуговой разряд

DOI: 10.31857/S0044453720020338

Германий является полупроводниковым материалом, широко применяемым в различных областях науки и техники. В частности, он используется в электронике при производстве микросхем, диодов и транзисторов. Кроме того, он применяется в радарных установках, в качестве рабочих элементов в детекторах, датчиках и в оптоволоконных системах. В последнее время широкое применение находят так же германиевые нанонити (НН) и нанотрубки (НТ). Например, НН применяются в полевых транзисторах [1], фоторезисторах [2], диодах [3], полевых эмиттерах [4] и фотоприемниках [5–8]. Анод для аккумуляторной батареи из нанотрубок германия позволяет накапливать в три раза больше заряда, чем существующие аноды в литий-ионных батареях. Он заряжается и разряжается в пять раз быстрее, чем графитовые и кремниевые аноды и позволяет увеличить количество циклов заряд-разряд почти вдвое. Несмотря на широкую востребованность, способы получения наноструктур из германия, а также их физико-химические свойства, в отличие от углеродных и кремниевых нанотрубок (см. например, [9–11]), изучены недостаточно широко и глубоко.

Первую работу по синтезу германиевых нанотрубок методом насыщенной газовой адсорбции провели И.Ф. Мей с сотрудниками в 2005 го-

ду. Германен же впервые был получен лишь в 2014 году [12]. Процесс его получения очень похож на процесс получения силицена и графена: для осаждения слоя германия на инертную подложку, как правило, используется глубокий вакуум и нагрев до высоких температур.

Интерес к германиевым нанонитям и нанотрубкам вызван прежде всего из-за небольшой ширины запрещенной зоны кристаллического германия, большой подвижности носителей тока и малой эффективной массы электрона. Такие свойства германия сохраняются и в нанонитях германия.

Нанонити (НН) германия в настоящее время синтезируют различными методами: электрохимическим травлением [13], лазерной абляцией [14], переносом пара [15, 16] и химическим осаждением из паровой фазы (CVD) [17, 18]. В частности, метод CVD является наиболее широко используемым для синтеза ядер Ge, так как он обеспечивает более низкие температуры синтеза (около 350°C) по сравнению с методом переноса пара (около 950°C). В методе CVD в качестве основного прекурсора используется газообразный герман (GeH₄).

Влияние параметров синтеза, таких как температура и давление, на морфологию и диаметр НН германия детально изучено в [19]. В этой же рабо-

те затронута проблема окисления нанонитей германия. После синтеза на поверхности синтезированных НН Ge образовывается электроизолирующий оксидный слой. До сих пор до конца не понятно, когда образуется оксидный слой: во время синтеза, или при хранении образца. Этот оксидный слой усложняет использование нанонитей в нанoeлектронных устройствах. В то же время, как пишут авторы [19], галогенидные растворы, такие как фтористоводородная, бромистоводородная, йодистая и соляная кислоты, могут быть успешно использованы для травления оксидного слоя на поверхности германиевых нанонитей. Среди них НВг является одним из лучших решений, которое обеспечивает высокостабильные неоксидные поверхности по сравнению с другими [20].

В работе [19] сообщается о синтезе НН Ge с использованием порошка Ge и предшественников порошковой смеси $\text{GeO}_2 + \text{C}$ и $\text{GeI}_4 + \text{C}$. Были проведены широкие параметрические исследования температуры и давления. Нанонити, синтезированные с различными предшественниками, сравнивали друг с другом с точки зрения направления их роста, кристаллической структуры и степени окисления поверхности. Наконец, синтезированные НН были протравлены раствором НВг для удаления оксидного слоя с поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе для синтеза германиевых нанонитей и нанотрубок предлагается метод электродугового испарения германия с последующим синтезом на поверхности графитового катода и на поверхности графитовой оправы катода. Электродуговое испарение считается одним из наиболее перспективных методов создания концентрированных потоков атомов. Так же определенные перспективы имеет дуговое осаждение германиевых покрытий, так как энергоемкость процессов при этом не превышает 50 эВ/атом. Тем более дуговое осаждение позволяет обеспечить высокие характеристики покрытия и гибко манипулировать параметрами покрытия. В последнем случае нанопокрывание осуществляется на поверхность подложки.

Несмотря на достигнутые в последние годы успехи в создании германиевых нанотрубок, нанонитей и нанопокрований, до сих пор в литературе отсутствуют сведения об успехах в выращивании германиевых наноструктур за счет электродугового испарения германия. Очевидно, принципиальные трудности при синтезе германиевых нанотрубок путем электродугового испарения германия связаны с особенностями кристаллического германия. Низкая температура плавления германия (938 С), достаточно низкая температура

кипения (2850 С) и достаточно высокое удельное электрическое сопротивление при комнатной температуре (60 Ом см) делают германий почти непригодным для использования его в качестве электрода электродугового разряда. Во-первых, такое высокое удельное электросопротивление создает проблемы при зажигании электрической дуги, во-вторых, пропускание больших токов приводит к большому тепловыделению и, как результат, плавлению и кипению германия. Одним из решений проблемы оплавления может быть организация вращения токового пятна по поверхности катода с применением арочного магнитного поля переменной конфигурации. Однако, как оказалось, можно максимально упростить эту задачу. В работах [21–23] было показано, что электроды дугового разряда могут находиться в состоянии поверхностного кипения и при этом сами электроды сохраняют твердое состояние. Для каждого материала электрода следует подбирать величину тока в соответствии с его физическими характеристиками, такими как электропроводность, теплопроводность, температура плавления и температура кипения. Именно путем манипуляции величиной электрического тока удалось добиться такого состояния германиевого электрода, когда он будет находиться в состоянии поверхностного кипения. В этом состоянии идет интенсивный процесс испарения атомарного германия, и в большей части атомы германия находятся в атомарном состоянии, а не в состоянии ионов германия. О последнем можно судить по наличию визуального ореола вблизи германиевого электрода, который не движется по линиям напряженности электрического поля, а подчиняясь силе Архимеда, поднимается вверх.

Экспериментальная установка для электродугового синтеза наноструктур германия представляет собой вакуумную камеру, систем водоснабжения, газоснабжения, электроснабжения, вакуумирования, а также измерительных приборов.

Водоохлаждаемая вакуумная камера имеет цилиндрическую форму диаметром 400 мм с круглыми двухслойными дверьми. С верхней и нижней стороны камеры имеются резьбовые регуляторы межэлектродного расстояния, которые могут перемещать или нижний, или верхний электрод. На стенках вакуумной камеры так же имеются токовводы, которые изготовлены из материала, имеющего малый коэффициент термического расширения. Токовводы обеспечивают подачу в камеру высокого напряжения. Для визуального контроля, дверцы камеры снабжены смотровыми окошками. На боковых стенках камеры размещены патрубки для напуска и откачки газов.

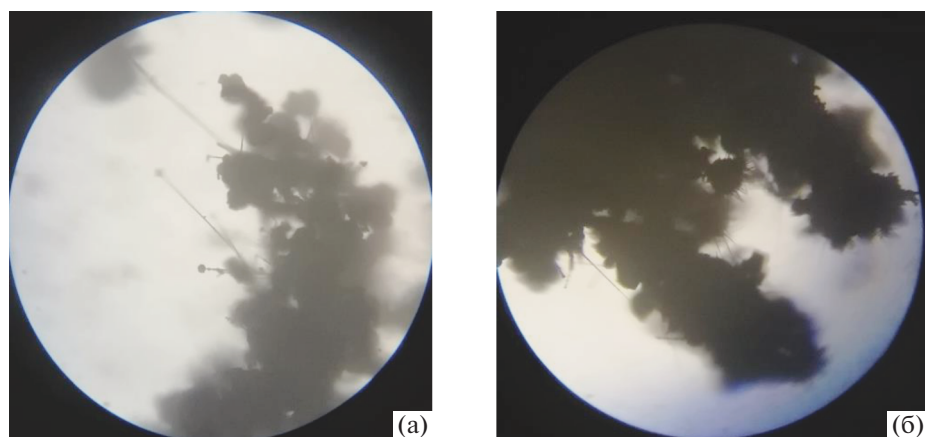


Рис. 1. Снимки германиевых образований с оптического микроскопа. Обозначения см. текст.

С целью обеспечения возможности длительной работы и предотвращения капельной формы переноса германия на поверхность графитового электрода электродуговой источник питания подключали через балластное сопротивление, которое ограничивал ток. Балластное сопротивление позволяло регулировать ток с шагом в 5 А. Во время экспериментов ток дуги поддерживался в пределах 15–25 А. В качестве источника питания было использовано выпрямленное напряжение лабораторного автотрансформатора (ЛАТР). ЛАТР позволял индивидуально подбирать напряжение для каждого образца и каждой температуры.

Анодный узел экспериментальной установки имел гибридную конструкцию и состоял из графитовой оправы диаметром 15 мм, в которую был впрессован германиевый стержень толщиной 5 мм. В начале эксперимента германий выступал от поверхности графита на длину, равную 10 мм. Система “катод-анод” имела вертикальное расположение, при этом анодный узел находился снизу. Такое расположение электродов позволяет повысить эффективность работы установки с точки зрения нанесения германиевых наноструктур на поверхность подложки, так как испарившиеся атомы германия за счет Архимедовой силы поднимаются вверх. Дуга зажигалась в аргоне при давлении 500 Торр. Рост германиевых наноструктур наблюдался на поверхности графитового анода, на никелевой подложке, на поверхности графитового анода и даже на поверхности самого германия вблизи графитовой оправы.

Перед экспериментом графитовые электроды были отшлифованы, удалена углеродная пыль. Соответствующие электроды были установлены в специальные гнезда. После этого в вакуумной камере создавали вакуум, и далее заполняли аргонном до давления 500 Торр.

На первом этапе осуществляли разогрев электродов. Для этого на короткое время электроды приводились в контакт, и после нескольких замыканий германий разогревался до необходимых температур, при которых его проводимость становится достаточной для поддержания дуги. После этого межэлектродное расстояние варьировалось в пределах 4–6 мм. При этом ток разряда достигал 25 А при напряжении 40 В. Во время горения дуги происходило поверхностное кипение германия, при котором испарялся атомарный германий. Через затемненное смотровое окно можно было наблюдать за испарением германия и ростом отложений германия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные отложения германия были тщательно изучены на оптическом микроскопе и сканирующем электронном микроскопе.

Интересные результаты синтеза можно наблюдать даже на оптическом микроскопе. На рис. 1а представлена фотография германиевых образований на поверхности анода при увеличении в 140 раз. Здесь наблюдаются трубки микроскопических размеров. Диаметры трубок порядка одного микрометра, средняя их длина порядка 100 мкм, а длины некоторых из них достигают размера порядка миллиметра.

На рис. 1б представлена фотография другого участка, где более заметны наросты на поверхности данного объекта. Сильное увеличение не позволяет четко настроиться по глубине. Поэтому лес нанотрубок в средней части фотографии немногочислен. Тем не менее, заметна густота их расположения. Длина этих трубок несколько десятков микрометров. Торцы этих нанотрубок закрыты нанокристалликами германия. Пока трудно предположить, в какой момент прекращается рост нанотрубок: в ходе эксперимента, или после

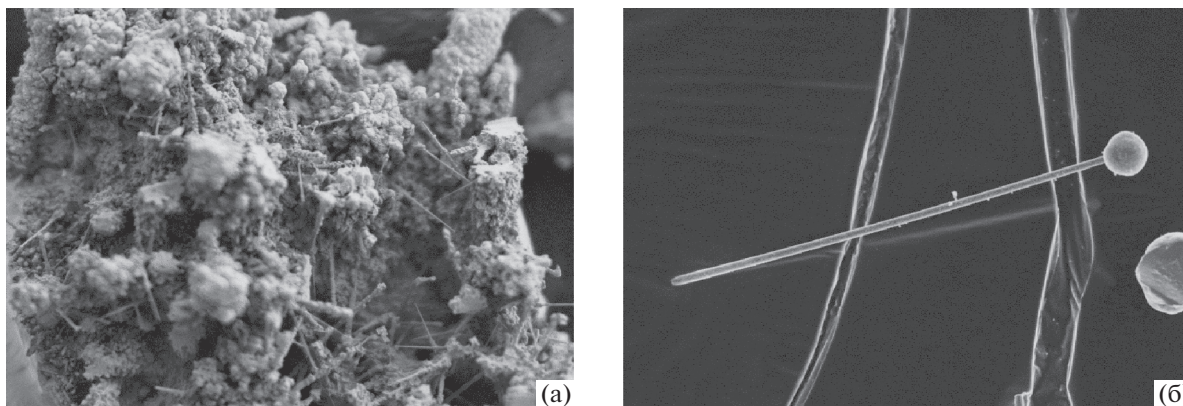


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок образца при 700 кратном увеличении (а); снимок отдельной германиевой нанотрубки при увеличении в 5000 раз (б).

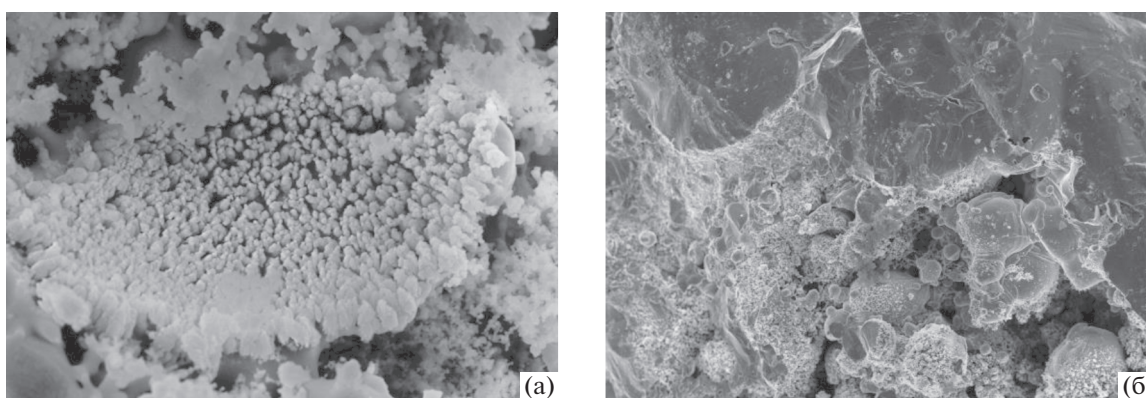


Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок в увеличении 71000× (а); увеличение 3500× (б).

прекращения эксперимента, т.е. после отключения электроэнергии и гашения дуги. Причиной такого сомнения является наличие парообразования с поверхности германия даже после отключения электроэнергии.

На рис. 2 представлены электронно-микроскопические снимки этого же образца. На рис. 2а при 700 кратном увеличении приведен участок образца, синтезированного на границе графита с германием. На этом участке нанотрубки имеют длину порядка 40–60 мкм. На рис. 2б выделена отдельная нанотрубка длиной 30 мкм и диаметром 950 нм. Наблюдается небольшая конусность, поверхность является гладкой. Рост нанотрубки начинается с более толстого участка и всегда заканчивается небольшим шариком подобно булаве. Исследования показали, что эти нанотрубки многослойны и обладают большой механической прочностью.

Отдельный эксперимент был проведен с молибденовым катодом. На рис. 3 приведены снимки образцов, которые были образованы на по-

верхности молибденового катода в ходе эксперимента.

На поверхности катода, как видно из рис. 3а, наблюдаются наноструктура германия в виде наростов перпендикулярно к поверхности катода и германиевый кристалл, который образовался на боковой поверхности молибденового катода рис. 3б. Диаметры наноструктур германия колеблются от 20 до 40 нм. Германиевый кристалл на рис. 3б мы трактуем как многослойный германен. Толщина германена достигает 5–10 нм, а его линейные размеры достигают нескольких микрометров.

Важным применением, полученных наноструктур, в частности, нанотрубок могут стать, как было отмечено во введении, анодные элементы литий-ионных батарей. Технологически процесс нанесения нанотрубок германия на анодный элемент может быть осуществлен, либо путем механического нанесения таких нанотрубок, либо путем непосредственного плазмохимического синтеза. Так же представляет интерес использования этих нанотрубок в качестве проводящих

соединительных элементов. Их размеры позволяют осуществить и пайку, и нарастить к ним дополнительные элементы.

Таким образом, в работе представлен способ плазмохимического синтеза германиевых нанотрубок. Путем подбора величины электрического тока, давления буферного газа, межэлектродного расстояния удалось осуществить плазмохимический синтез германиевых нанотрубок длиной до 100 мкм и до 1 мкм в диаметре. Отдельные нанотрубки достигают в длину нескольких мм. От германиевых нанотрубок, выращенных CVD-методом, синтезированные в данной работе нанотрубки германия отличаются строгими формами и размерами, а так же германиевые нанотрубки строго отделены друг от друга и ими легко манипулировать. К тому же плазмохимический синтез оказался более эффективным по сравнению с CVD-методом, процесс синтеза нанотрубок длится всего несколько десятков секунд. Метод так же оставляет надежду на создание полупроводниковых диодов размерами порядка 900 нм.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и РТ в рамках научного проекта № 18-43-160005 p_a и проекта 3.6564.2017/БЧ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ahn Y.H., Park J.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 162102.
2. *Polyakov B., Daly B., Prikulis J., Lissauskas V., Vengalis B. et al.* // Adv. Mater. 2006. V. 18. P. 1812.
3. *Leonard F., Talin A.A., Swartzentruber B.S., Picraux S.T.* // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. P. 106805.
4. *Li L., Fang X., Chew H.G., Zheng F., Liew T.H. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2008. V. 18. P. 1080–1088.
5. *Aksoy B., Coskun S., Kucukyildiz S., Unalan H.E.* // Nanotechnology. 2012. V. 23. P. 325202.
6. *Kim C.J., Lee H.S., Cho Y.J., Kang K., Jo M.H.* // NanoLett. 2010. V. 10 P. 2043.
7. *Kim C.J., Lee H.S., Cho Y.J., Yang J.E., Lee R.R., Lee J.K., Jo M.H.* // Adv. Mater. 2011. V. 23. P. 1025.
8. *Yan C., Singh N., Lee P.S.* // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. P. 053108.
9. *Timerkaev B.A., Sofronitskiy A.O., Andreeva A.A.* // J. of Physics: Conf. Series. 2016. V. 669. P. 012062.
10. *Timerkaev B.A., Shakirov B.R., Timerkaeva D.B.* / Creation of Silicon Nanostructures in Electric Arc Discharge // High Energy Chemistry. 2019. V. 53. № 2. P. 162.
11. *Timerkaev B.A., Andreeva A.A.* // J. of Physics: Conf. Series. 2018. V. 1058. P. 012071.
12. *Davila M.E., Xian L., Cahangirov S., Rubio A., Le Lay G.* // New J. of Physics. 2014. V. 16. № 9. P. 095002.
13. *Fang C., Foll H., Carstensen J.* // Nano Lett. 2006. V. 6. P. 1578.
14. *Morales A.M., Lieber C.M.* // Science 1998. V. 279. P. 208.
15. *Sutter E., Ozturk B., Sutter P.* // Nanotechnology. 2008. V. 19. P. 435607.
16. *Yan C., Lee P.S.* // J. Phys. Chem. 2009. V. 113. P. 2208–2211.
17. *Kamins T.I., Li X., Stanley Williams R., Liu X.* // Nano Lett. 2004. V. 4. № 3. P. 503.
18. *Mathur S., Shen H., Sivakov V., Werner U.* // Chem. Mater. 2004. V. 16. P. 2449.
19. *Burcu A., Yunus E.K., Husnu E.U.* // J. of Crystal Growth. 2014. V. 392. P. 20.
20. *Jagannathan H.* // Semiconductor Nanowires: Synthesis, Passivation and Devices (Thesis PhD), Department of Electrical Engineering and the Committee on Graduate Studies of Stanford University. 2007. P. 106.
21. *Saifutdinov A.I., Fairushin I.I., Kashapov N.F.* // JETP Letters. 2016. V. 104. P. 180.
22. *Saifutdinov A.I., Timerkaev B.A., Ibragimov A.R.* // Technical Physics Letters. 2018. V. 44. № 2. P. 164.
23. *Сайфутдинов А.И., Сайфутдинова А.А., Софроницкий А.О., Залялиев Б.Р., Тимеркаев Б.А.* // Вестн. КГТУ им. А.Н. Туполева. 2018. № 3. P. 21.