

# НАНОЧАСТИЦЫ НИКЕЛЯ СНИЖАЮТ ТЕМПЕРАТУРУ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

Р.Лапшин<sup>1, 2</sup>, к. т. н. rlapshin@yahoo.com  
П.Азанов<sup>1, 2</sup>

При синтезе углеродных наноструктур (УНС) методом плазмо-стимулированного химического осаждения из газовой фазы (ПСХОГФ) наночастицы никеля играют роль каталитических центров роста. Каталитические наночастицы (КНЧ) никеля определяют скорость и температуру роста УНС, а также размеры, форму и место образования УНС. Благодаря высокой активности полученных КНЧ температура синтеза УНС снижена с 750 до 150°C. Осаждение аморфных КНЧ никеля на поверхность гладкой подложки проводится в аргоновой плазме тлеющего разряда. Авторами предложен оригинальный способ управления размерами, формой и плотностью рассеяния по поверхности формируемых КНЧ.

**В** настоящее время синтез различных углеродных наноструктур (УНС) методом плазмо-стимулированного химического осаждения из газовой фазы (ПСХОГФ) осуществляется на подложке, где предварительно формируются центры каталитического роста [1, 2]. В качестве каталитических центров используются наночастицы. Наночастицы определяют скорость и температуру роста УНС, а также место формирования, форму и размеры образующихся УНС. В целом, свойства и характеристики каталитических наночастиц (КНЧ) во многом определяют свойства и характеристики получаемых УНС [1, 2].

## МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ

Ранее существовавшая технология приготовления КНЧ заключалась в следующем. На полированную подложку из кремния осаждали тонкую пленку металла семейства железа (Ni, Co, Fe) толщиной в несколько десятков нанометров, затем полученную пленку нагревали в течение нескольких минут в вакууме или в атмосфере инертного газа до температуры 600°C [1, 2]. В результате нагрева сплошная пленка катализатора распадалась на отдельные "капли" – КНЧ с латеральными размерами в десятки и сотни нанометров.

Для получения КНЧ диаметром менее 20–30 нм, равномерно рассеянных по поверхности подложки, необходимо нанести металлическую пленку нанометровой толщины. При этом пленка

<sup>1</sup> ФГУП "НИИФП им. Ф.В.Лукина"

<sup>2</sup> Московский институт электронной техники

должна быть не только сплошной на всей поверхности подложки, но и иметь всюду одинаковую толщину. При большом разбросе по толщине, КНЧ будут иметь большой разброс размеров. Для осаждения качественных металлических пленок нанометровой толщины приходится применять сложное и дорогое оборудование. Кроме того, использование такого оборудования увеличивает себестоимость конечного изделия.

Другим недостатком существующего способа приготовления КНЧ является то, что при нагреве материал катализатора проникает вглубь кремниевой подложки и образует силицид. Кроме того, при наличии подслоев других металлов, применяемых для улучшения адгезии к подложке или для обеспечения электрической проводимости подложки, могут возникать сплавы катализатора с этими металлами. В результате катализатор расходуется впустую и/или происходит его отравление [1, 2]. Для предотвращения образования силицида и отравления катализатора приходится вводить барьерные слои (пленки тугоплавких металлов, либо диэлектриков  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), препятствующие диффузии [1, 2].

Авторы предлагают формировать КНЧ из никеля на поверхности подложки непосредственно в ходе распыления Ni-мишени ионами аргона [3-5], поэтому необходимость нагрева пленки катализатора до высокой температуры отпадает. Поскольку нагрев не требуется, то нет необходимости в использовании слоев, препятствующих диффузии никеля. Благодаря хорошей адгезии полученных наночастиц никеля к подложке подслои, улучшающие адгезию, также оказываются ненужными. Кроме того, предложенный способ позволяет получать аморфные наночастицы никеля.

Формирование КНЧ никеля проводилось на модифицированной установке ионного напыления ИВ-3 (ЕИКО, Япония), функциональная схема которой показана на рис.1. Модификация установки заключалась в следующем: игольчатый клапан был заменен на прецизионный натекаль ПН; между форвакуумным насосом и вакуумной камерой размещена низкотемпературная ловушка НТЛ, заполненная наполовину газопоглощающими гранулами; в трубопровод подачи плазмообразующего газа был установлен второй вакуумметр Пирани В2.

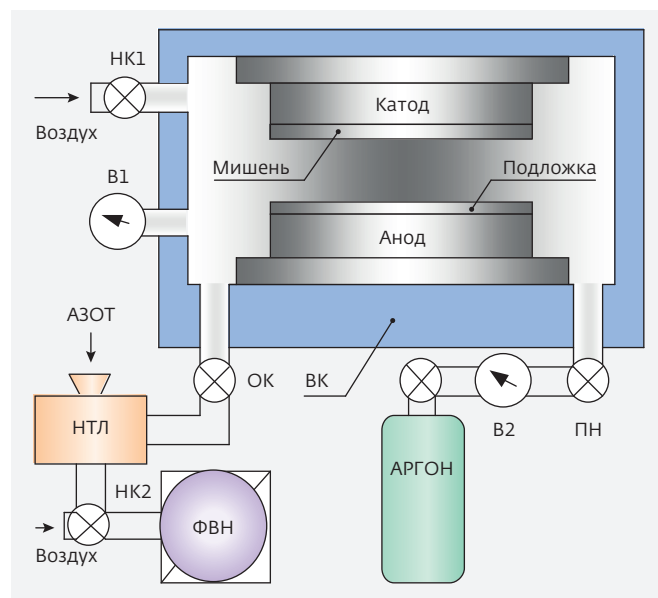
Помимо напыления на данной установке можно выполнять травление (ионную бомбардировку) подложки, что удобно для проведения

предварительной очистки поверхности подложки и/или внесения поверхностных радиационных дефектов (дополнительных центров зарождения КНЧ). Кроме того, режим травления позволяет создавать КНЧ путем бомбардировки предварительно осажденной на подложку тонкой пленки никеля. Недостатком опытной установки является не очень равномерное распыление материала мишени по поверхности подложки (максимальный диаметр пластины составляет 50 мм).

В качестве материала мишени использовалась никелевая фольга высокой чистоты (99,99%), изготовленная из никеля марки Н0 (Лаб-3, Россия). Плазмообразующим газом служил чистый аргон (99,993%, Логика, Россия). В качестве подложки использовалась предварительно отмытая полированная пластина Si(100).

### СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Синтез УНС проводился на экспериментальной установке "Алмаз-1" (совместная разработка НИИ Точного машиностроения и НИИ Физических проблем им. Ф.В.Лукина, Россия)



**Рис.1.** Функциональная схема установки для получения каталитических наночастиц никеля в аргоновой плазме тлеющего разряда: ВК – вакуумная камера, ПН – прецизионный натекаль, ОК – отсечной клапан, НК1, НК2 – напускные клапаны, ФВН – форвакуумный насос, НТЛ – низкотемпературная ловушка (азотная), В1, В2 – вакуумметры Пирани. Расстояние между подложкой и мишенью 10 мм

по методу ПСХОГФ (ВЧ-плазма 13,56 МГц, мощность ВЧ-генератора 220 Вт). Типичные параметры процесса синтеза: газовый состав – аргон, водород, метан ( $Ar : H_2 = 19 : 1$ ,  $(Ar + H_2) : CH_4 = 6 : 1$ ), давление в рабочей камере  $6,4 \cdot 10^{-3}$  тор, постоянное поле 85 В, постоянный ток 245 мА, расход метана 1 л/ч, температура подложки 150°C (косвенный нагрев через контакт с плазмой), продолжительность 20 мин.

Анализ морфологии поверхности и контроль геометрических размеров КНЧ и УНС выполнен с использованием методов атомно-силовой микроскопии (АСМ), магнитно-силовой микроскопии (МСМ), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Элементный состав поверхности исследовался методом электронной оже-спектроскопии (ЭОС).

АСМ- и МСМ-измерения проведены на приборе Смена™ ВВ (НТ-МДТ, Россия). АСМ-измерения выполнены в полуконтактном режиме, МСМ – в полуконтактном двухпроходном. Коэффициент упругости кремниевого микрокантилевера (производитель НИИ Физических проблем им. Ф.В.Лукина, Россия) составлял около 12 Н/м, частота резонанса – около 279 кГц. Радиус кончика зонда микрокантилевера без магнитного покрытия не превышал 10 нм. Магнитное покрытие из никеля для МСМ наносилось на той же установке напыления, на которой формировались никелевые КНЧ.

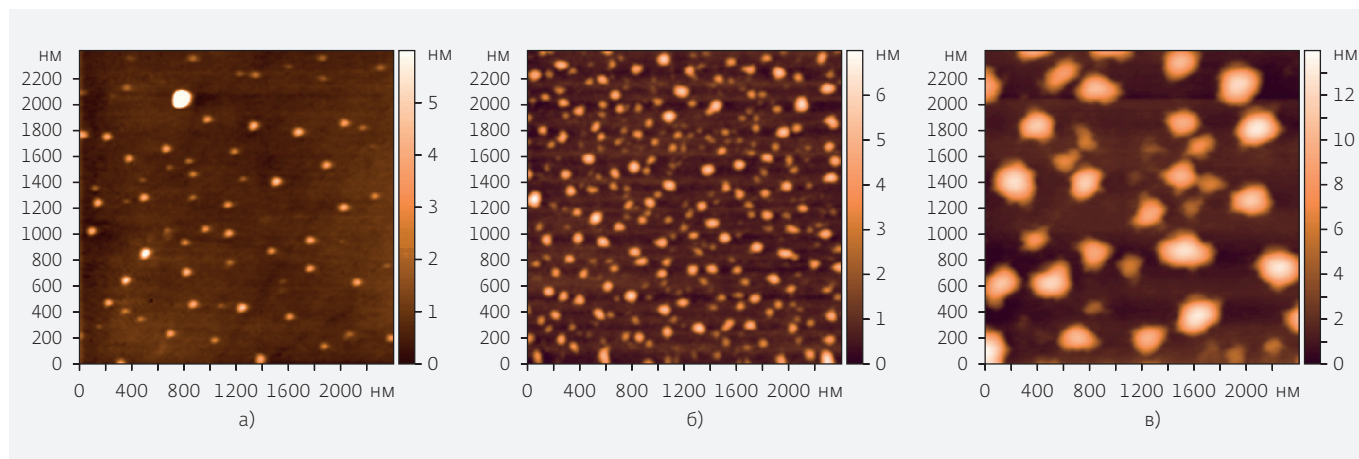
В ходе проведенных исследований были определены параметры процесса осаждения никеля, при которых образуются отдельно расположенные КНЧ:

давление аргона в рабочей камере  $P = 0,2-0,35$  тор, ток  $I = 3-4$  мА, время воздействия  $t = 1-5$  мин, расстояние до мишени около 10 мм. Характерная морфология полученных образцов показана на рис.2. В зависимости от параметров процесса осаждения латеральный размер КНЧ никеля можно изменять в диапазоне 40–220 нм, высоту – 1,6–9 нм, расстояние между соседними наночастицами – 150–440 нм. Статистика КНЧ определялась методом виртуальной особенности-ориентированного сканирования (ООС) [6].

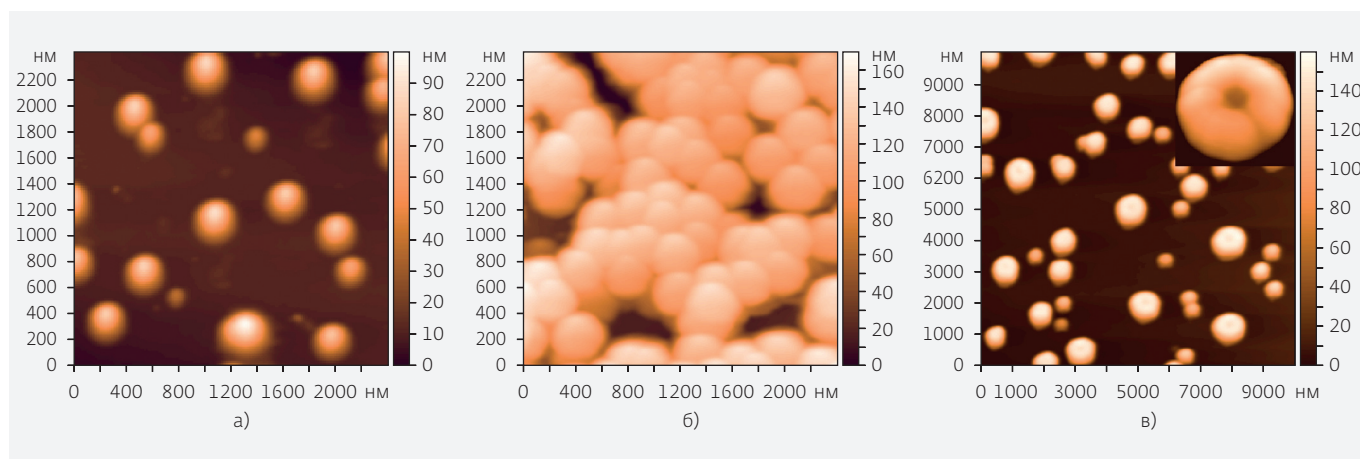
УНС, полученные при низкотемпературном синтезе методом ПСХОГФ, показаны на рис.3. В качестве подложек использовались КНЧ на кремнии, изготовленные по разработанной методике. С помощью АСМ обнаружены углеродные образования двух видов – шары и торы. В зависимости от параметров процесса синтеза и параметров КНЧ латеральный размер образований можно задавать в диапазоне 100–800 нм, высоту – 60–130 нм, расстояние между соседними образованиями – 340–1800 нм.

\* \* \*

Отличительными чертами предложенной методики являются простота приготовления КНЧ и низкая температура синтеза УНС. Низкая температура синтеза позволяет в перспективе заменить дорогую кремниевую подложку на более дешевые – стекло или полимер. В настоящее время на базе описанного подхода ведется разработка усовершенствованной технологии формирования каталитических наночастиц из магнитных материалов [4, 5]. В усовершенствованной



**Рис.2.** АСМ-изображение каталитических наночастиц никеля. КНЧ сформированы на поверхности Si(100) в аргоновой плазме тлеющего разряда:  $P = 0,35$  тор,  $I = 4$  мА,  $t = 1$  мин (а);  $P = 0,2$  тор,  $I = 3$  мА,  $t = 5$  мин (б);  $P = 0,2$  тор,  $I = 4$  мА,  $t = 5$  мин (в)



**Рис.3.** АСМ-изображение углеродных наноструктур, синтезированных на холодных подложках методом плазмотимулированного химического осаждения из газовой фазы (температура подложки 150°C): углеродные образования, по форме близкие к шару (а, б); углеродные образования в виде тора (в)

технологии между циклами осаждения КНЧ проводятся циклы намагничивания КНЧ. Циклы намагничивания предназначены для создания направленной поверхностной диффузии кластеров никеля к формирующимся КНЧ во время осаждения. Новый подход должен улучшить управляемость процессом формирования КНЧ, что позволит получать КНЧ заданных размеров, формы и плотности рассеяния по поверхности.

С помощью созданных КНЧ можно синтезировать ряд УНС, таких как углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна, фуллерены, графен [1, 2]. Помимо катализа наночастицы, изготовленные предлагаемым способом, могут использоваться в качестве чувствительных элементов датчиков и как магнитные запоминающие среды в запоминающих устройствах большой емкости [7].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 15-08-00001) и Министерства образования и науки Российской Федерации (контракты 14.429.11.0002, 14.430.12.0004). Авторы признательны проф. Э.А.Ильичёву, к.т.н. Г.Н.Петрухину и аспиранту Л.Л.Купченко за обсуждение и за изготовление образцов углеродных наноструктур; Е.П.Кириленко за оже-анализ образцов КНЧ никеля; к.ф.-м.н. А.Л.Гудкову и доц. Е.А.Фетисову за поддержку и стимулирование работы.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. **Меууарпан М.** A review of plasma enhanced chemical vapour deposition of carbon nanotubes. -

Journal of Physics D: Applied Physics, 2009, v.42, №213001, 15 p.

2. **Sun X., Li K., Wu R., Wilhite P., Saito T., Gao J., Yang C.Y.** The effect of catalysts and underlayer metals on the properties of PECVD-grown carbon nanostructures. - Nanotechnology, 2010, v.21, №045201, 6 p.

3. **Лапшин Р.В., Азанов П.В., Ильичёв Э.А., Петрухин Г.Н., Купченко Л.Л.** Формирование в аргоновой плазме тлеющего разряда каталитических наночастиц никеля для низкотемпературного синтеза углеродных наноструктур. - Труды XIV международного симпозиума "Нанофизика и нанoeлектроника", т.2, с.563-564. Нижний Новгород, 15-19 марта, 2010. (www.niifp.ru/staff/lapshin/)

4. **Лапшин Р.В., Азанов П.В., Кириленко Е.П.** Получение в плазме тлеющего разряда каталитических наночастиц никеля заданных размеров путем многократного повторения циклов намагничивания-осаждения. - Труды XV международного симпозиума "Нанофизика и нанoeлектроника", т.2, с.566-567. Нижний Новгород, 14-18 марта, 2011. (www.niifp.ru/staff/lapshin/)

5. Патент РФ №2476620, 2011. Устройство и способ получения наночастиц. / Лапшин Р.В., Азанов П.В. (www.niifp.ru/staff/lapshin/).

6. **Lapshin R.V.** Feature-oriented scanning methodology for probe microscopy and nanotechnology. - Nanotechnology, 2004, v.15, №9, p.1135-1151 (www.niifp.ru/staff/lapshin/).

7. **Lau J.W., Shaw J.M.** Magnetic nanostructures for advanced technologies: fabrication, metrology and challenges. - Journal of Physics D: Applied Physics, 2011, v.44, №303001, 43 p.