

Wydrążone nanorurki kwarcowe zawierające nanopłki palladu

dr hab. ELŻBIETA CZERWOSZ prof. nzw¹, dr EWA KOWALSKA¹, inż. JOANNA RADOMSKA¹,
tech. HALINA WRONKA¹, dr WOJCIECH KOWALSKI², mgr BARTŁOMIEJ WITKOWSKI²

¹ Instytut Tele i Radiotechniczny, Warszawa, ² Instytut Fizyki PAN, Warszawa

Jednowymiarowe nanostruktury typu, nanodrut, nanowstęgi, nanosznurki, nanorurki [1], zbudowane z różnych materiałów ze względu na swoje unikalne właściwości fizyczne i chemiczne mogą znaleźć zastosowanie w nanoelektronice czy nanooptoelektronice [2, 3]. Od czasu, gdy Harada i Adachi odkryli metodę wytwarzania nanorurek SiO_2 [4], w wielu laboratoriach badawczych zaczęły powstawać prace na ten temat. W szczególności w ostatnich latach, wydrążone nanorurki kwarcowe stały się obiektem zainteresowań naukowców z całego świata [5–8]. Takie obiekty powstają w wyniku zastosowania różnych metod wzrostu i mogą zawierać wiele różnych związków lub pierwiastków chemicznych. Mają też różny przekrój, średnicę i długość w zależności od metod ich syntezy.

Dwutlenek krzemu SiO_2 ma właściwości fotoluminescencyjne [8, 9]. Nanorurki zbudowane z SiO_2 w temperaturze pokojowej wykazują stabilną fotoluminescencję w zakresie widzialnym. W widmach katodoluminescencyjnych z warstw wydrążonych nanorurek SiO_2 obserwowano dwa silne pasma luminescencyjne z maksimami intensywności w obszarze między 400 a 700 nm [9]. Zaobserwowano również, że optyczne właściwości nanorurek SiO_2 zależne są od sposobów ich wytwarzania a maksyma rejestrowanych pasm emisyjnych mogą być przesunięte w kierunku wyższych lub niższych energii [9]. Takie struktury jak wydrążone nanorurki SiO_2 zawierające nanocząsteczki srebra wzmacniają sygnał ramanowski i umożliwiają w metodzie SERS (*Surface Enhanced Raman Scattering* – Wzmocniony Powierzchniowo Efekt Ramana) rejestrację pasm ramanowskich na ogół nieobserwowanych w klasycznej spektroskopii ramanowskiej [10]. Dzięki temu zjawisku można obserwować drgania cząsteczek przyczepionych do takich struktur, co daje niezwykle możliwości w detekcji różnych cząsteczek biologicznych. Inne ciekawe właściwości wydrążonych nanorurek, to np. duża elastyczność i bardzo duży moduł Younga [11] (kilkaset GPa). Takie właściwości mogą prowadzić do rozwiązań pokazywanych np. w artykule [12], polegających na tworzeniu nanoukładów elektronicznych poprzez spajanie nanorurek ze sobą i budowaniu różnych konstrukcji przestrzennych tworzących struktury tranzystorowe, np. FET (*Field Effect Transistor*).

W tym artykule przedstawiamy metodę syntezy nowego typu wydrążonych nanorurek kwarcowych SiO_2 zawierających nanopłki Pd. Nanorurki tego typu otrzymano poprzez wygrzewanie nanodrutów krzemu palladu Pd_2Si w atmosferze powietrza w temperaturze powyżej 900°C. Otrzymane wydrążone nanorurki były charakteryzowane metodami mikroskopowymi (skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej – SEM, TEM), zaś ich morfologia była badana metodą EDX (*Energy Dispersive X-ray Spectrometry* – spektrometria promieniowania rentgenowskiego z rozkładem energii). Nasze wyniki pokazują, że otrzymany materiał ma potencjalnie ogromne możliwości zastosowań w nanooptoelektronice i nanoelektronice. Biorąc pod uwagę wstępne wyniki katodoluminescencji można również przypuszczać, że otrzymane struktury mogą być zastosowane w nanosensoryce gazów czy cieczy.

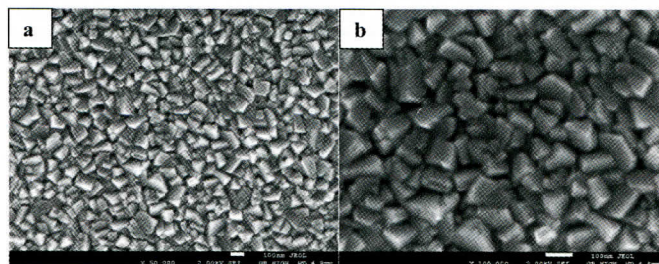
Metoda wytwarzania wydrążonych nanorurek kwarcowych SiO_2 zawierających wewnątrz nanopłki (kuliste nanoziarna) Pd została opracowana w Instytucie Tele- i Radiotechnicznym i zgłoszona do opatentowania [13] a polega na wygrzewaniu w powietrzu w temperaturze ok. 900°C nanodrutów krzemu palladu Pd_2Si . Nanodrut Pd_2Si , otrzymuje się sposobem opisanym

w pracy [14] oraz w zgłoszeniu patentowym [15] i polega on na wykorzystaniu dwóch technik: 1) fizycznego osadzania z fazy gazowej prekursorów warstwy wyjściowej grzanych oporowo tzw. metoda PVD (*Physical Vapor Deposition*) i 2) chemicznego osadzania z fazy gazowej – metoda CVD (*Chemical Vapor Deposition*).

Otrzymywanie warstw nanokompozytowych w procesie PVD

W pierwszym etapie w procesie PVD w warunkach dynamicznej próżni rzędu $\sim 10^{-5}$ mbar na podłożu Si o dowolnej orientacji i dowolnym typie domieszkowania nanosi się kompozytową warstwę węglowo-palladową (C-Pd) z dwóch osobnych źródeł zawierających prekursora: a) fullereny – C_{60} (źródło węgla) i b) octanu palladu(II) – $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ (źródło metalu). Osadzona na podłożu Si nanokompozytowa warstwa C-Pd o grubości ~ 300 – 400 nm, zbudowana jest z matrycy węglowej (zawierającej różne odmiany alotropowe węgla) i zawiera nanoziarna Pd o rozmiarach od 2 do 10 nm w nią wbudowane. Dyskusja zależności budowy i składu warstw C-Pd od parametrów procesu technologicznego była tematem naszych prac [16–19].

Na rysunku 1 pokazano obrazy SEM typowej warstwy wyjściowej po procesie PVD osadzonej na podłożu Si(111)/n typu n. Powierzchnia warstwy składa się z gęsto upakowanych węglowo-palladowych ziaren o ostrych krawędziach i różnych wielkościach (20...100 nm). Na powierzchni takich warstw nie obserwuje się nanoziaren Pd, ale ich obecność jest potwierdzona badaniami TEM [20–22] oraz spektroskopią promieniowania X z rozkładem energii.



Rys. 1. Obrazy SEM warstwy po procesie PVD osadzonej na podłożu Si(111)/n z powiększeniem: a) 50 000× i b) 100 000×
Fig. 1. SEM images of PVD film deposited on Si(111)/n substrate at a magnification: a) 50 000× and b) 100 000×

Otrzymywanie nanodrutów Pd_2Si

W etapie drugim nanokompozytową warstwę C-Pd modyfikuje się termicznie w trakcie procesu CVD w obecności par ksyłenu i argonu w kwarcowym piecu rurowym w temp. 650°C. Szybkość przepływu argonu wynosi 40 l/h. Węgiel, pochodzący z ksyłenu, jako reduktor przeciwdziała aglomeracji i rozrostowi ziaren Pd. Temperatura jest czynnikiem, który powoduje silną ruchliwość i dyfuzję atomów oraz klastrow palladu nie tylko w obrębie matrycy węglowej, ale również w głąb podłoża krzemowego. Węgiel obecny w matrycy umożliwia formowanie się krzemu palladu w postaci wysp, a nie jako jednolitej warstwy pokrywającej podłożę w całości. Z wytworzonych wysp układu Pd-Si w różnych kierunkach przestrzennych wyrastają nanoobiekty o wydłużonych kształtach, których struktura została zbadana i opisana w pracy [14], jako