

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
Институт машиностроения, материалов и транспорта
Высшая школа физики и технологий материалов

Работа допущена к защите

Руководитель ОП

_____ Е.В. Афанасьева

« ___ » июня 2021 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА
ПОДГОТОВКА КАТАЛИЗАТОРА И ОСАЖДЕНИЕ
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

по направлению 28.03.01 Нанотехнологии и микросистемная техника
по образовательной программе

28.03.01_01 Технологии материалов и изделий микросистемной техники

Выполнил

студент гр.3332801/70101

В. И. Погодина

Руководитель

Ведущий инженер, старший
преподаватель ВШФиТМ

Л. А. Филатов

Консультант по нормоконтролю

Л. А. Филатов

Санкт-Петербург

2021

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПЕТРА ВЕЛИКОГО**

**Институт машиностроения, материалов и транспорта
Высшая школа физики и технологии материалов**

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель ОП

_____ Е. В. Афанасьева

« ___ » _____ 2021 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

студенту Погудиной Вере Ивановне, группа 3332801/70101.

1. Тема работы: Подготовка катализатора и осаждение углеродных нанотрубок плазмохимическим методом.
2. Срок сдачи студентом законченной работы: не позднее 08.06.2021 г.
3. Исходные данные по работе: отчеты о прохождении практики.
4. Содержание работы (перечень подлежащих разработке вопросов):

Целью работы является получение катализатора в виде тонкой пленки железа методом катодного распыления и проверка его эффективности путем осаждения УНТ методом плазмохимического осаждения в разряде постоянного тока на имеющемся оборудовании.

В рамках предложенной цели работы при лимите отведенного для нее времени были поставлены следующие задачи: разработать методику проведения катодного распыления для получения слоя катализатора, разработать методику контроля толщины слоя железа, а также провести эксперименты по проверке эффективности полученных каталитических структур путем осаждения массива углеродных нанотрубок.

5. Перечень графического материала (с указанием обязательных чертежей): нет.

6. Консультант по работе: нет.

7. Дата выдачи задания: 11.09.2020 г.

Руководитель ВКР _____

Л. А. Филатов

Задание принял к исполнению 11.09.2020 г.

Студент _____

В. И. Погудина

РЕФЕРАТ

Работа содержит: 44 страницы, 22 рисунка, 3 таблицы, 13 источников.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ, МАССИВЫ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В ПЛАЗМЕ РАЗРЯДА ПОСТОЯННОГО ТОКА, КАТОДНОЕ РАСПЫЛЕНИЕ.

Тема выпускной квалификационной работы: «Подготовка катализатора и осаждение углеродных нанотрубок плазмохимическим методом».

В данной работе рассмотрены возможности получения слоя катализатора в виде тонкой пленки железа для осаждения массивов углеродных нанотрубок методом катодного распыления, разработана методика контроля параметра, аналогичного толщине, слоя железа. Для проверки эффективности каталитических структур на них были осаждены массивы углеродных нанотрубок методом плазмохимического химического осаждения из газовой фазы в плазме разряда постоянного тока.

ABSTRACT

The work contains: 44 pages, 22 figures, 3 tables, 13 sources.

KEYWORDS: CARBON NANOTUBES, ARRAYS OF CARBON NANOTUBES, DIRECT CURRENT PLASMA ENHANCE CHEMICAL VAPOR DEPOSITION, ION SPUTTERING.

The theme of the final qualification work: "Preparation of a catalyst and the deposition of carbon nanotubes by the direct current plasma enhance chemical vapor deposition".

In this work, the possibilities of obtaining a catalyst layer in the form of a thin iron film for the deposition of arrays of carbon nanotubes by the method of ion sputtering are considered, and a method for controlling a parameter similar to the thickness of an iron layer. To test the efficiency of the catalytic structures, arrays of carbon nanotubes were deposited on them by the method of direct current plasma enhance chemical vapor deposition.

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	6
ВВЕДЕНИЕ	7
1.1 Свойства углеродных нанотрубок.....	8
1.2 Получение вертикально ориентированных массивов УНТ	11
1.3 Постановка задач.....	19
2.1 Описание имеющегося оборудования.....	20
2.3 Методика катодного распыления железа.....	26
2.3 Оценка толщины слоя железа фотокolorиметрическим методом	31
2.4 РЭМ.....	34
3.1 Выбор условий осаждения железа	35
3.2 Исследование роста УНТ на каталитических структурах.....	37
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	42
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	43

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

УНТ – углеродные нанотрубки

МУНТ – массив углеродных нанотрубок

ХОГФ – химическое осаждение из газовой фазы

ПХОГФ – плазмохимическое осаждение из газовой фазы

РЭМ – растровая электронная микроскопия

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время углеродные нанотрубки находят все больше применений благодаря своим уникальным свойствам, прежде всего, большой удельной поверхности и автоэмиссионным характеристикам. Углеродные нанотрубки можно получать несколькими методами: лазерная абляция, электродуговое испарение, химическое осаждение из газовой фазы. Последним методом возможно получение массивов углеродных нанотрубок, превосходящих характеристики отдельных нанотрубок.

Для синтеза массива углеродных нанотрубок методом химического осаждения из газовой фазы необходим катализатор. Чаще всего катализатор – это тонкая пленка железа, никеля или кобальта. Получение тонких пленок металлов возможно различными методами: вакуумное термическое испарение, электролитическое осаждение, атомно-слоевое осаждение, плазмохимическое осаждение, химическое осаждение из газовой фазы, молекулярно-лучевая эпитаксия, магнетронное распыление, катодное распыление и др.

Метод катодного распыления может быть реализован на имеющейся установке плазмохимического осаждения из газовой фазы в разряде постоянного тока и интересен для получения слоя катализатора для последующего осаждения углеродных нанотрубок.

Цель работы состоит в получении катализатора в виде тонкой пленки железа методом катодного распыления и проверки его эффективности путем осаждения УНТ методом плазмохимического осаждения в разряде постоянного тока на имеющемся оборудовании.

1.1 Свойства углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки – одна из аллотропных модификаций углерода, обладающая высокой механической и термической прочностью, химической инертностью, экстремальным значением электро- и теплопроводности. Индивидуальная УНТ представляет из себя полую цилиндрическую структуру, состоящую из одной или нескольких графеновых плоскостей. В зависимости от количества графеновых плоскостей трубки делятся на одно- и многостеночные. В зависимости от метода получения, условий процесса и дополнительной обработки УНТ могут быть свободными, в виде порошкообразного материала, или закрепленными на носителе.

Длина УНТ больше ее диаметра, то есть УНТ имеет высокое аспектное отношение. Благодаря высокому аспектному отношению напряженность электрического поля в окрестности головки нанотрубки в сотни раз превышает соответствующую среднюю по объему напряженность электрического поля, создаваемого внешним источником [1]. Это приводит к аномально высокому значению тока эмиссии при сравнительно низком приложенном к УНТ напряжении.

Ещё одно свойство УНТ – большая удельная поверхность. Высокая удельная поверхность определяет особенности электрохимических и адсорбционных характеристик УНТ. Большая удельная поверхность УНТ и их эмиссионные свойства являются наиболее важными для прикладного использования.

Для масштабирования вышеуказанных полезных свойств выращивают массив УНТ – планарную структуру, использующуюся как основа для разного рода микроэлектронных приборов. Расположение УНТ в пространстве может быть разное. В зависимости от этого массивы делят на неупорядоченные и выровненные (рисунок 1). Выровненные вертикально ориентированные массивы углеродных нанотрубок представляют собой

уникальную микроструктуру, состоящую из углеродных нанотрубок, ориентированных перпендикулярно поверхности подложки.

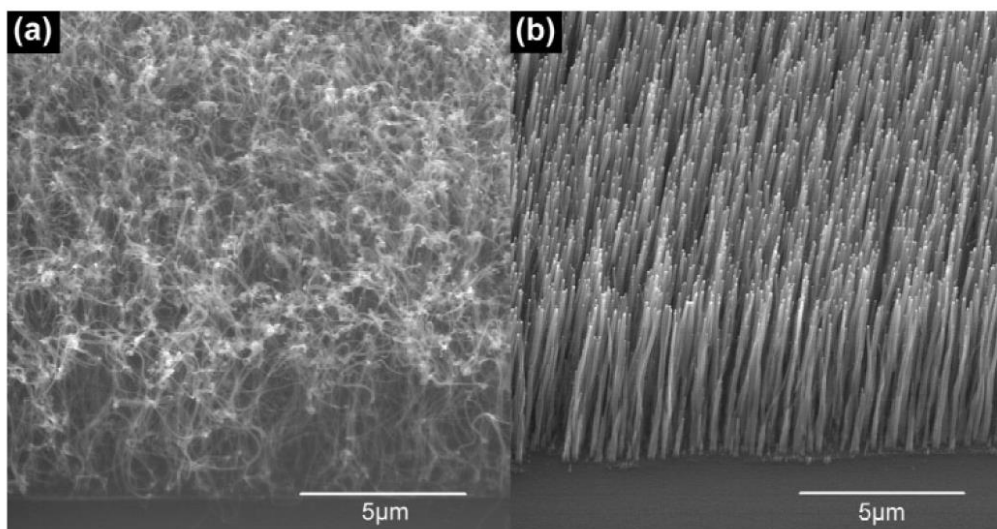


Рисунок 1 – Массивы УНТ а) неупорядоченные и б) выровненные [2]

Свойства неупорядоченных массивов УНТ менее предсказуемы и воспроизводимы. Но, обладая большой доступной площадью поверхности, низким сопротивлением и высокой стабильностью, неупорядоченные массивы УНТ являются подходящими материалами в химии в роли адсорбентов и в электрохимии для применения их в качестве электродов и носителей катализаторов, например, в топливных элементах [3]. Выровненные же массивы УНТ используют для более «умных» назначений и применяют как основу для эмиттеров (в электронных дисплеях, источниках рентгеновского излучения, люминесцентных источниках света, вакуумной электронике, генераторах СВЧ диапазона, газовых сенсорах), катодных материалов аккумуляторов и суперконденсаторов. Эмиттеры с катодами, содержащими УНТ, становятся вне конкуренции с приборами, действие которых основано на полевой эмиссии, так как достижение тех же характеристик достигается при приложении меньшей разности потенциалов. Разработка эмиттеров на основе УНТ ведет к усовершенствованию электронных приборов - их миниатюризации и снижению энергопотребления.

В основе использования МУНТ как катода лежит явление автоэлектронной эмиссии - туннелирование электрона через потенциальный барьер при приложении электрического поля. Автоэмиссионные катоды также называют холодными катодами, так как для их работы не требуется нагрев. Преимуществом таких приборов перед полупроводниковыми является их высокая стойкость к воздействию температуры и радиации.

Углеродные нанотрубки являются более термостойкими, чем острийные катоды, изготавливаемые с помощью литографических методов. Острия таких катодов при высоких температурах могут изменить свою форму, а от формы острия, радиуса его кривизны сильно зависят автоэмиссионные характеристики. В этом плане УНТ более устойчивы, так как между атомами углерода прочная ковалентная связь. Также у УНТ наблюдается уменьшение рабочего напряжения, которое в значительной степени обусловлено высоким значением коэффициента усиления электрического поля из-за высокой шероховатости вершин УНТ и аспектного отношения нанотрубок.

Эмиссионные свойства зависят не только от структуры и ориентации индивидуальной УНТ, но и от того, в каком окружении трубка находится. Коэффициент усиления поля зависит от расположения УНТ друг относительно друга. При близко расположенных УНТ возникает проблема экранирования электрического поля (рисунок 2). Оптимальное относительно плотности тока расстояние между трубками примерно вдвое раз больше высоты индивидуальной УНТ [2]. Наиболее точно управлять расположением центров роста трубок можно используя литографические методы для локализации расположения катализатора. Управление ориентацией УНТ можно осуществлять, осаждая УНТ методом ПХОГФ в плазме разряда постоянного тока. Это оптимальные решения для получения эмиттеров с наилучшими характеристиками.

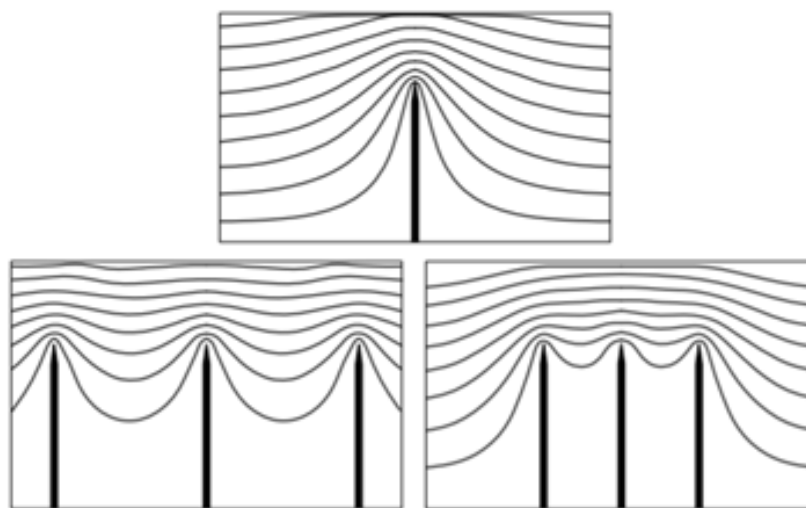


Рисунок 2 – Расчетное распределение линий электрического поля около вертикально расположенных углеродных нанотрубок в зависимости от их расположения [2]

Массивы УНТ являются уникальным материалом и в будущем при оптимально выбранных условиях получения и налаженном производстве могут эффективно применяться в различных отраслях техники. Рассмотрим основные методы получения УНТ.

1.2 Получение вертикально ориентированных массивов УНТ

Существуют три основных метода синтеза УНТ – электродуговой метод, лазерная абляция и каталитическое химическое осаждение из газовой фазы.

Метод электродугового разряда постоянного или переменного тока заключается в зажигании дуги между графитовыми анодом и катодом в атмосфере инертного газа (He или Ar). Схема установки для получения УНТ данным методом представлена на рисунке 3. Дуговой разряд между графитовыми электродами, находящимися на расстоянии 1-2 мм, горит в камере с водяным охлаждением стенок, давление буферного газа составляет порядка 67 кПа [1]. Буферный газ – газ, благодаря которому в реакторе поддерживается определенное давление, а также выступающий в роли газ-носителя. Температура плазмы в межэлектродной области достигает нескольких тысяч °С, при такой температуре графит с анода активно

испаряется. В результате конвекции атомы углерода уносятся из горячей зоны разряда в более холодную его часть, при этом происходит сублимация графита. Часть сублимированного материала принимает форму УНТ и осаждается на холодных стенках камеры или на торцевой поверхности катода. Данная технология была разработана Кретчмером в 1990 году для получения фуллеренов. В 1991 году в продуктах термического разложения графита в электрической дуге Иджима впервые наблюдал УНТ.

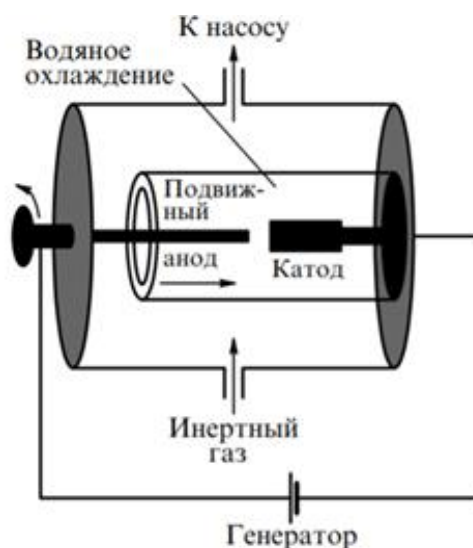


Рисунок 3 – Схема установки для получения нанотрубок электродуговым методом (схема Кретчмера) [1]

Метод лазерной абляции основан на испарении графитовой мишени лазерным импульсом в атмосфере буферного газа. Схема установки представлена на рисунке 4. Графитовая мишень помещена в длинную кварцевую трубу, расположенную внутри цилиндрической печи, поддерживающей температуру порядка 1000 °С. Буферный газ (He или Ar) при давлении 67 кПа продувает реактор с небольшой скоростью [1]. Торцевая часть графитовой мишени подвергается импульсному облучению сфокусированным лазерным лучом. Участок мишени, на которую направлен луч, распыляется. Продукты термического распыления графита уносятся из горячей области потоком буферного газа и осаждаются на поверхности охлаждаемого коллектора. Продукт, осажденный на коллекторе, содержит фуллерены, графитовые наночастицы и многослойные нанотрубки.

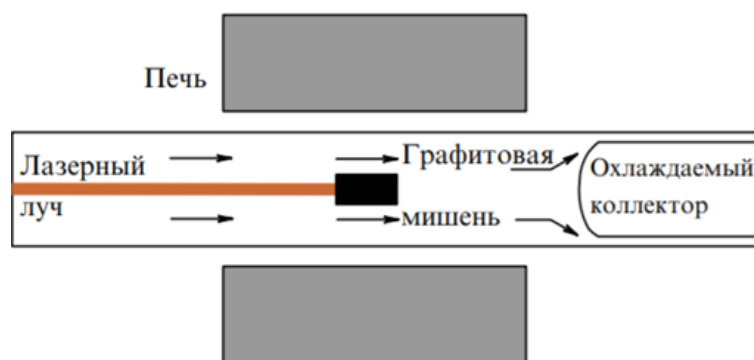


Рисунок 4 – Схема установки для получения УНТ [1]

С помощью электродугового метода и метода лазерной абляции на выходе получается порошкообразный продукт. Для использования порошкообразного продукта в качестве основы микроскопических приборов необходимо совершать дополнительные манипуляции по их выстраиванию и выравниванию на какой-либо основе, что затруднительно. С помощью же каталитического химического осаждения из газовой фазы получается самоорганизующаяся система – массив УНТ, закрепленный на подложке.

На рисунке 5 представлена схема установки каталитического химического осаждения из газовой фазы. Для осуществления метода подложка покрывается слоем катализатора. Функция катализатора заключается в образовании с продуктами пиролиза углеводородов более реакционноспособных промежуточных соединений, позволяющих снизить энергию активации химической реакции образования графена, который является основой УНТ [4]. Классические катализаторы, используемые в процессе – Fe, Co или Ni, а также их сплавы.

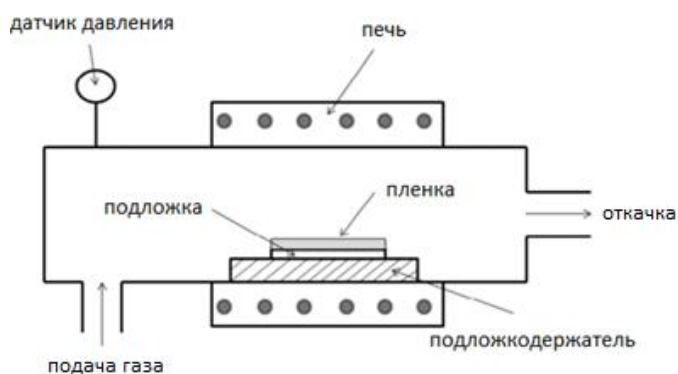


Рисунок 5 – Схема установки каталитического химического осаждения из газовой фазы

Процесс каталитического химического осаждения из газовой фазы проходит следующим образом. Подложка с катализатором нагревается примерно до 800 °С (или другой температуры, достаточной для перехода катализатора в жидкое агрегатное состояние) в атмосфере буферного газа. При выходе установки синтеза УНТ на режим морфология катализатора меняется в процессе нагрева. Изначально сплошные тонкие пленки катализатора в процессе его обработки, будь то отжиг или обработка в плазме разряда, приобретают островковую структуру. Обработка катализатора приводит к улучшению его свойств и называется активацией.

Чтобы инициировать рост нанотрубок, в реактор подают два газа: технологический газ / газ-восстановитель (например, аммиак, азот или водород) и углеродсодержащий газ (например, ацетилен, этилен, этанол или метан). Поступающие в систему углеводороды каталитически разлагаются на поверхности нагретого металла на атомы углерода и водород. Образующийся водород десорбируется. Поверхностные же атомы углерода растворяются в частице металла и диффундируют к более холодной «тыльной» стороне частицы. На более холодной стороне частицы создается пересыщение раствора по углероду, начинается выделение графеновых слоев, которые в результате возникающих на неровностях металлической частицы механических напряжений могут образовывать порообразные структуры, что приводит к образованию УНТ. То есть для зародышеобразования трубок важно наличие отдельных наночастиц (или неровностей) металла на поверхности подложки.

Диссоциацию углеводородов можно интенсифицировать электронными ударами в плазме газового разряда. Метод плазмохимического осаждения из газовой фазы незначительно снижает температуру роста МУНТ по сравнению с ХОГФ [5]. Реакторы ПХОГФ классифицируются по типу источника плазмы, используемого для генерации газового разряда. Источником плазмы может быть разряд постоянного тока или

высокочастотный разряд. Подробнее рассмотрим реактор ПХОГФ с генерацией плазмы разряда постоянного тока.

В реакторах ПХОГФ для генерации плазмы тлеющего разряда между анодом и катодом, которые размещены параллельно друг другу, используется приложение к электродам постоянного напряжения (рисунок 6). В области между электродами создается сильное электрическое поле, и в результате ионизации газа загорается тлеющий разряд. В установках предусмотрены подложкодержатель, системы контроля температуры образцов, регулирования давления, расходов газов, электрической мощности и др.



Рисунок 6 – Схема установки ПХОГФ в плазме разряда постоянного тока

На примерах рассмотрим условия получения УНТ методом ПХОГФ в плазме разряда постоянного тока. В [6] подготовили регулярные массивы отдельно стоящих одиночных вертикально ориентированных УНТ (рисунок 7) с использованием массивов точек Ni, нанесенных на плоскую подложку Si. Осаждение УНТ проводилось при 550 °С и базовом давлении $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па. Ацетилен C_2H_2 (60 мл/мин.) и аммиак NH_3 (180 мл/мин.) использовались в качестве источника углерода и травильного газов при отрицательном смещении 450 В, приложенным к подложке. Длительность осаждения 10 мин.

В [7] был получен массив вертикально ориентированных УНТ, РЭМ изображение которого показано на рисунке 8. Массив получен на кремниевой пластине с использованием в качестве катализатора частиц Ni. Перед осаждением образцы нагревали до 750 °С и выдерживали при этой температуре в течение 15 мин. для отжига слоя катализатора. Осаждение

проводилось в плазме разряда постоянного тока при расходе NH_3 100 мл/мин. и расходе C_2H_2 , составляющем 20-75% от расхода аммиака, напряжении смещения - 600 В, давлении 460 Па и температуре 750 °С. Межэлектродное расстояние составляло 2 см. Осаждение проводилось в течение 15 мин.

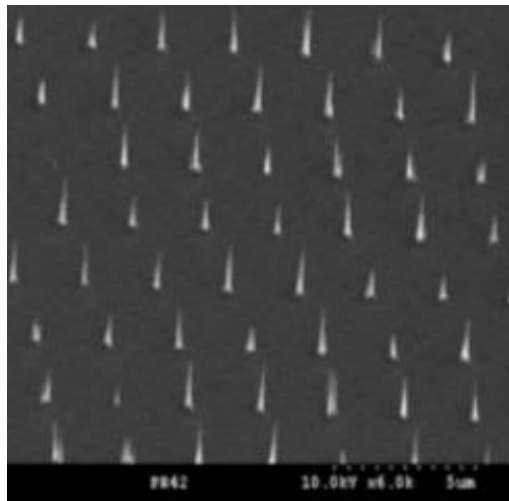


Рисунок 7 – РЭМ изображение массивов отдельно стоящих УНТ [6]

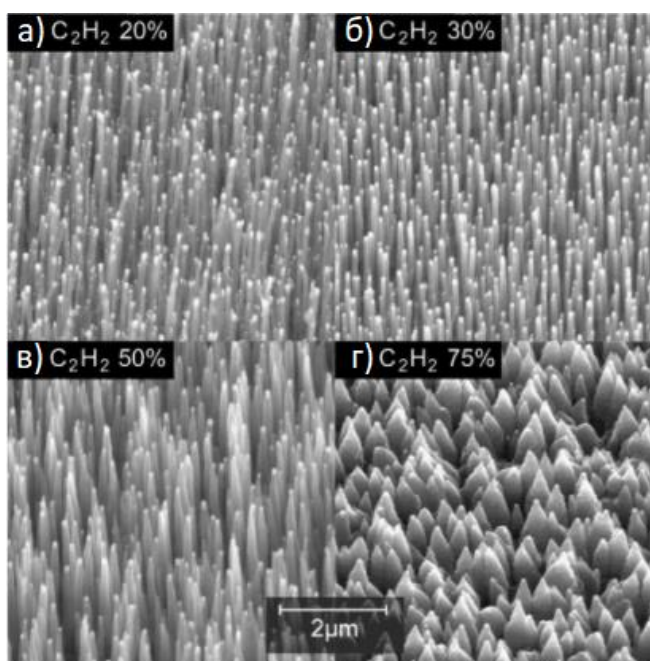


Рисунок 8 – РЭМ изображение МУНТ, осажденных при расходе ацетилена, составляющем а) 20 %, б) 30 %, в) 50 % и г) 75 % от расхода аммиака (100 мл/мин.) [7]

В [8] на кремниевые подложки были нанесены пленки Ni разной толщины. Была проведена предварительная обработка (активация) поверхности образца в плазме разряда постоянного тока в течение 5 минут для преобразования пленки никеля в островки нанометрового размера.

Активация проводилась в атмосфере NH_3 с расходом 180 мл/мин. К подложке прикладывалось смещение - 450 В. На следующем этапе для роста УНТ дополнительно вводился газ C_2H_2 с расходом 60 мл/мин. Рост УНТ проводился при 600 °С.

На рисунке 9 (а, б, в) показаны РЭМ изображения каталитических островков Ni, которые образовались во время предварительной обработки в плазме NH_3 и служили центрами зародышеобразования УНТ. Первоначальная толщина пленки катализатора влияла на размер и расположение каталитических частиц, а следовательно, диаметр и расположение выращиваемых УНТ. Чем толще пленка, тем меньше плотность расположения островков катализатора. На рисунке 9 (г, д, е) наблюдается, что УНТ, выросшие на тонкой пленке Ni, преимущественно вертикальные, со средним диаметром 20 нм и высотой 10 мкм [8]. Некоторые трубки изогнуты из-за своего веса и аспектного отношения (отношения высоты к диаметру).

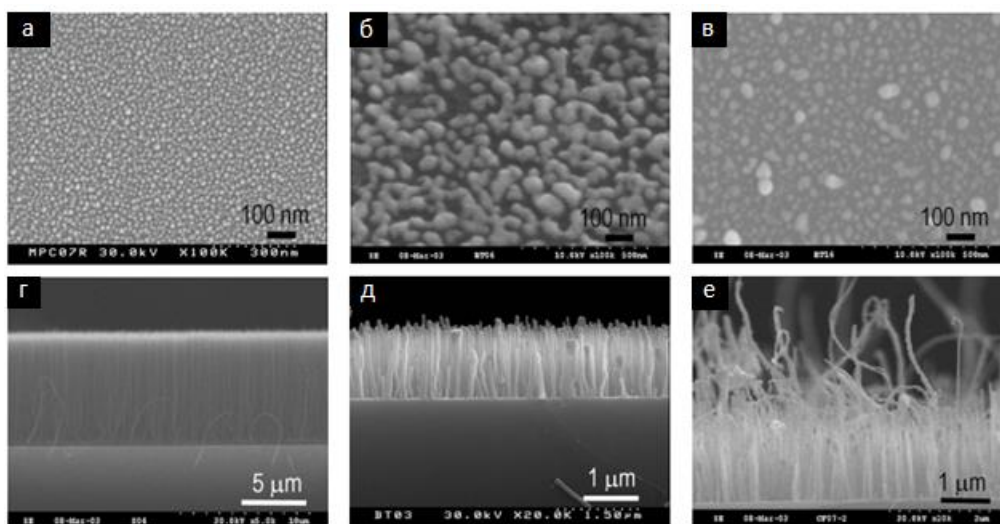


Рисунок 9 – РЭМ изображения частиц катализатора, образовавшихся из пленок Ni толщиной а) 10, б) 30 и в) 20 нм, РЭМ изображения МУНТ, осажденных на соответствующих катализаторах (г, д, е) [8]

В [9] в качестве исходной подложки использовалась кремниевая пластина с нанесенными пленками хрома и никеля толщинами 20 и 10 нм соответственно. Формирование каталитических центров (активацию катализатора) проводили отжигом образца в атмосфере аргона и аммиака при

температуре 750°C (расход аргона – 40 мл/мин., расход аммиака – 15 мл/мин.). Осаждение УНТ проводили в плазме разряда постоянного тока, подавая в реактор смесь аммиака и ацетилена (расход ацетилена – 70 мл/мин., расход аммиака – 210 мл/мин.). Во время процессов давление в камере составляло 600 Па. РЭМ изображения массивов УНТ, полученных при длительности осаждения 5 мин. и 10 мин. показаны на рисунке 10. Высокая дефектность УНТ, выращенных в течение 5 мин., объясняется малой высотой и диаметром УНТ. Большая часть объема УНТ является каталитическим центром. При увеличении времени роста до 10 мин. достигается увеличение аспектного отношения и уменьшение дефектов УНТ.

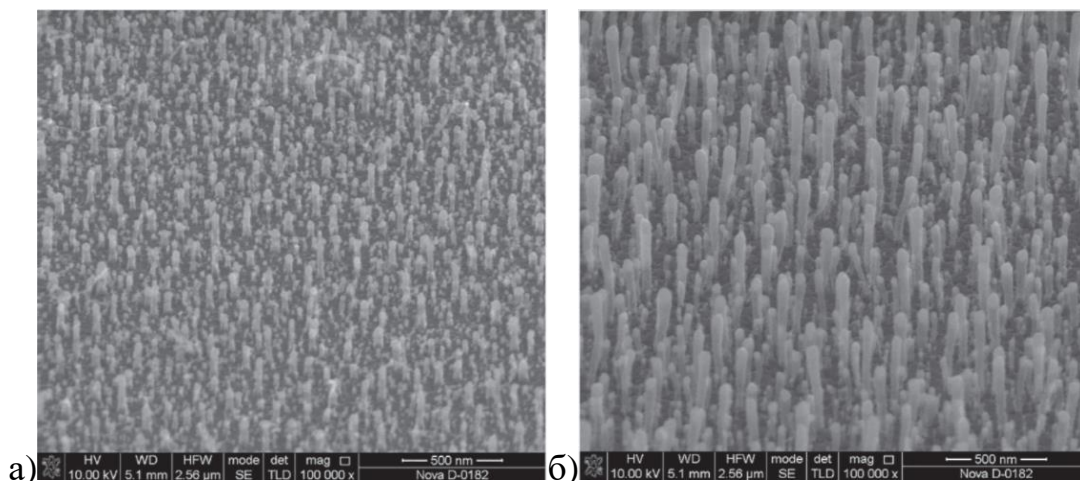


Рисунок 10 – РЭМ изображение массивов УНТ, полученных при длительности осаждения в а) 5 мин., б) 10 мин. [9]

В описанных выше примерах показана возможность осаждения массивов вертикально ориентированных относительно поверхности подложки УНТ. Условия осаждения в примерах имеют общие закономерности и схожий, воспроизводящий ориентацию роста УНТ, результат.

Также вероятность получения вертикально выровненных МУНТ существует при осаждении УНТ методом ПХОГФ в плазме высокочастотного разряда с дополнительным приложением электрического поля. В этом методе большее количество параметров, которые нужно подбирать, и помимо ВЧ генератора необходим источник постоянного тока.

В ПХОГФ в плазме разряда постоянного тока за счет меньшего количества варьируемых параметров проще подобрать условия и получить желаемый результат.

Постоянное электрическое поле ориентирует рост УНТ вдоль линий поля. Следовательно, для практического применения лучше получать МУНТ методом ПХОГФ в плазме разряда постоянного тока.

1.3 Постановка задач

УНТ обладает уникальными свойствами, прежде всего это ее эмиссионные характеристики и большая удельная поверхность. Для масштабирования этих свойств используют массив УНТ. Для применения в микроэлектронных приборах в качестве источника электронов с лучшими характеристиками необходим массив вертикально ориентированных и оптимально расположенных УНТ. Добиться получения такой структуры можно, локально нанося катализатор литографическим методом и далее осаждавая МУНТ методом ПХОГФ в плазме разряда постоянного тока, так как только этот метод в настоящее время проявляет себя надежным для получения массивов вертикально ориентированных углеродных нанотрубок.

Примеры статей показали, что оптимальными условиями для роста массива вертикально ориентированных УНТ являются межэлектродное расстояние 2 см, давление 460-600 Па, температура подложки 550-800 °С, расход ацетилена 1/5-1/2 от расхода аммиака, отрицательное смещение 450-600 В, время осаждения 5-15 мин.

Назначение МУНТ будет зависеть от катализатора. От катализатора зависит диаметр, высота и расположение УНТ. От толщины слоя катализатора зависит температура роста УНТ. Чем тоньше катализатор, тем меньше радиус каталитической частицы, образующейся в результате активации катализатора. Вследствие размерного эффекта (чем меньше радиус частицы, тем ниже температура плавления) температура роста УНТ может быть понижена.

Катализатор может быть получен различными методами, в том числе методом катодного распыления, подходящим для получения тонких пленок металлов. Процесс катодного распыления может быть осуществлен на имеющейся установке ПХОГФ благодаря возможности смены полярности электродов.

Для достижения цели работы, описанной во введении, определены следующие задачи:

- разработка процесса катодного распыления;
- разработка методики контроля толщины слоя железа.

2.1 Описание имеющегося оборудования

Метод ПХОГФ в разряде постоянного тока является одним из методов получения массива углеродных многостеночных нанотрубок. В качестве основы образца используется кремниевая пластина, покрытая слоем катализатора. Осаждение УНТ осуществляется в несколько этапов: подготовка и очистка кремниевой пластины, получение на поверхности кремниевой пластины слоя катализатора, активация поверхности катализатора плазмой разряда постоянного тока и формирование в плазме разряда вертикально ориентированных углеродных нанотрубок.

Осаждение МУНТ методом ПХОГФ в плазме разряда постоянного тока проводится на имеющейся установке ПХОГФ. Рассмотрим системы установки: реактор, система электрообеспечения, газовая и вакуумная системы.

Конструктивно реакторный блок (рисунок 11) выполнен из кварцевой трубы 1. Герметизация верхнего и нижнего торцов реактора выполнена по принципу уплотнения Вильсона. Нижнее уплотнение из нержавеющей стали (2, 5, 11) смонтировано на рабочем столе с помощью 6 и соединено с форвакуумным насосом через стеклянный кран. Здесь же расположен датчик давления. Вакуумирование реактора осуществляется с помощью пластинчато-роторного насоса.

Верхнее уплотнение (7, 8, 10) представляет собой фланец, выполненный из фторопласта. В уплотнении с помощью уплотнения Вильсона 9 герметично закреплен патрубок, через который в камеру поступает газ. Патрубок является тоководом, на конце которого закреплен дискообразный анод 4.

Нагрев осуществляется при помощи резистивной печи, встроенной в кварцевый пьедестал 3, заполненный теплоизоляционным материалом. Для снижения тепловых потерь нагревателя на излучение используется танталовый экран, размещенный вдоль боковой поверхности пьедестала. Помимо внутренней печи для экранирования тепла и дополнительного нагрева внутренней части реактора предусмотрена внешняя печь (на рисунке отсутствует). Контроль температур печей реализуется терморегулятором 2ТРМ-1 фирмы «ОВЕН».

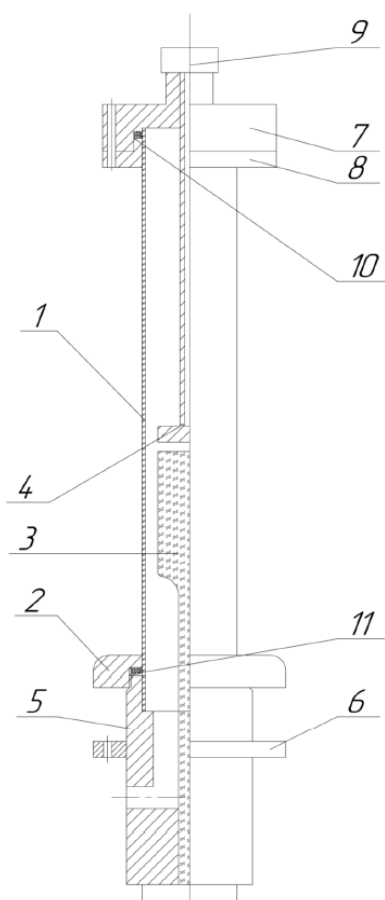


Рисунок 11 – Схема реактора ПХОГФ: 1 – кварцевая труба; 2 – герметизирующий вентиль; 3 – пьедестал; 4 – анод; 5 – корпус реактора; 6 – фланец крепления к столу; 7 – крышка верхнего уплотнения; 8 – фланец верхнего уплотнения; 9 – уплотнение Вильсона герметизации анода; 10 – прокладка; 11 – прокладка.

Газо-вакуумная система (рисунок 12) состоит из магистралей подачи аргона, аммиака, ацетилена и магистрали напуска атмосферы в реактор. Каждая магистраль имеет устройство регулировки расхода газа 12 (ротаметры марки РМ-ГС 0016), запорный клапан 10 и стабилизатор давления 8. Рабочий газ подается в реактор из баллона. Баллоны аргоновой и ацетиленовой магистралей оснащены редукторами с манометрами высокого и малого давления. Откачку осуществляют при помощи пластинчато-роторного насоса Edwards 40 E2M40. Скорость откачки регулируют стеклянным вакуумным краном 2. Давление в камере измеряют при помощи резистивного датчика давления 3 (марки ПМТ-6) вакуумметра 1ЗВТ-3003. Для более точного измерения давления к прибору подключен внешний вольтметр. По градуировочному графику и показаниям вольтметра определяют давление в реакторе.

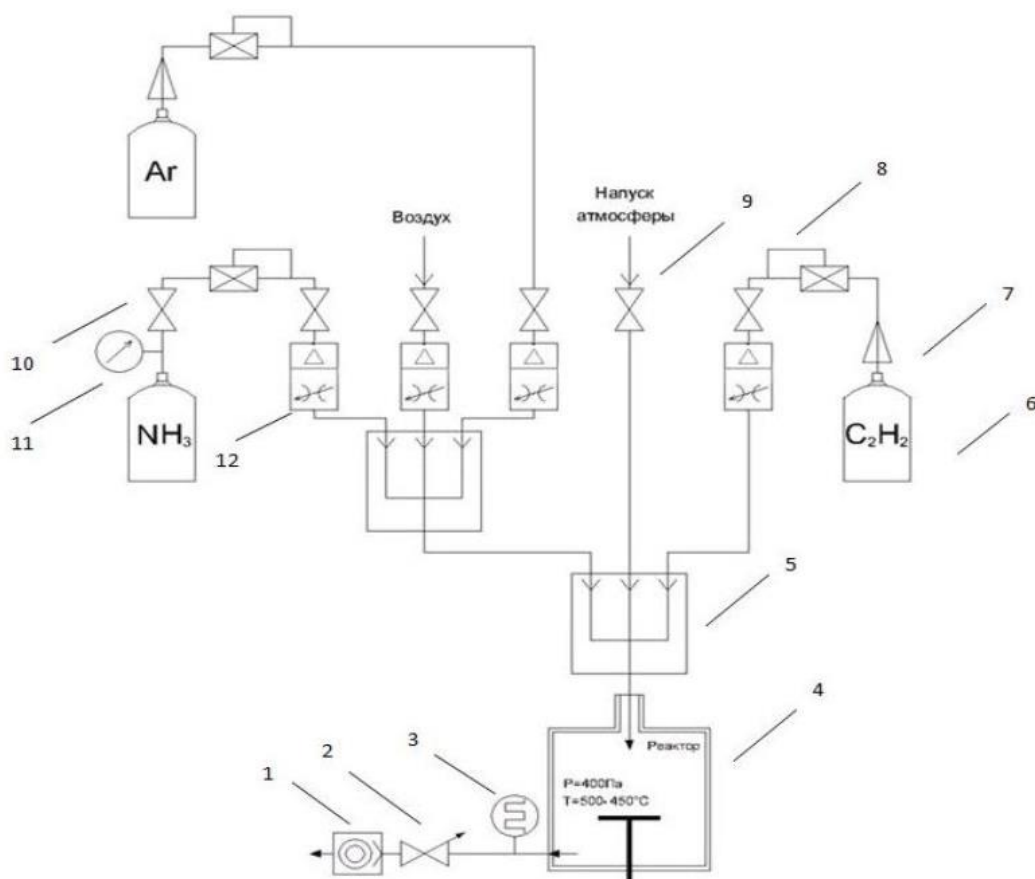


Рисунок 12 – Схематичное изображение газо-вакуумной системы установки ПХОГФ:
 1 – насос; 2 – кран-отсекатель насоса от реакторного блока;
 3 – датчик давления; 4 – реакторный блок; 5 – сумматор потоков; 6 – баллоны рабочих газов; 7 – редукторы; 8 – стабилизаторы давления; 9 – кран напуска атмосферы;
 10 – запорные клапаны; 11 – манометр; 12 – ротаметры с натекателями

В электрической схеме установки ПХОГФ условно можно выделить три блока. Включение блоков осуществляется при помощи магнитных пускателей (МП1-3). Первый блок включает в себя систему подачи напряжения для поджига и поддержания электрического разряда в реакторе. Второй блок включает в себя цепь питания двигателя, необходимого для передачи момента пластинчато-роторному насосу. Третий блок включает в себя систему нагрева, состоящую из внутренней и внешней печи, и контроля температуры пьедестала. Подробнее рассмотрим электрическую схему источника плазмы установки ПХОГФ (рисунок 13). Задействованы источник переменного напряжения (G), магнитный пускатель (МП), автотрансформаторы (ЛАТР1 и ЛАТР2), трансформатор (ТР1), диодный мост (ДМ), конденсатор (С1), резисторы (R, R1, R2 и R3), амперметр постоянного тока (А), электроды (анод и катод). Диодный мост используется в качестве выпрямителя, для уменьшения пульсаций тока используется простейший фильтр – конденсатор. Параллельно конденсатору подключен резистор, необходимый для разрядки конденсатора большой емкости (22 мкФ).

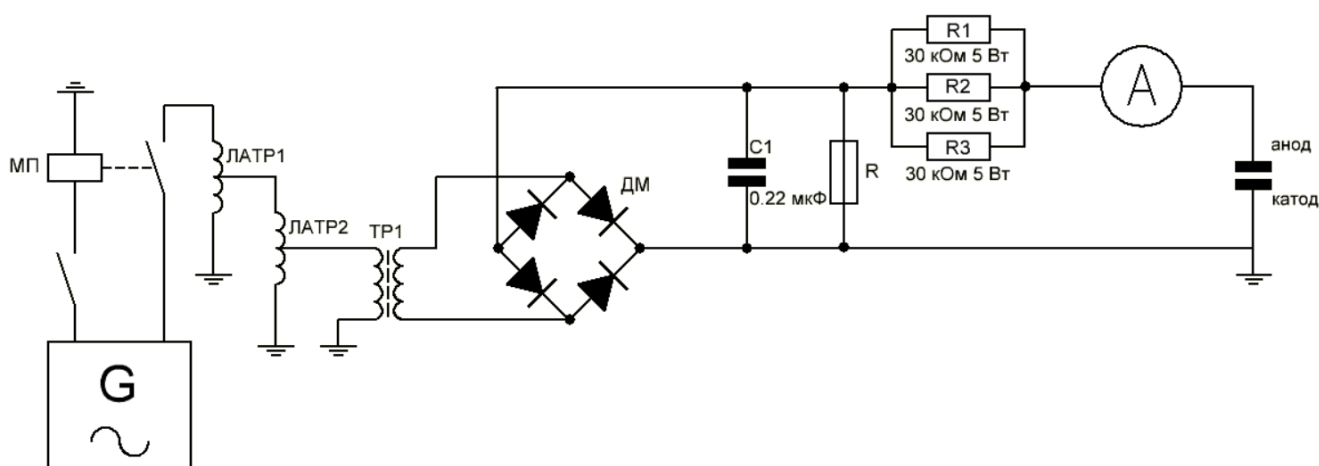


Рисунок 13 – Электрическая схема источника плазмы установки ПХОГФ

2.2 Методика осаждения УНТ

Осаждение УНТ на установке, рассмотренной в пункте 2.1 осуществляется по описанной ниже методике.

1. Поместить подложки на катод в реакторе.
2. Подать электропитание на установку, включив тумблеры автомата.

3. Открыть баллоны с рабочими газами и их редукторы (Ar, NH₃, C₂H₂)
4. Включить вакуумный насос тумблером «насос». Перед началом откачки реактора проверить закрытие вентиля «Атмосфера».
5. Включить вакуумметр 13ВТ-3003. Показания вакуумметра контролировать по подключенному к прибору мультиметру с помощью приложенной градуировки датчика давления ПМТ-6.
6. Включить подачу Ar, открыв вентиль соответствующей магистрали. Выставить требуемый расход газа с помощью натекателя ротаметра.
7. Выставить рабочее давление при помощи стеклянного крана между реактором и насосом, плавно приоткрывая и закрывая его. Контроль осуществлять по внешнему мультиметру вакуумметра.
8. Включить нагрев печей тумблером «печь».
9. При помощи регулятора температуры задать нужную температуру.
10. После нагрева печи до заданной температуры подать в реактор NH₃, открыв вентиль соответствующей магистрали. Выставить требуемый расход газа с помощью натекателя ротаметра.
11. После того как печь выйдет на требуемую температуру, для стабилизации температуры шайбы и образца выдержать ее при данной температуре в течение 10 минут.
12. После стабилизации температуры прекратить подачу аргона и увеличить расход аммиака до рабочего значения. Подготовиться к работе с ацетиленовым ротаметром: уточнить его расход в количестве делений ротаметра, а также показания датчика давления для осаждения.
13. Провести активацию катализатора плазмообработкой (предварительная обработка необходима для удаления загрязнений и поверхностных окислов): инициировать тлеющий разряд включением тумблера «источник ионов» и поворотом ручки автотрансформатора до достижения показаний тока на амперметре заданного значения.

- Выдержать запланированное время. Моментом окончания обработки поверхности станет начало подачи ацетилена в реактор.
14. Медленно начать подачу ацетилена необходимого расхода с помощью натекателя ротаметра. Момент самого начала подачи ацетилена является точкой отсчета время осаждения УНТ. Процесс осаждения заканчивается после закрытия ротаметра C_2H_2 . При подаче ацетилена поддерживать ток заданного значения.
 15. В течение осаждения непрерывно поддерживать заданные значения расходов рабочих газов, ток разряда и рабочее давление. По окончании заданного на процесс осаждения времени, прекратить подачу ацетилена, последовательно закрыв натекатель и вентиль ацетиленовой магистрали.
 16. Через 5-10 секунд по окончании подачи ацетилена снять высокое напряжение с электродов.
 17. Включить подачу Ar и уменьшить расход NH_3 до заданного значения.
 18. Выключить нагрев печи.
 19. Когда печь остынет до $400\text{ }^{\circ}C$, выключить подачу аммиака. Когда температура опустится ниже $150\text{ }^{\circ}C$, прекратить подачу аргона. Затем закрыть все используемые в работе ротаметры, вентиль, редукторы и баллоны.
 20. Прекратить откачку рабочей камеры. Перед выключением насоса закрыть стеклянный кран. С помощью потайного тумблера «насос» выключить насос. Подать атмосферу в реактор, открыв вентиль «атмосфера».
 21. Полностью открыть кран «реактор-насос» для контрольного напуска атмосферы в насос. Затем закрыть кран между реактором и насосом, а также вентиль «атмосфера».
 22. Выгрузить подложки из реактора.
 23. Поместить подложки в контейнер для хранения.
 24. Выключить электропитание установки.

Осаждение УНТ проводилось при следующих условиях: межэлектродное расстояние 2 см, расход аргона 25 мл/мин., расход аммиака 200 мл/мин., ток разряда 7,5 мА, расход ацетилена 100 мл/мин., время активации 30 сек, время осаждения 4 мин., температура катода 700 °С.

2.3 Методика катодного распыления железа

Слой катализатора может быть получен на установке ПХОГФ методом катодного распыления. Катодное распыление заключается в следующем. Между двумя электродами (анодом и катодом), находящимися в газе при низком давлении (1 - 50 Па) в атмосфере рабочего газа (например, аргона), при подаче постоянного напряжения, порядка 0,5 - 10 кВ, зажигается тлеющий разряд. Положительно заряженные ионы, образующиеся в плазме при ионизации атомов рабочего газа электронными ударами, направляются к катоду и бомбардируют его, катод распыляется. Атомы распыленной мишени осаждаются на подложке.

Установка ПХОГФ была адаптирована для получения катализатора методом катодного распыления. По умолчанию верхний электрод в установке ПХОГФ является анодом, поэтому для проведения процесса катодного распыления была проведена смена полярности электродов. Для смены полярности были поменяны местами провода, подключенные к выходам диодного моста. С учетом смены полярности переподключен амперметр постоянного тока (А). Потребовались большие токи, поэтому добавили резистор (R4) для увеличения суммарной мощности. Электрическая схема источника для проведения процесса катодного распыления представлена на рисунке 14. Разъемные соединения на схеме обозначены символами << или >>.

Для осуществления процесса катодного распыления к концу патрубка внутри реактора ПХОГФ закреплен проволокой дискообразный катод, выполненный из стали 45. Высота катода 5,3 мм, диаметр катода 23,5 мм. Химический состав стали 45 представлен в таблице 1. Также для

подтверждения состава мишени проведен рентгеновский энергодисперсионный микроанализ, результатами (рисунок 15) которого было подтверждено, что катод состоит из железа. Микроанализ был проведен на электронном микроскопе Supra 55 VP «Carl Zeiss», который оснащен системой для проведения микроанализа Oxford Instruments.

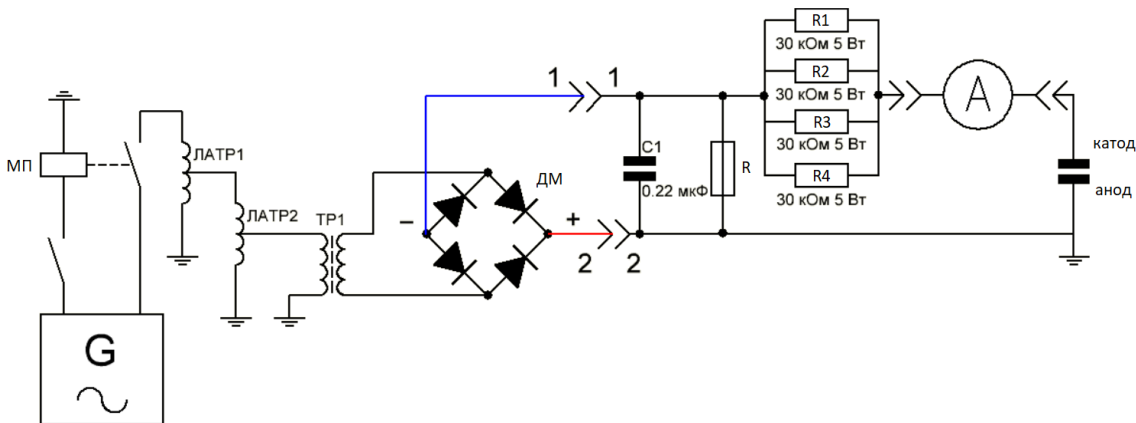


Рисунок 14 – Электрическая схема источника плазмы с возможностью смены полярности электродов

Таблица 1 - Химический состав стали 45 в массовых процентах [9]

C	0,14 - 0,22	Cr	до 0,3
Si	0,15 - 0,30	N	до 0,01
Mn	0,40 - 0,65	Cu	до 0,30
Ni	до 0,30	As	до 0,08
S	до 0,05	Fe	~97

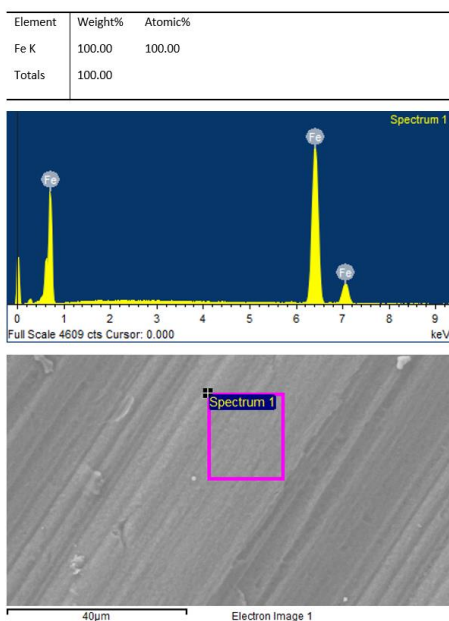


Рисунок 15 – Результаты рентгеновского энергодисперсионного микроанализа области на поверхности катода

На рисунке 16 представлена оснастка, необходимая для предотвращения распыления ионами аргона боковых стенок стального катода 1, закрепленного на токовводе 2. Оснастка представляет собой фторопластовый экран 3, плотно прилегающий к поверхности катода. Для предотвращения распыления токоввода из нержавеющей стали 2 сверху данная конструкция закрыта кварцевым диэлектрическим экраном 4. За счет применения оснастки плазма была локализована около лицевой части катода, за счет чего распыление этой части катода было интенсифицировано. Таким образом, площадь распыляемой части катода составила $4,34 \text{ см}^2$.

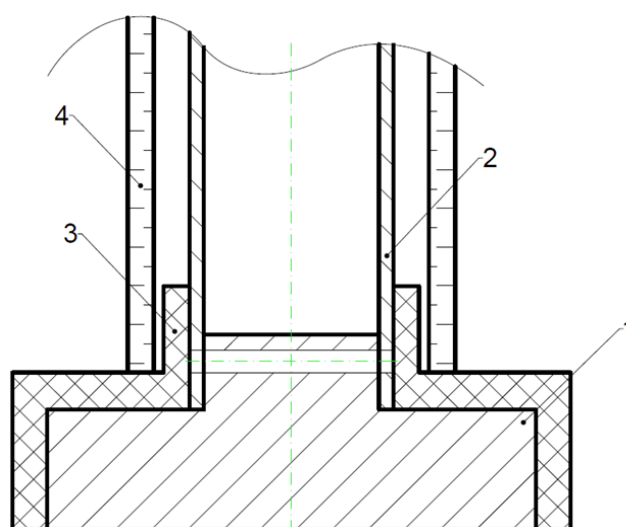


Рисунок 16 – Катод с оснасткой

В процессе распыления поверхность катода окислялась. Это видно по желтому цвету поверхности мишени (неокисленная мишень имеет серебристый цвет) на рисунке 17.



Рисунок 17 – Изображение лицевой окисленной части катода

Параметры процесса катодного распыления, которые можно варьировать: давление, расход аргона, межэлектродное расстояние, ионный ток, время распыления.

Перед проведением процесса катодного распыления были проведены подготовительные работы. Кремниевая подложка была поделена на пластины, пластины очищены кипячением в ацетоне в течение трех минут. Далее пластины были помещены в контейнер и перенесены к установке для проведения процесса. Далее действия выполнялись по следующей методике.

1. Загрузить подложки в реактор, герметизировать реактор.
2. Подать электропитание на установку.
3. Открыть баллон с рабочим газом Ar и редуктор магистрали.
4. Включить вакуумный насос.
5. Подсоединить вакуумметр 13ВТ-3003. Показания вакуумметра контролировать по подключенному к прибору мультиметру с помощью приложенной градуировки датчика давления ПМТ-6.
6. Перед началом откачки реакторного блока проверить закрытие вентиля «Атмосфера».
7. Открыв вентиль аргоновой магистрали и натекатель ротаметра, включить подачу Ar.
8. Подать газ в рабочую камеру и выставить требуемый расход с помощью натекателя ротаметра аргоновой магистрали.
9. Выставить рабочее давление при помощи стеклянного крана между реактором и насосом, плавно приоткрывая или закрывая его. Контроль осуществлять по мультиметру вакуумметра.
10. Включить нагрев внутренней печи, включив тумблер «печь».
11. При помощи регулятора температуры задать нужную температуру.
12. После того как печь выйдет на требуемую температуру, выдержать ее в течение 10 минут (для стабилизации температуры шайбы и образца).

13. После выхода на режим инициировать тлеющий разряд включив тумблер «источник ионов», выставить ток разряда заданного значения поворотом ручки автотрансформатора и поддерживать его. Также в течение процесса непрерывно поддерживать заданные значения расхода газа и рабочего давления.
14. По окончании времени процесса распыления прекратить подачу напряжения на электроды поворотом ручки автотрансформатора, выключить тумблер «источник ионов».
15. Прекратить подачу аргона, последовательно закрыв натекаТЕЛЬ ротаметра и вентиль аргоновой магистрали.
16. Выключить нагрев печи, вернув тумблер «печь» в исходное положение.
17. Прекратить откачку реактора. Перед выключением насоса закрыть стеклянный кран между реактором и насосом. Открыть вентиль «атмосфера» для напуска атмосферы в реактор. С помощью тумблера «насос» выключить насос.
18. Полностью открыть кран «реактор-насос» для контрольного напуска атмосферы в насос. Затем закрыть кран между реактором и насосом, а также вентиль «атмосфера».
19. Выгрузить подложки из реактора.
20. Поместить подложки в контейнер для хранения.
21. Выключить электропитание установки. Закрыть редуктор и баллон аргоновой магистрали.

Процессы катодного распыления проводились в следующих условиях: давление 35 Па, расход Ar 22 мл/мин., ионный ток – 5 мА, межэлектродное расстояние 2 см, температура образца 100 °С, длительность осаждения варьируется. Для оценки толщин слоев железа, полученных в экспериментах, была разработана методика, описанная в пункте 2.3.

2.3 Оценка толщины слоя железа фотоколориметрическим методом

Для анализа толщины тонких пленок применение стандартных методов определения толщины, таких как электронная микроскопия и эллипсометрия, не представляется возможным. Для определения «массовой толщины» использован колориметрический метод, обладающий высокой чувствительностью. Колориметрия — физический метод химического анализа, основанный на определении концентрации вещества по поглощению определенной области спектра электромагнитного излучения атомами, ионами, молекулами или комплексами анализируемого окрашенного раствора.

Применение колориметрии для определения толщины пленки железа (с допущением, что пленка однородна по толщине) предполагает полное растворение материала анализируемого слоя в рабочем растворе с последующим созданием цветного комплекса ионов анализируемого металла с большим коэффициентом поглощения [10]. Интенсивность окраски зависит от концентрации ионов и измеряется фотометрически. Полученные количественные данные позволяют пересчетом определить исходное распределение количества вещества на подложке — параметра, аналога толщине.

Для анализа использовалось окрашивающее водный раствор комплексное соединение тиоцианата железа (III), которое дает полосу с минимумом пропускания вблизи 460 - 480 нм в зависимости от концентрации ионов SCN^- [10]. Известно, что интенсивность окраски тиоцианата железа зависит от ряда факторов, таких как стабильность, концентрация и тип кислоты, соотношение железа / тиоцианата и температуры [11]. Также система должна быть кислой, чтобы предотвратить гидролиз Fe (III). Молярная абсорбционная способность метода $2,10 \cdot 10^4 - 3,55 \cdot 10^4$ л/(моль·см) [10, 12]. Для оптического пути 9,99 мм это соответствует чувствительности метода $2,82 \cdot 10^{-5} - 4,77 \cdot 10^{-5}$ М. Это соответствует

$1,58 \cdot 10^{-6}$ - $2,67 \cdot 10^{-6}$ г в 1 мл. $1,58 \cdot 10^{-6}$ г железа в 1 мл раствора и соответствует пленке железа толщиной 2 нм.

Для перевода железа в аналитическую форму были использованы растворы тиоцианата калия и сернокислого железа. H_2SO_4 использована для создания кислой среды, необходимой для предотвращения гидролиза, и $KSCN$ в роли комплексообразователя.

Для построения градуировочного графика готовилась серия растворов сернокислого железа с известной концентрацией. Приготовлены водные растворы серной кислоты ($2,88 \cdot 10^{-5}$ М), тиоцианата калия 0,18 М и сернокислого железа ($4,01 \cdot 10^{-5}$ М). Раствор сернокислого железа готовился следующим образом: травление в растворе $1 \cdot 10^{-4}$ М серной кислоты пяти пластин железа марки АРМКО (суммарное содержание других элементов — до 0,08 - 0,1 %, в том числе углерода — до 0,02 %) на водяной бане при температуре 95 °С в течение 50 минут. Для приготовления растворов использовалась дистиллированная вода из одной емкости, чтобы избежать влияния минерального состава воды при смешении растворов. Приготовление растворов одинаковой рН (1,5 рН) проводилось с целью сохранения кислотности среды при приготовлении комплексов с различной концентрацией железа.

Рассмотрим порядок расчета толщины слоя железа образца. Образец представляет собой кремниевую пластину, покрытую слоем железа методом катодного распыления. Для построения спектра пропускания определенного образца снималась серия спектров пропускания. Спектры пропускания снимались на приборе «Ocean Optics» Red Tide Spectrometer модели SE-7196 в диапазоне длин волн 350-1000 нм. Спектры снимались в режиме времени интеграции 15 мсек и усреднении просмотров в количестве 500. Для снятия спектров использовалась кювета с оптическим путем 9,99 мм. Для построения расчетного спектра пропускания снималось пять спектров пропускания: спектр раствора сравнения (а), спектр лампы (сразу после

снятия спектра раствора сравнения) (б), спектр анализируемого раствора (в), спектр лампы (сразу после снятия спектра анализируемого раствора) (г), спектр с выключенной лампой (д). Для снятия спектра раствора сравнения в кювету помещался раствор сернокислого тиоцианата калия, масса раствора фиксировалась. После снятия спектра (а) и (б) в кювету помещался образец. Растворение железа с образца проводилось в течение 8 минут. Далее снимались спектры (в), (г) и (д). Спектры лампы (б) и (г) снимались для последующего их сравнения и учета отношения сигналов в расчете спектра пропускания анализируемого раствора (и). Расчет проводился по формуле (1):

$$и = \frac{(в - д) \cdot (б - д)}{(а - д) \cdot (г - д)} \quad (1)$$

Для сглаживания рассчитанных спектров пропускания использовался метод Савицкого-Голея (количество точек 20, полином второго порядка). По обработанному спектру пропускания определялся минимум пропускания анализируемого раствора на длине волны 460 или 470 нм (в зависимости от концентрации). Правое плечо спектра пропускания должно быть на уровне единицы, поэтому определяли значение интенсивности на этом плече (например, при 700 нм). Значение минимума пропускания делили на это число. Пример спектра пропускания в диапазоне длин волн 400-900 нм изображен на рисунке 18.

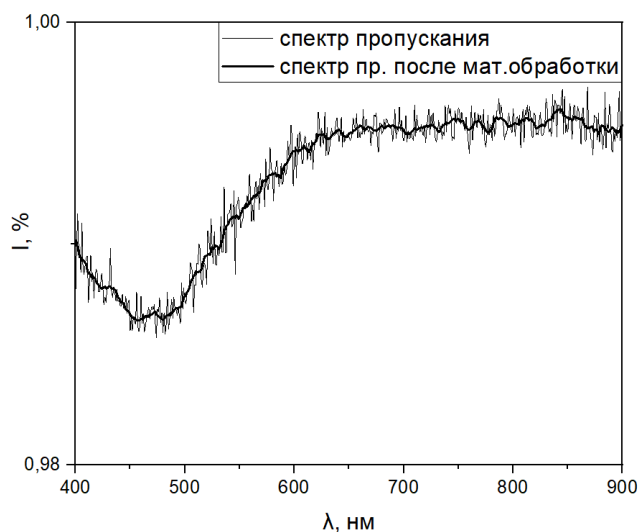


Рисунок 18 – Спектр пропускания одного из образцов

Далее, зная минимум пропускания, по градуировочному графику определялась концентрация раствора. Чувствительность метода (самая низкая из концентраций на градуировочном графике) – $1,00 \cdot 10^{-5}$ М (соответствует пленке железа толщиной 0,7 нм в 1 мл раствора такой концентрации). По концентрации железа и массе раствора в кювете может быть найдена масса железа в растворе по формуле (2):

$$m(Fe) = C(Fe) \cdot m(p - pa), \quad (2)$$

где $m(Fe)$ – масса железа, $C(Fe)$ – концентрация железа, $m(p - pa)$ – масса комплекса железа в кювете. Зная площадь образца, на которую была осаждена пленка, и плотность железа, можно найти толщину пленки по формуле (3):

$$d = \frac{m(Fe)}{\rho(Fe) \cdot S(\text{образца})}, \quad (3)$$

где d – толщина железа, $\rho(Fe)$ – плотность железа, $S(\text{образца})$ – площадь образца. После определения толщины осажденного слоя железа исследовалась его эффективность для использования в роли катализатора для роста УНТ.

2.4 РЭМ

Для анализа результата полученных образцов был использован растровый электронный микроскоп «Carl Zeiss» Supra 55VP (Германия). Принцип работы РЭМ заключается в следующем. Сфокусированный пучок первичных электронов высокой энергии, формируемый электронной пушкой, сканирует поверхность образца. Сигналы, возникающие при взаимодействии электронов с образцом и зарегистрированные различными детекторами, позволяют сформировать представление об исследуемом объекте. При детектировании вторичных электронов с каждой точки образца можно получать объемное изображение анализируемого объекта.

3.1 Выбор условий осаждения железа

Для проверки эффективности установки ПХОГФ для проведения процесса катодного распыления был проведен пробный эксперимент в следующих условиях: давление 17 Па, расход аргона 13 мл/мин., ток 5 мА, межэлектродное расстояние 2 см, время распыления варьируется. Достижение такого давления на установке сопровождалось малым расходом аргона, трудно поддающимся контролю со стороны оператора и воспроизведению от процесса к процессу. Было принято решение повысить рабочее давление в два раза, вместе с этим увеличив расход рабочего газа (аргона): давление 35 Па, расход Ar 22 мл/мин.

При выбранных условиях были проведены процессы катодного распыления и определены толщины слоев железа на полученных образцах. Была проверена зависимость скорости распыления от состояния поверхности мишени: распыляли катод, предварительно механически обработанный шлифованием и частично окисленный катод. Результаты представлены в таблицах 2 и 3 соответственно.

По полученным результатам построен график зависимости толщины слоя железа от длительности катодного распыления (рисунок 19). На рисунке можно выделить три зависимости - зависимости толщины слоя железа от длительности процесса катодного распыления 1) шлифованного катода, 2) частично окисленного катода, 3) точка, выпадающая из зависимости толщины слоя железа от длительности процесса катодного распыления частично окисленного (нешлифованного) катода (0,17 мин.).

Таблица 2 - Результаты распыления катода, механически обработанного шлифованием

Длительность распыления, мин.	Толщина, нм
1,5	1,10
4,0	1,53
7,0	1,53

Таблица 3 - Результаты распыления частично окисленного катода

Длительность распыления, мин.	Толщина, нм
0,17	0,69
0,50	0,52
1,00	0,71
1,50	0,91
1,50	1,05
3,00	1,47
6,00	1,85

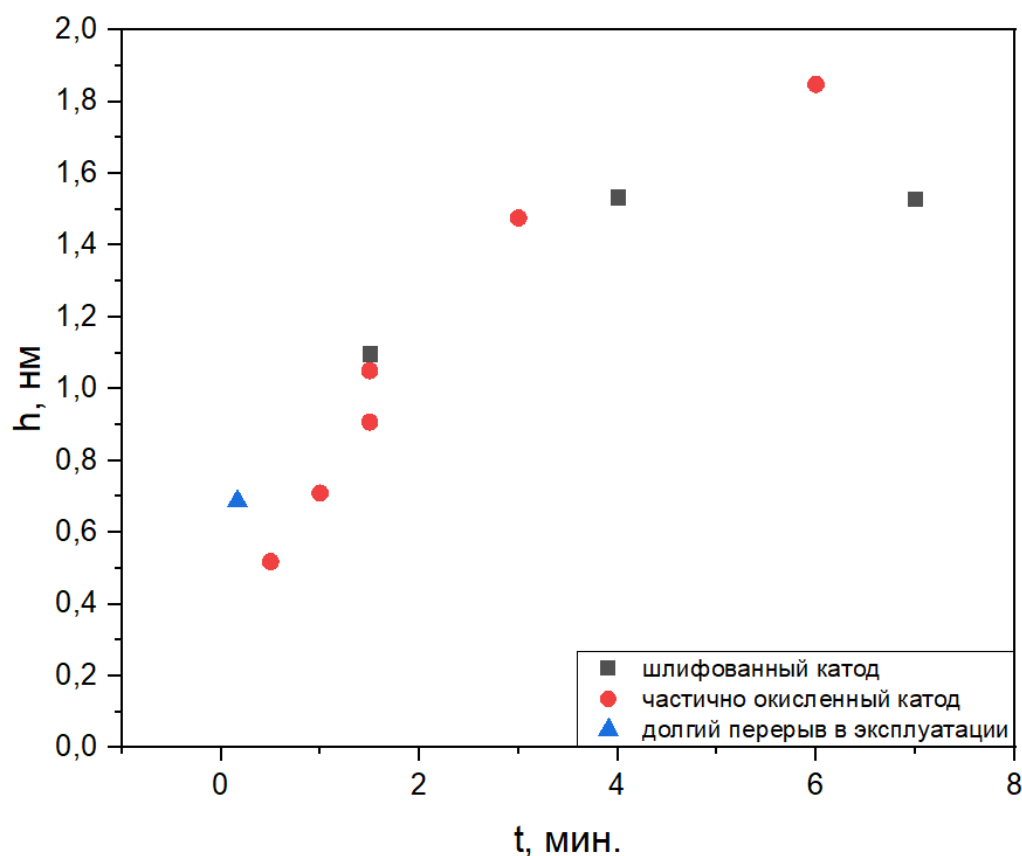


Рисунок 19 – Зависимость толщины слоя железа от длительности процесса катодного распыления

Если перед каждым экспериментом мишень готовить путем механической обработки – тонкой шлифовки – по данным видно, что со временем скорость распыления становится постоянной. То есть очистка не приводит к изменению скорости распыления. Во втором случае происходят изменения поверхности катода, которые могут быть связаны с его

окислением, и скорость распыления с увеличением длительности распыления уменьшается. В третьем случае, если мишень долго не эксплуатировать, сильно изменяется скорость распыления мишени (0,17 мин.). Эффект деградации электрода и изменение его коэффициента распыления наблюдаются в независимости от исходного состояния поверхности электрода.

Так как в процессах катодного распыления, для получения более толстых пленок катализатора было решено провести несколько последовательных процессов катодного распыления. Условия проведения процесса следующие: давление 35 Па, расход Ar 22 мл/мин., продолжительность одного процесса катодного распыления 2 минуты, ток разряда 7 мА, температура образца 100 °С, межэлектродное расстояние 2 см. Для охлаждения катода (после одного процесса катодного распыления был предусмотрен интервал в 20 мин. между процессами распыления. Реактор при этом оставался в герметичном состоянии. Для охлаждения катода (необходимо для предотвращения разрушения пластикового экрана катода) после одного процесса катодного распыления был предусмотрен интервал в 20 мин. между процессами распыления. Реактор при этом оставался в режиме откачки. Были получены слои катализатора толщиной 2,68 и 1,81 нм.

3.2 Исследование роста УНТ на каталитических структурах

Осаждение УНТ проводилось на кремниевых пластинах с естественным слоем оксида кремния, покрытых слоями железа толщиной 0,52-2,68 нм. Визуально характерный для плотного массива УНТ осадок черного цвета наблюдался только на образцах с толщиной катализатора более 1,85 нм, что подтверждается данными РЭМ (рисунок 20б). Таким образом показана неэффективность более тонких слоев катализатора на данных пластинах для роста УНТ. Возможна нехватка металла для формирования частиц катализатора оптимальной формы. Хотя имеются

данные, что бывает достаточно пленки металла толщиной 0,2-0,5 нм. Его нехватка в данном эксперименте может быть связана с диффузией железа в кремний с образованием силицида, это часто наблюдаемый процесс. Дисилицид железа не может выступать катализатором. В результате диффузии оптимальный для роста УНТ размер каталитических частиц не достигался.

Рассмотрим массивы УНТ (рисунок 20), полученные на катализаторах одинаковой толщины, но полученных при разных режимах распыления. Катализатор на образце, изображенном на рисунке 20а, был получен четырьмя последовательными катодными распылениями при условиях: межэлектродное расстояние 2 см, давление 35 Па, расход Ar 22 мл/мин., продолжительность одного процесса катодного распыления 2 минуты, ток разряда 7 мА, температура образца 100 °С, интервал между распылениями 20 мин.. Катализатор на образце, изображенном на рисунке 20б, был получен однократным катодным распылением при условиях: межэлектродное расстояние 2 см, давление 35 Па, расход Ar 22 мл/мин., продолжительность процесса 6 минут, ток разряда 5 мА, температура образца 100 °С. На рисунке 20а видно, что большинство частиц катализатора покрыто углеродом, также наблюдается некоторое количество УНТ. На рисунке могут быть длинные трубки, необходимо получить РЭМ изображение массива под большим углом наклона, лучше на сколе.

Плотность расположения частиц катализатора на рисунках 20а и 20б сопоставима. На рисунке 20а степень использования катализатора заметно ниже. Из-за большего суммарного воздействия плазмы на поверхность образца на рисунке 20а могло измениться состояние поверхности катализатора. Возможно соотношение газов источника углерода и травителя 1 к 2 не оптимально. Вероятно также, частицы железа данного образца таковы, что для зародышеобразования УНТ требуется больше времени. Тогда частицы железа с углеродом на рисунке 20а находятся в состоянии, когда трубки еще не сформированы. Катализатор образца на рисунке 20б оказался

более эффективным для роста УНТ, но примерно половина частиц катализатора, покрытых углеродом, не используется целевым образом.

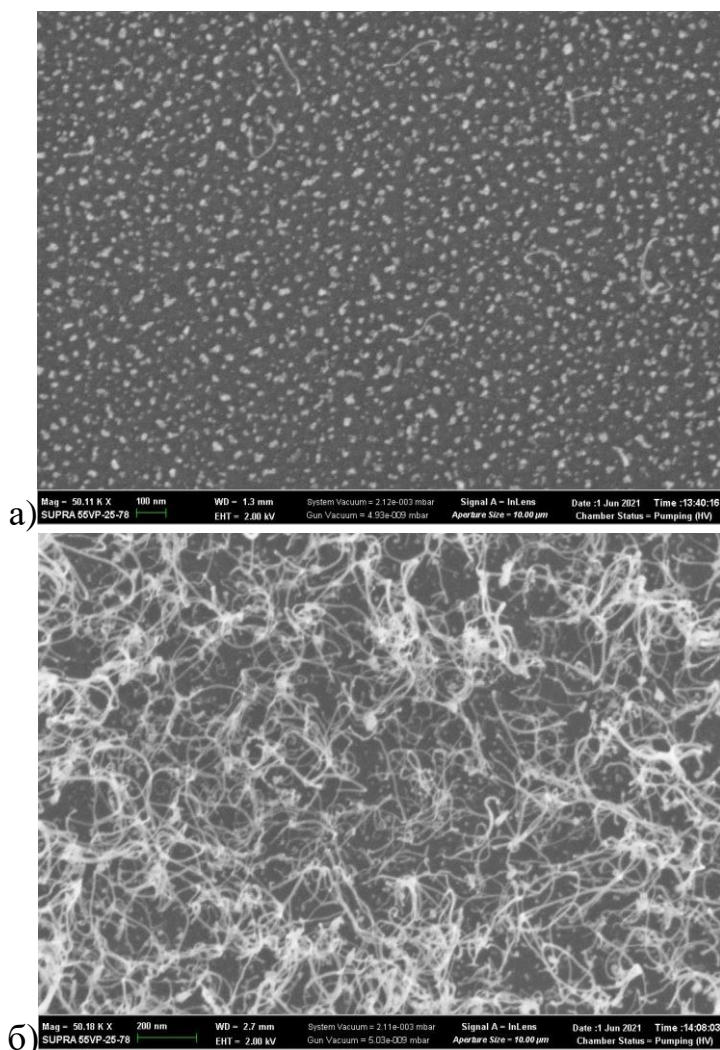


Рисунок 20 – РЭМ изображения массивов УНТ, осажденных на катализаторе толщиной а) 1,81 нм и б) 1,85 нм при 700 °С

Рассмотрим массивы УНТ (рисунок 21), полученные с помощью слоев катализатора разной толщины, полученных при разных режимах распыления. Катализатор на образце, изображенном на рисунке 21а, был получен однократным катодным распылением при условиях: межэлектродное расстояние 2 см, давление 35 Па, расход Ar 22 мл/мин., продолжительность процесса 6 минут, ток разряда 5 мА, температура образца 100 °С. Катализатор на образце, изображенном на рисунке 21б, был получен двумя последовательными катодными распылениями при условиях: межэлектродное расстояние 2 см, давление 35 Па, расход Ar 22 мл/мин., продолжительность одного процесса катодного распыления 2 минуты, ток

разряда 7 мА, температура образца 100 °С, интервал между распылениями 20 мин.. Плотность УНТ на рисунке 21б больше, чем на рисунке 21а. Это может быть связано с тем, что частицы катализатора, образовавшиеся после термообработки слоев катализатора различной толщины, имеют разный дисперсный состав (количественное распределение частиц по их размеру). С ростом толщины слоя катализатора количество эффективных для роста УНТ частиц увеличилось. Режимы распыления в данном случае не повлияли на результат осаждения УНТ.

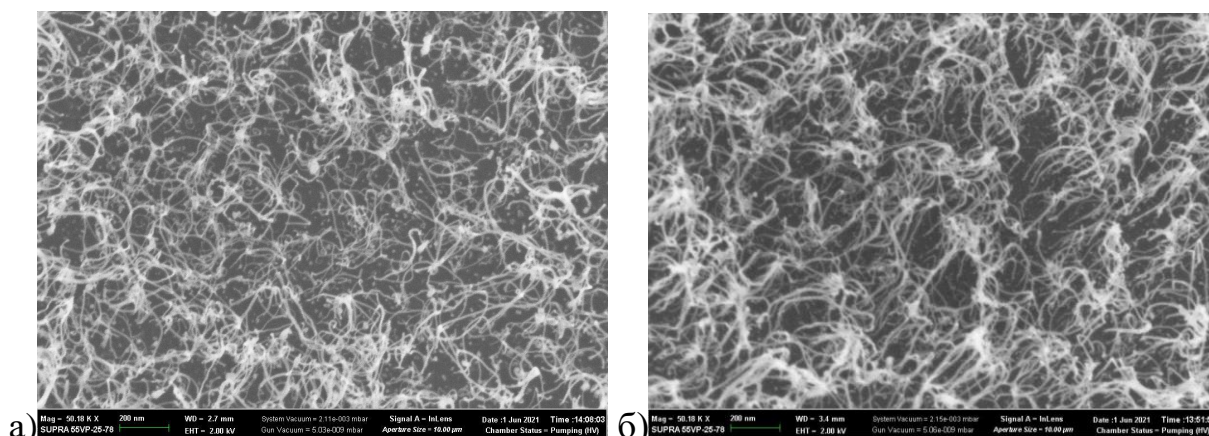


Рисунок 21– РЭМ изображения массивов УНТ, осажденных при 700 °С на слое катализаторе толщиной а) 1,85 нм и б) 2,7 нм

Рассмотрим морфологию осадка, полученную на одинаковой каталитической структуре, но с разной температурой осаждения УНТ (рисунок 22). Каталитическая структура на образцах, изображенных на рисунке 22, была получена однократным катодным распылением при условиях: межэлектродное расстояние 2 см, давление 35 Па, расход Ar 22 мл/мин., продолжительность процесса 6 минут, ток разряда 5 мА, температура образца 100 °С. На рисунке 22а, на образце, полученном при 700°С, есть малые частицы катализатора, на которых довольно плотно растут трубки. Есть частицы крупные, на которых трубки не растут. Крупные по размеру частицы катализатора для осаждения УНТ при низких температурах не эффективны.

На рисунке 22б, на образце, полученном при 800 °С, диаметр выросших трубок больше, чем при 700 °С. Исчезновение нанотрубок

меньшего диаметра с увеличением температуры может быть связано с диффузией атомов катализатора в кремний или образованием силицидов в слое катализатора, что ведет к уменьшению количества и размеров потенциальных центров зародышеобразования УНТ [13]. Малые частицы при 800 °С становятся неэффективными и покрываются углеродом. Чем больше температура, тем большего размера частицы могут быть задействованы в росте УНТ.

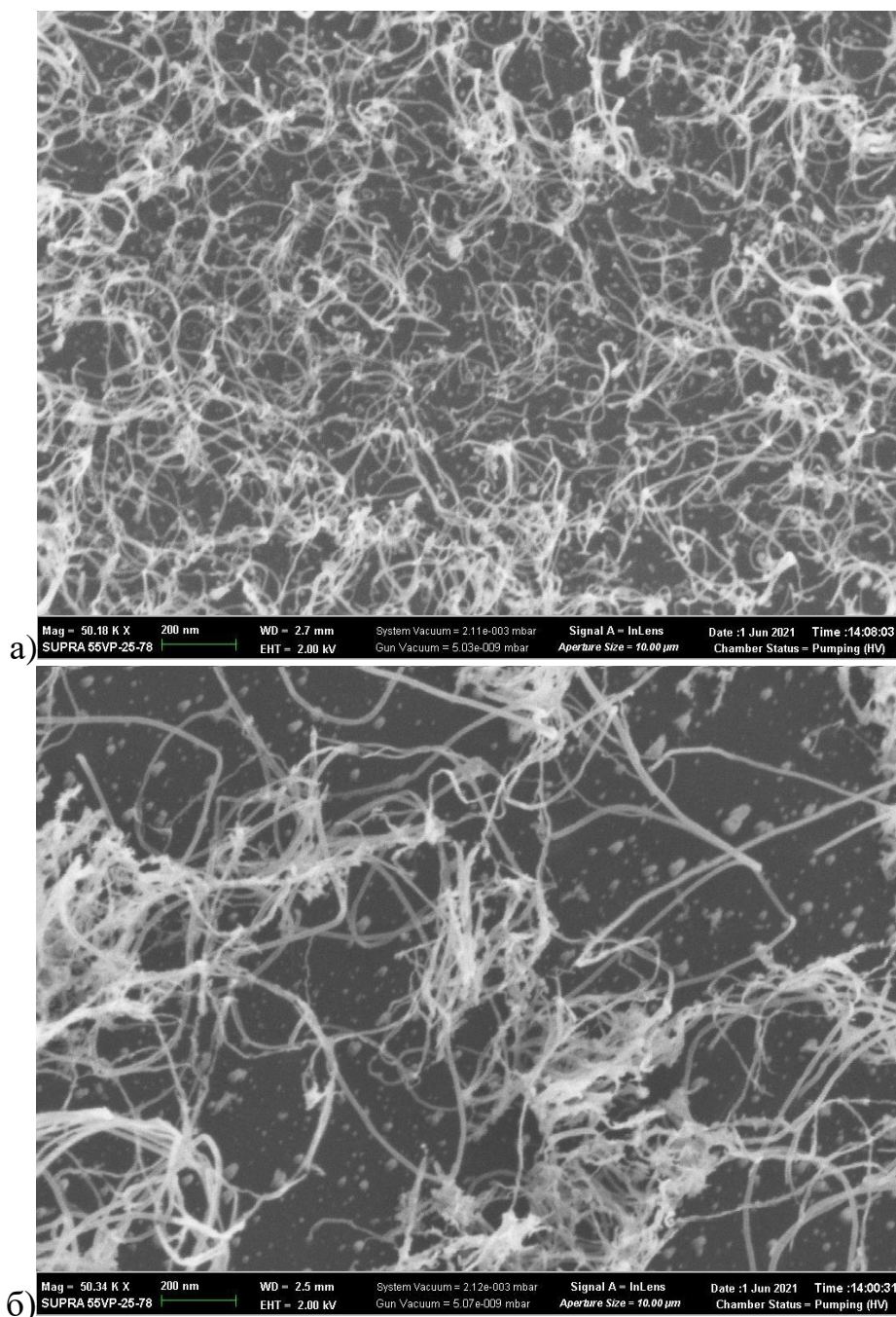


Рисунок 22 – РЭМ изображения массивов УНТ, осажденных на катализаторе толщиной 1,85 нм при а) 700 °С и б) 800°С

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для осаждения УНТ необходим катализатор, который может быть получен методом катодного распыления. Процессы катодного распыления и осаждения УНТ методом плазмохимического осаждения из газовой фазы в плазме разряда постоянного тока могут быть проведены на одной установке с наличием опции смены полярности электродов. В данной работе доказана возможность технологии.

Эксперимент показал критичное окисление поверхности распыляемой мишени и другую ее неконтролируемую эволюцию, что приводит к нестационарному распылению железа. Для промышленного применения нужно учесть, что оборудование, которое будет проектироваться для такого рода систем должно иметь более высокое значение базового вакуума. Материалы стенок должны обладать минимальным значением коэффициентов адсорбции воды и кислорода, например, как полированная нержавеющая сталь. Также для минимизации адсорбции установка должна непрерывно откачиваться, поэтому для загрузки образцов желателен вакуумный шлюз. Камера должна иметь существенные габариты, чтобы снизить контакт стенок с плазмой, провоцирующей десорбцию в рабочем режиме. Также может оказаться важной дополнительная очистка рабочего газа – аргона.

Экспериментальный анализ показал, что в выбранных условиях осаждения эффективными в качестве катализаторов оказываются слои железа толщиной более 1,8 нм. С увеличением толщины слоя (рассматривалось при 1,85 нм и 2,68 нм) увеличивается количество каталитических частиц оптимального размера, плотность расположения УНТ увеличивается. При повышении температуры осаждения УНТ (с 700 до 800 °С) становится критичной диффузия атомов катализатора в кремний, плотность расположения УНТ уменьшается, диаметр УНТ увеличивается. Влияние режима получения слоев катализатора на синтез УНТ оценить затруднительно, необходимо провести дополнительные эксперименты.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Елецкий А. В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // Успехи физических наук. – 2002. – Т. 172. – №. 4. – С. 401-438.
2. Bell M. S. et al. Carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition // Pure and applied chemistry. – 2006. – Т. 78. – №. 6. – С. 1117-1125.
3. Ren Z., Lan Y., Wang Y. Aligned carbon nanotubes: physics, concepts, fabrication and devices // Springer Science & Business Media. – 2012.
4. Лобяк Е.В. Структура и свойства углеродных и азотсодержащих углеродных нанотрубок, синтезированных каталитическим пиролизом с использованием полимолибдатов Co, Ni, Fe: дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук: 02.00.04 / Лобяк Егор Владимирович. – Новосибирск, 2018. – С. 138.
5. Moisala A., Nasibulin A.G., Kauppinen E.I. The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes – a review // J. Phys. Condens. Matter. – 2003. – V. 15. – N. 42. – P. S3011–S3035.
6. Kim D. H. et al. The growth of freestanding single carbon nanotube arrays // Nanotechnology. – 2003. – Т. 14. – №. 12. – С. 1269.
7. Chhowalla M. et al. Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition // Journal of applied physics. – 2001. – Т. 90. – №. 10. – С. 5308-5317.
8. Quang N. H., Kim D. H. Control of growth mode of multiwalled carbon nanotubes // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2009. – Т. 187. – №. 1. – С. 012065.
9. Il'in O. I. et al. Vertically Aligned Carbon Nanotubes Production by PECVD // Perspective of Carbon Nanotubes. – IntechOpen. – 2019. – С. 1 – 17.
10. Martins F. G. et al. Spectrophotometric study of iron oxidation in the iron (II)/thiocyanate/acetone system and some analytical applications // Eclética Química. – 2005. – Т. 30. – №. 3. – С. 63-71.

11. Najib F. M., Hayder O. I. Study of Stoichiometry of Ferric Thiocyanate Complex for Analytical Purposes Including F^- -Determination // Iraqi National Journal of Chemistry. – 2011. – Т. 42. – С. 155.
12. Gojmerac Ivšić A., Tamhina B. Extraction and formation of Iron (III) thiocyanate complexes: Application for Spectrophotometric determination of Iron // Croatica Chemica ACTA. – 2003. – Т. 76. – №. 4. – С. 323-328.
13. Гомоюнова М. В. и др. Взаимодействие атомов железа с поверхностью кремния, покрытого слоем естественного окисла // Журнал технической физики. – 2009. – Т. 79. – №. 8.