ВОЗМОЖНОСТЬ ВНЕДРЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В СТРУКТУРУ ПЛЕНОК ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗА, ОСАЖДАЕМЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ

А.С. Митулинский, С.А. Линник, А.В. Гайдайчук
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
пр. Ленина 30, Томск 634050, Россия,
mitulinsky@tpu.ru, linniksa@tpu.ru, gaydaychuk@tpu.ru

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию внедрения углеродных нанотрубок в процесс CVD синтеза алмазных пленок. Углеродные нанотрубки предварительно осаждались на кремниевые подложки. Синтез алмаза проводился в рабочей газовой смеси H_2/CH_4, как с катализатором роста углеродных нанотрубок, так и без него. Показано, что в широком диапазоне исследованных концентраций метана (до 28.6 %) нанотрубки вытравливаются с поверхности подложки раньше, чем начинаются процессы роста алмаза. Утонение и разрыв являются основными механизмами травления нанотрубок в водородной среде.

Ключевые слова: химическое газофазное осаждение; алмазные пленки; углеродные нанотрубки; водородное травление.

THE POSSIBILITY OF INTRODUCING CARBON NANOTUBES IN THE STRUCTURE OF POLYCRYSTALLINE CVD DIAMOND FILMS

Alexander Mitulinsky, Stepan Linnik, Alexander Gaydaychuk,
National research Tomsk polytechnic university,
30 Lenin Ave., 634050 Tomsk, Russia,
mitulinsky@tpu.ru, linniksa@tpu.ru, gaydaychuk@tpu.ru

This study is concerned on the experimental investigation of carbon nanotubes integration in CVD synthesis of diamond films. Carbon nanotubes were predeposited on silicon substrates. HFCVD process was held in an argon-free H_2/CH_4 working gas mixture, both with and without catalyst for carbon nanotubes growth, under the parameters of diamond synthesis. It is shown that in a wide range of studied methane concentrations (up to 28.6 vol.%) nanotubes etch from substrate surface before diamond growth processes occur. Thinning and cutting are two main mechanisms of carbon nanotube etching in hydrogen environment.

Keywords: chemical vapor deposition; diamond films; carbon nanotubes; hydrogen etching.

Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) — выдающийся материал, сочетающий в себе высокие механические, электрические и термические свойства. Другой аллотроп углерода – алмаз – широко используется в промышленности в качестве защитных покрытий инструментов и механизмов в виде тонких пленок. Алмаз и УНТ синтезируются методом химического газофазного осаждения (CVD), при этом параметры осаждения этих материалов весьма схожи [1, 2]. Ключевым отличием синтеза УНТ является необходимость использования катализатора для роста УНТ, обычно Fe, Ni, Co. В последнее время синтез композита УНТ-алмаз является актуальной научной задачей, что связано с превосходными потенциальными свойствами такого композита. В большинстве работ, посвященных комбинации УНТ и алмаза, эти материалы выращивались одновременно методом CVD, с применением наночастиц катализатора [3-5]. Однако при наличии катализатора рост плотной непористой пленки невозможен, так как катализатор при взаимодействии с алмазом вызывает его графитизацию. Возможным решением этой проблемы является предварительное осаждение УНТ и последу-

ющий рост алмаза. Этот подход был апробирован в работе [6]. Авторами отмечено водородное травление УНТ при 1% CH_4 (99% H_2), но при повышении концентрации метана до 2-5% эффект травления значительно снижался. Водородное травление нанотрубок наблюдалось и в других работах [7].

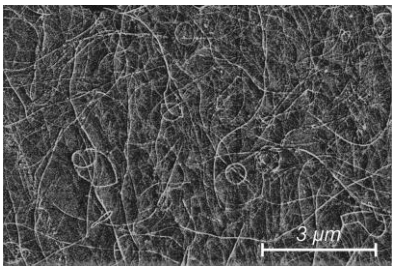
До сих пор в научной литературе не представлена плотная и непористая пленка композита алмаз-УНТ. Целью данной работы являлось изучение процессов, происходящих с предварительно нанесенным слоем УНТ в CVD реакторе с горячими нитями (HFCVD) в условиях осаждения алмаза с различным содержанием газа в рабочей смеси (от 5 до 28% CH_4).

Материалы и методы

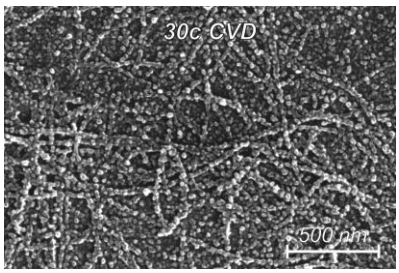
В качестве подложек применялись кремниевые пластины. Перед нанесением УНТ все подложки обрабатывали ультразвуком в ацетоне в течение 10 мин. Осаждение углеродных нанотрубок осуществлялось на самодельной установке при парообразовании раствора дистиллированной воды (98%) и суспензии нанотрубок (2%) (TUBALL BATT, OCSiAl). После нанесения слоя УНТ подложки обрабатывали методом HFCVD. Температура подложек при CVD обработке составляла ~850 °C, рабочее давление 20±1 Торр, рабочий газ – H_2/CH_4, расход водорода поддерживался постоянным 100 мл/мин, а расход метана варьировался от 6 до 40 мл/мин (5.6-28.6%). Исследования проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Apreo S LoVac (Thermo Fisher Scientific, Чехия), просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100F (JEOL, Япония). Рамановские спектры получены рамановским микроскопом, совмещенным со сканирующим зондовым оптическим блоком NTEGRA Spectra (NT-MDT, Россия).

Результаты и их обсуждение

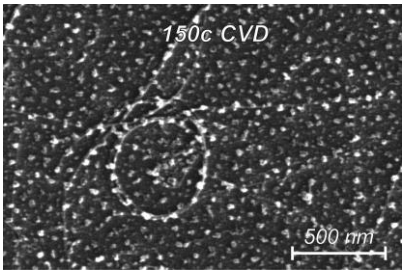
На рис. 1(а) представлено СЭМ изображение осажденного слоя УНТ. На рис. 1 (б), (в) представлены СЭМ-изображения УНТ после CVD обработки в среде H_2/CH_4 (28.6 % CH_4). В случае осаждения алмазных и/или углеродных нанотрубок методом HFCVD важную роль играет атомарный водород, образующийся при активации газовой смеси, т.к. он выступает в роли травящего реагента.



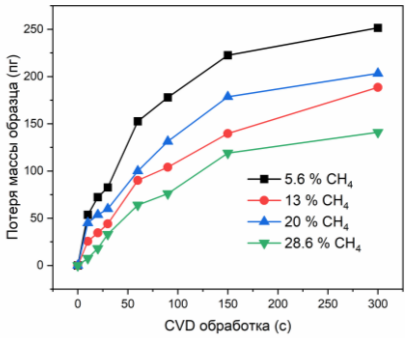
(а)



(б)



(в)



(г)

Рис. 1. а – СЭМ изображение нанотрубок до CVD обработки; б – 30 с CVD обработки; в – 150 с CVD обработки; г – график потери массы образцов

Было обнаружено, что во всем диапазоне исследуемых параметров осаждения происходит интенсивное травление нанотрубок.

На рис. 1 (г) показан график зависимости потери массы образца с осажденным слоем нанотрубок от концентрации метана в составе рабочего газа. Скорость травления снижается с уменьшением концентрации водорода в газовой фазе. По данным потери массы рассчитано, что увеличение концентрации метана на 10 % приводит к снижению скорости травления УНТ на 18.2 %.

При анализе данных ПЭМ изображений (не показаны в докладе) было выяснено, что два основных механизма разрушения нанотрубок – утонение нанотрубок и разрыв. По результатам анализа Рамановских спектров, а именно отношения интенсивности пиков G- и D-band (не представлены в докладе) образцов 30 с и 150 с, мы предполагаем, что скорость травления аморфного углерода выше, чем у нанотрубок. Эти данные вкупе с измеренным значениями потери массы углеродных нанотрубок, позволяют предположить о возможности «окна» параметров, при которых водород мог бы селективно травить аморфную фазу, образующуюся при синтезе алмаза, сохраняя при этом нанотрубки.

После получения данных о водородном травлении УНТ, нами был проведен опыт по росту УНТ в присутствии катализатора (осажден методом магнетронного распыления), при тех же параметрах осаждения (рис. 3).

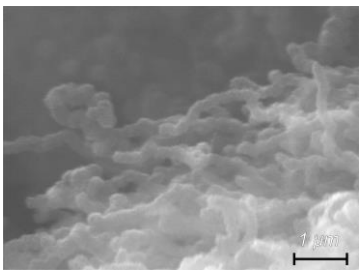


Рис. 3. Синтезированные в присутствии катализатора углеродные структуры

Обнаружено, что в присутствии катализатора, при условиях CVD осаждения алмаза, происходит синтез углеродных структур, преимущественный рост которых осуществляется в одном направлении (как у нанотрубок). При этом водородное травление не оказывает такого воздействия, как при отсутствии катализатора.

Заключение

Во всем исследованном диапазоне параметров наблюдается интенсивное водородное травление УНТ. При уменьшении концентрации водорода на 10% скорость травления УНТ снижается на 18.2%. Данные ПМО и Рамановской спектроскопии позволяют предположить о возможности окна параметров, при котором скорость Н-травления снижается ровно настолько, чтобы вытравить аморфный углерод и сохранить УНТ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 21-79-10004.

Библиографические ссылки

1. Wang XD, Vinodgopal K, Dai GP. Synthesis of Carbon Nanotubes by Catalytic Chemical Vapor Deposition [Internet]. Perspective of Carbon Nanotubes. IntechOpen; 2019. Available from: http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.86995.
2. Gracio J.J., Fan Q.H., Madaleno J.C. Diamond Growth by Chemical Vapour Deposition. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2010; 43(37): 4017.
3. Kumaran C.R., Chandran M., Krishna Surendra M., Bhattacharya S.S., Ramachandra Rao M.S. Growth and Characterization of Diamond Particles, Diamond Films, and CNT-Diamond Composite Films Deposited Simultaneously by Hot Filament CVD. *Journal of Materials Science* 2015; 50: 144-156.
4. Fernandes A.J.S., Pinto M., Neto M.A., Oliveira F.J., Silva R.F., Costa F.M. Nano Carbon Hybrids from the Simultaneous Synthesis of CNT/NCD by MPCVD. *Diamond and Related Materials* 2009; 18: 160-163.
5. Xiao X., Elam J.W., Trasobares S., Auciello O., Carlisle J.A. Synthesis of a Self-Assembled Hybrid of Ultrananocrystalline Diamond and Carbon Nanotubes. *Advanced Materials* 2005; 17: 1496-1500.
6. Shankar N., Glumac N.G., Yu M.F., Vanka S.P. Growth of Nanodiamond/Carbon-Nanotube Composites with Hot Filament Chemical Vapor Deposition. *Diamond and Related Materials* 2008; 17: 79-83.
7. Rao F.B., Li T., Wang Y.L. Effect of Hydrogen on the Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes by Thermal Chemical Vapor Deposition. *Physica E* 2008; 40: 779-784.