

М.В. Ильина, О.И. Ильин, А.В. Гурьянов,
Н.Н. Рудык, А.А. Федотов
(Южный федеральный университет, г. Таганрог)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ ПОТОКА АММИАКА НА ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ РАЗМЕРЫ И АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются перспективным материалом для создания покрытий с эффектом «сухого клея» благодаря высоким значениям адгезии и упругости [1]. Основными параметрами, влияющими на величину адгезии, являются ориентация УНТ к подложке и геометрические размеры нанотрубок [2]. При этом метод плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD) позволяет управлять размерами и ориентацией УНТ. Важным фактором, влияющим на параметры УНТ в методе PECVD, является соотношение потоков «углерод-содержащий:буферный газ» [3]. В качестве буферного газа часто используются H_2 , NH_3 и т.п., что позволяет восстанавливать окисленные каталитические центры и уменьшать их диаметр при синтезе УНТ. Для исключения химического взаимодействия между материалом каталитического слоя (Ni) и подложкой, в структуре формируют барьерный слой на основе пленок металлов или диэлектриков [4].

Целью данной работы является исследование зависимости силы адгезии углеродных нанотрубок выращенных на структуре Ni/TiN/Si от величины потока буферного газа NH_3 .

В качестве исследуемых образцов использовались массивы УНТ, выращенные методом PECVD на подложках Si с подслоя TiN при потоках буферного газа NH_3 : 6, 35, 70, 105, 140 мл/мин. Каталитические центры роста УНТ формировались нагревом сплошной пленки Ni толщиной 10 нм до 660 °C за 20 мин. Рост УНТ проводился также при температуре 660 °C в атмосфере аргона и аммиака при давлении 4.5 Торр. В качестве углеродсодержащего газа использовался ацетилен (70 мл/мин). Время роста было постоянным для каждого образца и составило 15 мин. Для создания вертикальной направленности роста УНТ относительно подложки с помощью высоковольтного источника постоянного тока инициировалась плазма. Изображения массивов УНТ, полученные с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ), представлены на рисунке 1.

Исследования силы адгезии УНТ проводились методом силовой спектроскопии атомно-силового микроскопа (АСМ) с использованием методики, описанной в работе [2]. В качестве зондов использовались

коллоидный зонд марки CPC_SiO₂-20 с радиусом сферы 20±3 мкм и жесткостью 0.3 Н/м и кремниевый зонд с платиновым напылением марки NSG10/Pt с радиусом 20 нм и жесткостью 12 Н/м. Ранее нами было показано, что радиус и материал зонда АСМ существенно влияют на результаты измерения адгезии [2]. Так для измерения величины силы адгезии единичных нанотрубок допускается использование кремниевого зонда небольшого радиуса, а для оценки сил адгезии массивов УНТ требуется сферический коллоидный зонд большего радиуса.

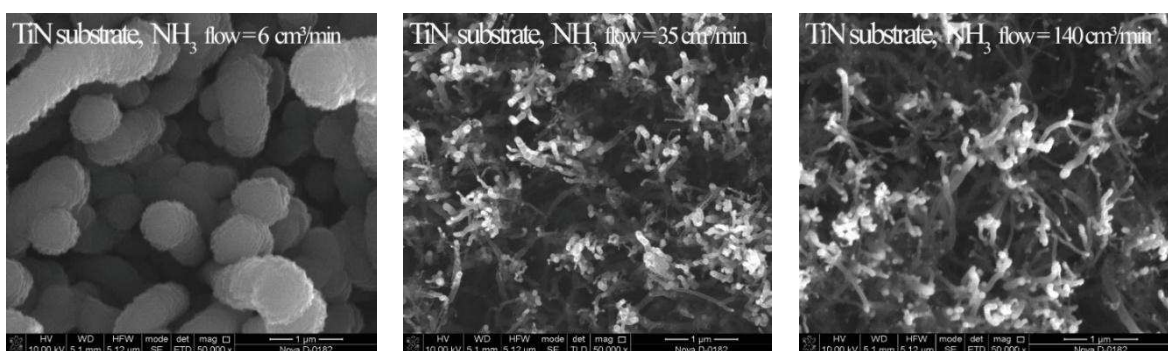


Рисунок 1 - РЭМ-изображения массивов УНТ, выращенных при потоках аммиака: 6, 35, 140 мл/мин.

Анализ РЭМ-изображений экспериментальных образцов показал, что увеличение потока буферного газа NH₃ приводит к увеличению скорости травления Ni каталитических центров и уменьшению плотности УНТ. Высокая температура (660 °С) и плазма разлагают углеродсодержащий газ на реакционноспособные ионы. При этом, в потоке C₂H₂ слабо разбавленным NH₃ происходит образование нежелательного аморфного углерода. При соотношении потоков C₂H₂:NH₃ 70:6 см³/мин, видно, что происходит инкапсуляция Ni каталитических центров углеродом и нарастание аморфного углерода на стенках сформировавшихся УНТ. Увеличение потока аммиака приводит ускорению травления каталитических центров Ni, однако травление не сопровождается линейным уменьшением диаметра УНТ. Это связано с тем, что в результате травления под действием аммиака, КЦ преимущественно уменьшаются в диаметре. Однако, в следствие поверхностной диффузии происходит постепенное объединение более мелких КЦ в крупные, что приводит к росту диаметра УНТ и уменьшению их плотности.

При нагреве структуры «катализатор/подслой/подложка» между слоями инициируется диффузионный массоперенос. Из-за разностей коэффициентов термического расширения материалов подложки и

подслоя, в процессе нагрева возникают механические термонапряжения. Внешняя поверхность структуры меняет свой профиль.

Анализ результатов измерения сил адгезии экспериментальных образцов показал, что зависимость сил адгезии от потока NH_3 нелинейна и существенно зависит от типа зонда АСМ (Рисунок 2). Так для массива УНТ, выращенных на подслое TiN, с увеличением потока NH_3 значение силы адгезии сначала возрастает до 163 нН, а затем уменьшается до 23 нН (Рисунок 2). Изначальный рост силы адгезии обусловлен процессом формирования УНТ с высоким содержанием аморфного углерода, образующегося при потоке NH_3 6 мл/мин (Рисунок 2). При потоке NH_3 более 40 мл/мин снижение значения адгезии массива УНТ связано с активным объединением нанотрубок в пучки (Рисунок 1). При этом измерения, полученные кремниевым зондом АСМ, показали рост значения адгезии при потоке NH_3 6 мл/мин, что связано с резким уменьшением диаметра УНТ. Исследования коллоидным зондом данного изменения не показали, т.к. отражают изменения значения адгезии всего массива УНТ, объединившихся в пучки, а не отдельных УНТ.

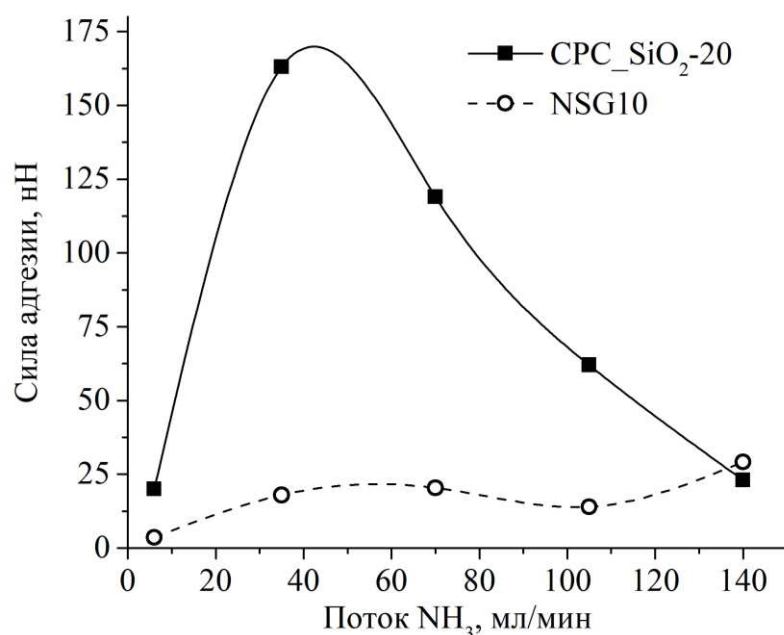


Рисунок 2 – Зависимость силы адгезии УНТ от потока аммиака, измеренные различными зондами

Необходимо отметить, что результаты измерения, полученные кремниевым зондом, на два порядка превосходили результаты, полученные коллоидным зондом. Данный факт обусловлен разной площадью контакта зонда АСМ с поверхностью массива и типом

взаимодействия зонда с нанотрубками [2]. Полученные результаты хорошо согласуются с ранее установленными закономерностями [2].

Таким образом, в данной работе были получены зависимости величины сил адгезии массивов УНТ и единичных УНТ от величины потока буферного газа NH_3 и материала подслоя. Показана необходимость разбавления углеродсодержащего газа аммиаком (или водородом). Установлено, что максимальная сила адгезии массива УНТ наблюдается при использовании в качестве подслоя хрома. При этом значение силы адгезии массива УНТ увеличивается с увеличением потока NH_3 , что связано с уменьшением диаметра нанотрубок и увеличением иерархичности массива в целом. Показано, измерения, полученные кремниевым зондом АСМ, более чувствительны к изменениям геометрических параметров единичных УНТ. Но для оценки силы адгезии массива УНТ в целом предпочтительнее использование коллоидного зонда АСМ. Полученные результаты могут быть использованы для создания покрытий с эффектом «сухого клея» на основе массивов углеродных нанотрубок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-32-00652 мол_а.

ЛИТЕРАТУРА

1 Jin, X., Tan, H., Wu, Z., et.al. Continuous, Ultra-lightweight, and Multipurpose Super-aligned Carbon Nanotube Tapes Viable over a Wide Range of Temperatures // *Nano Lett.*, Vol. 19, p.6756–6764, 2019.

2 Il'ina, M.V., Konshin, A.A., Il'in, O.I., Rudyk, N.N., Fedotov, A.A., Ageev, O.A. Investigation of the influence of geometric parameters of carbon nanotube arrays on their adhesion properties // *J. Phys. Conf. Ser.*, Vol. 993, p.012025, 2018.

3 Ghoranneviss, M., Elahi, A.S. Review of carbon nanotubes production by thermal chemical vapor deposition technique // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 629, p.158–164, 2016.

4 Xu, L., Jiang, D., Fu, Y-F., Xavier, S., et.al. Effect of substrates and underlayer on CNT synthesis by plasma enhanced CVD // *Adv. Manuf.*, Vol. 1, p. 236–240, 2013.