

06

## CVD-рост углеродных нанотрубок на тонкопленочном катализаторе из сплава $Ni_{20}Ti_{35}N_{45}$

© Д.Г. Громов<sup>1</sup>, А.А. Павлов<sup>2</sup>, С.Н. Скорик<sup>3</sup>,  
А.Ю. Трифонов<sup>4</sup>, А.С. Шулятьев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский университет „МИЭТ“, Москва

<sup>2</sup> Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН, Москва

<sup>3</sup> НПК „Технологический центр“, Москва, Зеленоград

<sup>4</sup> НИИ физических проблем им. Ф.В. Лукина, Москва, Зеленоград

Поступило в Редакцию 8 июля 2015 г.

Продемонстрирована возможность формирования массивов углеродных нанотрубок на каталитическом сплаве Ni–Ti–N с низким содержанием никеля методом химического осаждения из газовой фазы. Добавление азота в состав сплава Ni–Ti способствует образованию соединения TiN и выдавливанию Ni на поверхность, на которой он оказывает каталитическое действие при росте УНТ. Показано, что при использовании ацетилена и температуре подложки 650°C вырастает массив УНТ высотой 9 μm в течение 2 min.

С момента открытия углеродных нанотрубок (УНТ) С. Ииджимой в 1991 г. [1] уже прошло практически четверть века, за которые интерес к этому объекту со стороны научного сообщества только увеличивался. Согласно Scopus, последние 5 лет ежегодно публикуется около 10 000 статей, содержащих термин „carbon nanotube“ (УНТ). Связано это с тем, что данный объект обладает целым набором интересных химических, физических, электрических и механических свойств [2], что делает перспективным его использование в различных областях — от строительных материалов и самолетостроения до электроники и сенсоров.

Обычно УНТ получают в электродуговом разряде между угольными электродами, лазерной абляцией графита и каталитическим химическим осаждением из газовой фазы [2].

Метод каталитического химического осаждения из газовой фазы является привлекательным с точки зрения формирования массивов УНТ на поверхности подложки, что необходимо в технологии электроники,

сенсоров, МЭМС и пр. Известными катализаторами для данного процесса являются металлы Fe, Co, Ni, Pd и их сплавы [2–14]. Есть также сообщения об использовании сплавов указанных катализаторов с другими металлами, в которых, однако, содержание катализатора всегда является преобладающим [15–21].

В данной работе изучалась возможность использования в качестве катализатора для роста УНТ тонкой пленки сплава Ni–Ti. Сплав Ni–Ti успешно использовался для роста УНТ [22]. Однако содержание Ni в нем составляло 95 at.%. В нашем исследовании мы использовали сплав Ni–Ti с низким содержанием Ni (до 20 at.%) и с добавлением третьего компонента — азота. Привлекательность использования такого сплава в качестве катализатора роста УНТ состоит в дозировании каталитического металла, что дает возможность управления процессом роста УНТ.

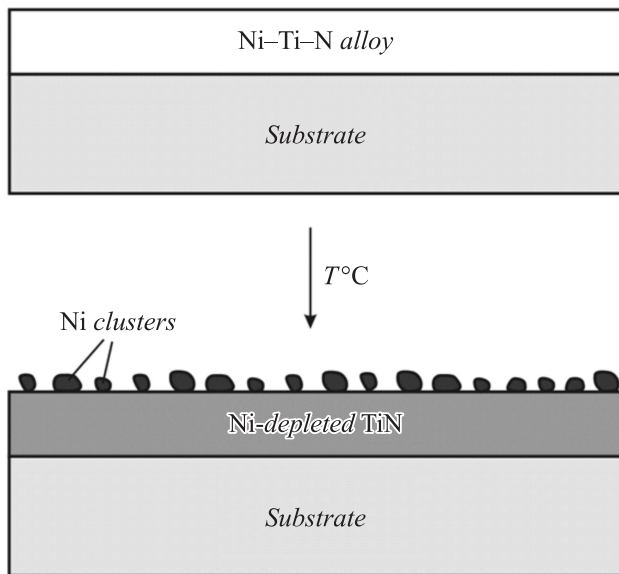
Для изготовления образцов использовались окисленные подложки кремния с малым удельным сопротивлением. Подложки прошли стандартную предварительную отмывку в растворе КАРО ( $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:1$ ), после чего промывались в деионизованной воде и сушились в парах изопропилового спирта.

На одни образцы для выращивания УНТ на подложки была нанесена тонкая пленка катализатора — сплава  $\text{Ni}_{20}\text{Ti}_{35}\text{N}_{45}$  толщиной 20 nm, на другие образцы для сравнения — пленка сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$  также толщиной 20 nm. Слои сплавов  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$  и  $\text{Ni}_{20}\text{Ti}_{35}\text{N}_{45}$  наносились методом магнетронного распыления составной мишени Ni–Ti плазмой в атмосфере аргона или аргона–азота при остаточном давлении в камере  $5 \cdot 10^{-5}$  Torr и давлении рабочего газа  $5 \cdot 10^{-3}$  Torr на ненагретую подложку.

Далее на подложках методом химического осаждения из газовой фазы, стимулированного плазмой, в установке Plasmalab System 100 фирмы Oxford Instruments были выращены углеродные нанотрубки. Рост УНТ осуществлялся в потоке ацетилена с добавлением аммиака  $\text{NH}_3$  при температуре  $650^\circ\text{C}$ .

Исследование полученных образцов проводилось с помощью двулучевого сканирующего электронного микроскопа Helios NanoLab 650 i и просвечивающего электронного микроскопа Tecnai G2 20 S-Twin, оборудованного приставкой EDAX для рентгеновского энергодисперсионного микроанализа, фирмы FEI.

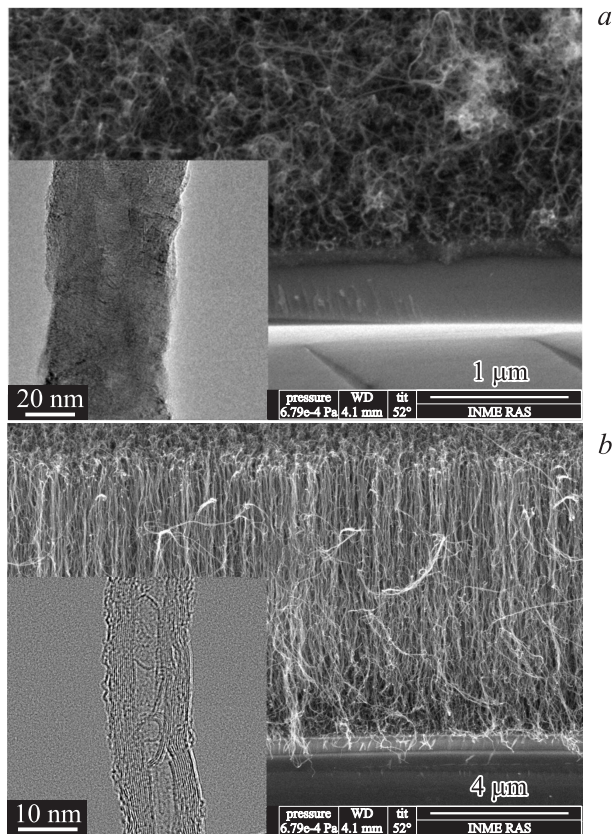
Выбор сплава Ni–Ti–N в качестве катализатора для роста УНТ является неслучайным. Известен так называемый эффект „фазового



**Рис. 1.** Схема процесса „фазового расслоения“ в тонкой пленке сплава Ni–Ti–N.

расслоения“, который имеет место при взаимодействии тонкой пленки сплава переходных металлов с подложкой кремния. В процессе отжига пленки, например, сплава Pd–W, нанесенной на подложку кремния, атомы Pd диффундируют на межфазную границу сплав/кремний и вступают там в реакцию с кремнием, образуя слой силицида Pd<sub>2</sub>Si. В результате этого сам сплав обедняется Pd [23,24]. Причины выдавливания одного из компонентов сплава на межфазную границу и критерии выбора компонентов сплава для этого детально обсуждались в [24].

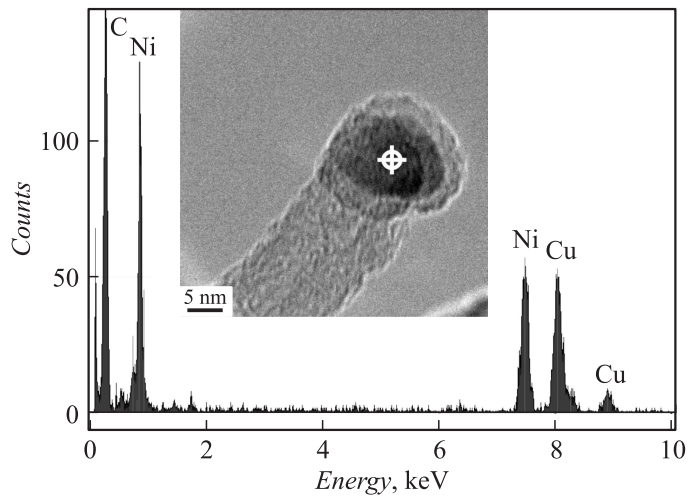
Однако в системе Ni–Ti образуется набор интерметаллических соединений [25], поэтому следует ожидать, что выход атомов Ni из сплава Ni–Ti для реализации фазового расслоения будет затруднен [24]. Экспериментально на примере системы Co–Ti, в которой также образуются интерметаллические соединения, было показано, что реализовать процесс фазового расслоения в сплаве Co–Ti можно, если добавить в пленку сплава дополнительный компонент — азот. В этом случае



**Рис. 2.** РЭМ-микрофотографии скола образца с УНТ, выращенными на тонкой пленке сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$  (*a*) и  $\text{Ni}_{20}\text{Ti}_{35}\text{N}_{45}$  (*b*) при  $650^\circ\text{C}$  в течение 2 min; на вставках — высокоразрешающие ПЭМ-изображения фрагментов отдельной УНТ этого образца.

азот взаимодействует с титаном, образуя устойчивое соединение  $\text{TiN}$ , а высвободившийся кобальт выдавливается к межфазной границе и образует силицид [24,26,27].

Таким образом, при использовании сплава  $\text{Ni-Ti-N}$  в качестве катализатора для роста УНТ предполагается схема процесса, демонстриру-



**Рис. 3.** Энергодисперсионный рентгеновский спектр кончика отдельной УНТ с металлическим включением. На вставке приведено высокоразрешающее ПЭМ-изображение данного объекта. Место анализа помечено крестиком.

емая рис. 1. В процессе нагрева исходно гомогенного сплава Ni–Ti–N титан взаимодействует с азотом, а при наличии углеродсодержащего реактивного газового компонента никель диффундирует к поверхности, образуя на ней кластеры, на которых реализуется каталитический рост УНТ. При этом пленка Ni–Ti–N постепенно обедняется никелем.

Как можно видеть на рис. 2, *a*, УНТ выросли и на сплаве Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub>, который не содержал азота. Массив УНТ оказался достаточно неоднородным, трубки скручены и переплетены, из-за чего несколько затруднительно определить длину трубок. Можно оценить высоту массива в целом. Она составила  $\sim 0.5 \mu\text{m}$ . Средний диаметр трубок составил 40–50 nm. Показанное на вставке ПЭМ-изображение высокого разрешения отдельной УНТ позволяет заключить, что трубки являются многостенными и содержат множество структурных дефектов.

В то же время, как показывает рис. 2, *b*, УНТ, одновременно выращенные в этом же процессе на сплаве Ni<sub>20</sub>Ti<sub>35</sub>N<sub>45</sub>, представляют собой плотный преимущественно вертикальный массив высотой  $9 \mu\text{m}$  при диаметре трубок 10–25 nm. Процесс роста УНТ на сплаве Ni<sub>20</sub>Ti<sub>35</sub>N<sub>45</sub>

показал высокую скорость 75 nm/s. На вставке рис. 2, *b*, которая демонстрирует ПЭМ-изображение высокого разрешения отдельной УНТ, видно, что это многостенная трубка диаметром  $\sim 13$  nm, с расстоянием между плоскостями 0.38 nm и внутренним каналом  $\sim 4$  nm.

Исследование УНТ методом просвечивающей электронной микроскопии выявило (см. вставку на рис. 3), что в отдельных случаях в каналах УНТ или на кончике трубки обнаруживаются металлические включения. Исследование этих включений методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа показало, что эти включения содержат никель и углерод: на рис. 3 показан рентгеновский спектр кончика трубки, изображение которого приведено на вставке. Присутствие в спектре пиков меди связано с шумовым сигналом от держателя образца. Важно отметить, что в указанных металлических включениях не обнаруживается титан. Это полностью подтверждает схему процесса, предложенную на рис. 1.

Таким образом, добавление азота в состав сплава Ni–Ti с низким содержанием никеля способствует образованию соединения TiN и выдавливанию Ni на поверхность, на которой он оказывает каталитическое действие на процесс роста углеродных нанотрубок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственной работы „Организация проведения научных исследований“ и выполнения ГК № 14.430.11.0006.

## Список литературы

- [1] *Iijima S.* // Nature. 1991. V. 354. P. 56–58.
- [2] *Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Avouris P.* // Topics Appl. Phys. 2001. V. 80 P. 449.
- [3] *Sohn J.I., Ok Y.-W., Seong T.-Y., Lee S.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 102. P. 014 301.
- [4] *Liu H., Zhang Y., Li R., Sun X., Abou-Rachid H.* // Particuology. 2011. V. 9. P. 465–470.
- [5] *Karmakar S., Kulkarni N.V., Sathe V.G.* et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V. 40. P. 4829.
- [6] *Peng X., Koczur K., Chen A.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. P. 095 409.
- [7] *Suriania A.B., Aslib N.A., Salinac M.* et al. // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. 2013. V. 46. P. 012 014.
- [8] *Sengupta J., Jacob C.* // J. Nanopart. Res. 2010. V. 12. P. 457–465.
- [9] *Vollebregt S., Derakhshandeh J., Ishihara R.* et al. // J. Electron. Mater. 2010. V. 39. P. 371–375.

- [10] *Fejes D., Papa Z., Kecsenovity E.* et al. // *Appl. Phys. A.* 2015. V. 118. P. 855–861.
- [11] *Crouse C.A., Maruyama B., Back T.* et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 7946–7954.
- [12] *Li Z., Dervishi E., Xu Y.* et al. // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 129. P. 074712.
- [13] *Park Y.-J., Han I.-T., Kim H.-J.* et al. // *Jap. J. Appl. Phys. Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers.* 2002. V. 41. P. 4679–4685.
- [14] *Guzm'an de Villoria R., Figueredo S.L., Hart A.J.* et al. // *Nanotechnology.* 2009. V. 20. P. 405611.
- [15] *Lobiak E.V., Shlyakhova E.V.* et al. // *J. Alloys Comp.* 2015. V. 621. P. 351–356.
- [16] *Zhang Z., Chua D.H.C., Gao Y.* et al. // *J. Vac. Sci. Techn. B: Microelectron. Nanometer Structures.* 2009. V. 27. P. 41–46.
- [17] *Xu F., Zhao H., Tse S.D.* // *Proc. Combustion Institute.* 2007. V. 31. P. 1839–1847.
- [18] *Varanasi C.V., Bulmer J., Brunke L.* et al. // *J. Vac. Sci. Techn. A: Vacuum, Surfaces Films.* 2008. V. 26. P. 832–835.
- [19] *Gunjishima I., Inoue T., Okamoto A.* // *Jap. J. Appl. Phys.* 2008. V. 47. P. 2313–2316.
- [20] *Moir S.A., Herlach D.M.* // *Acta Mater.* 1997. V. 45. P. 2827–2837.
- [21] *Biris A.R., Li Z., Dervishi E.* et al. // *Phys. Lett. A.* 2008. V. 372. P. 3051–3057.
- [22] *Khan S., Khane Z.H., Tripathi K.N.* et al. // *J. Nanosci. Nanotechn.* 2007. V. 7. P. 1855–1859.
- [23] *Tu K.N.* // *J. Vac. Sci. Techn.* 1982. V. 19. P. 766–777.
- [24] *Gromov D.G., Mochalov A.I., Pugachevich V.P., Sorokin I.N.* // *Appl. Phys. A.* 2000. V. 70. P. 333–340.
- [25] *Hansen M., Anderko K.* *Constitution of Binary Alloys.* N.Y.: Hill Book Company, 1958.
- [26] *Gromov D.G., Mochalov A.I., Pugachevich V.P.* // *Appl. Phys. A.* 1995. V. 61. P. 565–567.
- [27] *Gromov D.G., Mochalov A.I., Pugachevich V.P.* et al. // *Appl. Phys. A.* 1997. V. 64. P. 517–521.