

## БЕЗКАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2011 г. Р. Р. Исмагилов, П. В. Швец, А. Ю. Харин, А. Н. Образцов

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

*E-mail: ismagil@polly.phys.msu.ru*

Поступила в редакцию 08.04.2010 г.

Предложен новый способ получения однородного массива многостенных углеродных нанотрубок без использования катализаторов. Нанотрубки получены конденсацией углерода из газовой смеси водорода и метана, активированной разрядом постоянного тока. Представлены результаты структурно-морфологических исследований полученного материала методами комбинационного рассеяния света, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, а также энергодисперсионного рентгеновского элементного анализа и спектроскопии энергетических потерь электронов. Показано, что в полученных нанотрубках отсутствуют примеси, которые могли бы выполнять роль катализатора. На основании полученных экспериментальных данных сделан вывод о безкаталитическом синтезе нанотрубок и предложены механизмы такого синтеза.

### ВВЕДЕНИЕ

Наноуглеродные пленочные материалы представляют значительный интерес для различных областей науки и техники. Для получения таких материалов используются разнообразные методы. В частности, одним из наиболее эффективных является метод получения пленок путем осаждения углерода на подложки из газовой среды, активированной тлеющим разрядом постоянного тока [1, 2]. Ранее было показано, что с помощью такого плазмохимического осаждения возможно получение поликристаллических алмазных пленок, а также пленок, состоящих из графитоподобного материала в виде углеродных нанокристаллитов графита или углеродных нанотрубок [1–3]. Последние, особенно в виде нанесенных на подложку массивов углеродных нанотрубок (УНТ), привлекают особый интерес в силу уникальности структурных свойств и широких перспектив применения в разнообразных областях [4].

В настоящее время разработано несколько методов получения массивов УНТ с использованием катализаторов. Эти методы, как правило, включают несколько технологических этапов: подготовка подложки; нанесение на подложку металлического катализатора; обеспечение условий синтеза нанотрубок; удаление частиц катализатора [5]. Многоступенчатость такого способа получения массивов нанотрубок, значительное различие используемых на разных этапах технологий, изменение структурно-морфологических характеристик получаемых материалов в процессе удаления и другие проблемы существенно затрудняют использование таких методов для ряда потенциальных приложений. Одним из возмож-

ных способов решения этих проблем является разработка методов безкаталитического синтеза нанотрубок. Однако известные примеры реализации таких безкаталитических процессов приводят к значительному снижению степени упорядоченности массивов и увеличению дефектности составляющих их нанотрубок [5, 6]. В данной работе представлен новый метод получения массивов УНТ без использования катализаторов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы массивов УНТ изготавливались на квадратных  $25 \times 25$  мм<sup>2</sup> кремниевых подложках методом плазмохимического осаждения (ПХО) из метан-водородной газовой смеси, активированной разрядом постоянного тока. Установка ПХО была описана в [1, 2]. В отличие от ранее реализованных процессов, в данной работе подложка была отделена от непосредственного контакта с плазмой газового разряда. Для этого над подложкой, расположенной на водоохлаждаемом основании (рис. 1), размещалась металлическая пластина со сквозными отверстиями. Пластина толщиной 4 мм была изготовлена из ниобия. Диаметр отверстий составлял 3 мм. Пластина с отверстиями имела электрический контакт с основанием, на котором располагалась подложка. Такая конструкция обеспечивала возбуждение и поддержание газового разряда в пространстве между верхним водоохлаждаемым электродом (катодом) и ниобиевой пластиной (анодом).

Параметры процесса осаждения были аналогичны использовавшимся в [1, 2]: давление газовой смеси около 9.5 кПа; концентрация метана в диапазоне от 1 до 15%; плотность тока разряда

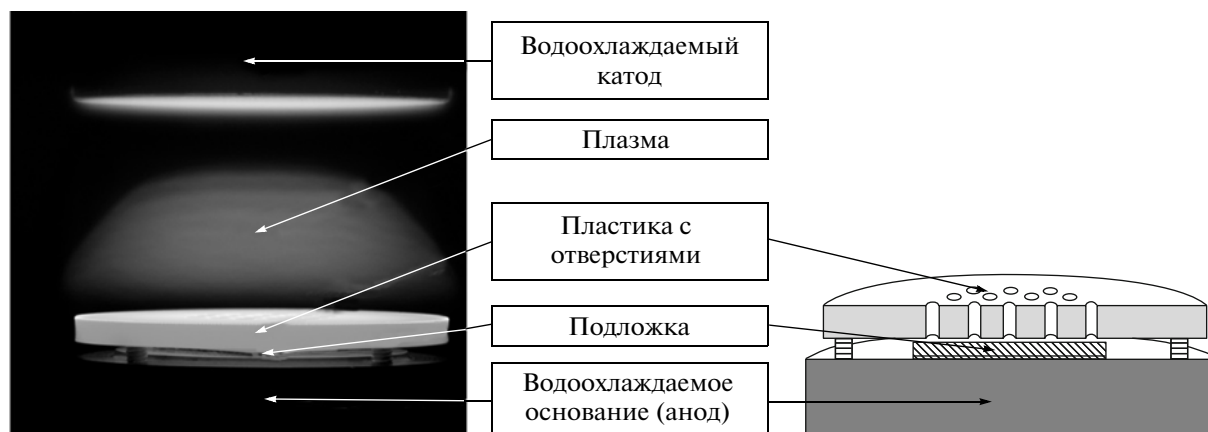


Рис. 1. Фотография и схема, показывающие расположение электродов, пластины с отверстиями и подложки при осаждении углеродной пленки из плазмы газового разряда.

около  $0.3 \text{ A/cm}^2$ . Однако в результате отсутствия прямого контакта с плазмой температура подложки в процессе осаждения существенно снижалась и составляла по результатам измерений с помощью термопары  $650^\circ\text{C}$ .

Процесс осаждения происходил в два этапа. На первом этапе реакционная камера заполнялась чистым водородом, в котором поджигался разряд. Параметры разряда выводились на заданный уровень давления газа ( $9.5 \text{ кПа}$ ), тока разряда ( $9 \text{ A}$ ) и температуры подложки ( $650^\circ\text{C}$ ). При этом определяемая с помощью оптического пирометра температура ниобиевой пластины составляла  $1100^\circ\text{C}$ . В этих условиях система выдерживалась в течение 15 мин. После этого в состав газа вводился метан в заданной пропорции и проводилось осаждение пленки в течение 10 мин. По завершении этого времени источник питания выключали, откачивали объем реакционной камеры и после остывания подложки и ниобиевой пластины до комнатной температуры проводили напуск атмосферы и доставали изготовленные пленки.

Структурно-морфологические исследования образцов проводились с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) Leo 1550 Gemini (при ускоряющем напряжении  $5 \text{ кВ}$ ), просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Jeol JEM-2100 (при ускоряющем напряжении  $200 \text{ кВ}$ ), спектрометра комбинационного рассеяния света (КРС) Ramanog U1000 фирмы Jobin Yvon (при возбуждении на длине волны  $514.5 \text{ нм}$ ). Элементный состав массивов УНТ определялся с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭРА), используя приставку INCA 300 для РЭМ Leo 1550 Gemini, и спектроскопии энергетических потерь электронов (СЭПЭ), используя ПЭМ LEO 912 AB Omega, оборудованный электронным спектрометром с омега-фильтром. Образцы для ПЭМ изготавливались посредством нанесения фрагментов

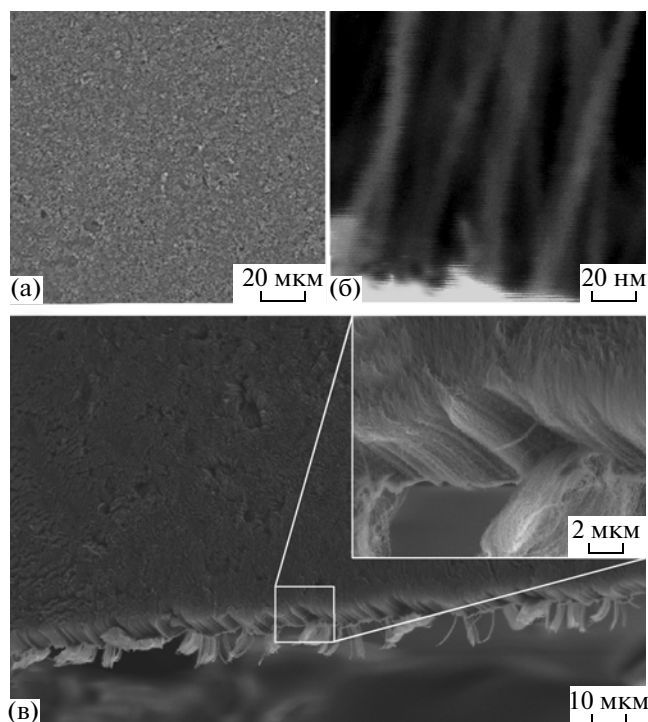
углеродного материала, механически отделенных от пленок, на медную микродырчатую сетку.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе исследований было установлено, что при указанных выше условиях в зависимости от концентрации метана могут быть получены различные типы углеродных материалов, в том числе наноалмазные и графитные пленки. В рамках данной работы получение и исследование этих материалов обсуждаться не будет. При концентрациях метана в газовой смеси в пределах  $6\text{--}7\%$  были получены однородные пленки матово-черного цвета. При их исследовании с помощью РЭМ было обнаружено, что эти пленки представляют собой массивы УНТ, равномерно покрывающие всю поверхность кремниевой подложки. На рис. 2 представлены характерные РЭМ-изображения, полученные для этих пленок. Как видно из рисунка, нанотрубки, образующие пленку, имеют преимущественную ориентацию перпендикулярно поверхности подложки. Толщина массива УНТ, определенная по РЭМ-изображениям поперечных сколов, составляла около  $15 \text{ мкм}$ . При максимально достижимом разрешении РЭМ (рис. 2б) можно было определить, что нанотрубки располагаются на расстоянии около  $20 \text{ нм}$  друг от друга и их диаметр составляет около  $5 \text{ нм}$ .

Характерный КРС-спектр образцов УНТ представлен на рис. 3. Линии на частоте  $1580 \text{ см}^{-1}$  ( $G$  – линия, соответствующая колебательной моде атомов в гексагональной графитовой плоскости) и на частоте  $1350 \text{ см}^{-1}$  ( $D$  – линия, указывающая на наличие частиц с графитным типом атомной структуры нанометрового размера) соответствуют графитоподобному углеродному материалу и типичны для многостенных углеродных нанотрубок [8, 9].

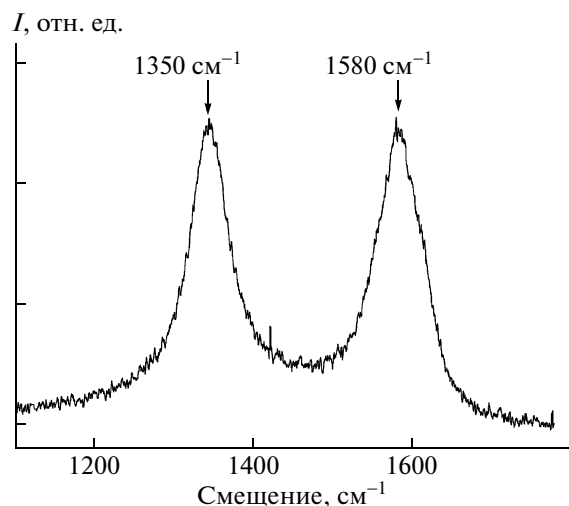
Для определения структурных особенностей отдельных нанотрубок образцы УНТ были иссле-



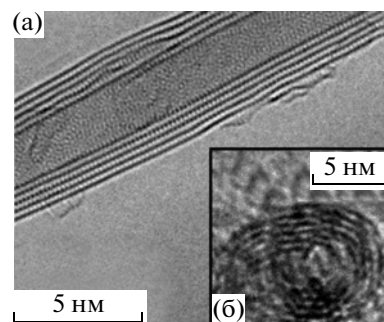
**Рис. 2.** РЭМ-изображения упорядоченного массива УНТ, показывающие: а – равномерное покрытие поверхности кремниевой подложки; б, в – преимущественно перпендикулярную ориентацию нанотрубок относительно плоскости подложки.

дованы с помощью ПЭМ. В частности, анализ полученных ПЭМ-изображений свидетельствует, что данные углеродные нанотрубки имеют цилиндрическую форму с открытым концом, состоят из хорошо упорядоченных атомных слоев (только на внешней поверхности некоторых нанотрубок отмечается небольшое количество разупорядоченного углерода). Одно из характерных изображений таких нанотрубок представлено на рис. 4. По результатам ПЭМ-исследований было установлено, что внешний диаметр нанотрубок варьируется от 4 до 6 нм, в то время как число цилиндрических слоев, расположенных на расстоянии 0.34 нм друг за другом, как в обычном графите, менялось от 4 до 7.

Поскольку в ходе процесса синтеза никаких катализаторов не использовалось, то особое внимание в ходе исследований уделялось обнаружению в составе нанотрубок неуглеродных примесей, которые могли быть внесены неконтролируемым образом. Подробный анализ ПЭМ-изображений, полученных УНТ, не выявил характерных для металлических частиц объектов. Эти выводы были подтверждены с помощью ЭРА и СЭПЭ. На рис. 5 представлен типичный спектр ЭРА для полученных образцов УНТ. Спектры представляли собой суперпозицию только жи-



**Рис. 3.** Характерный КРС-спектр упорядоченного массива УНТ.



**Рис. 4.** ПЭМ-изображение отдельной многостенной УНТ: а – продольная, б – поперечная проекции.

даемых пиков: интенсивного углеродного пика (0.277 кэВ), который соответствует углеродной природе нанотрубок; интенсивного пика, соответствующего кремнию (1.74–1.84 кэВ), который является следствием использования в качестве подложки пластин кремния; слабого пика, соответствующего кислороду (0.525 кэВ), который может быть обусловлен присутствием частиц кремния с естественным окислом или адсорбцией молекул газа при хранении образца на воздухе (концентрация кислорода, определенная по интенсивности этого пика, не превышала нескольких весовых процентов). Примесей, которые могли бы соответствовать каталитически активным металлам, в полученных образцах методом дисперсионного рентгеновского элементного анализа найдено не было.

Характерный спектр СЭПЭ полученных образцов в диапазоне энергий от 250 до 350 эВ приведен на рис. 6. Резкий спад интенсивности около 280 эВ соответствует краю полосы поглощения атомов углерода, при которой происходит резонансное поглощение энергии электронов атома-

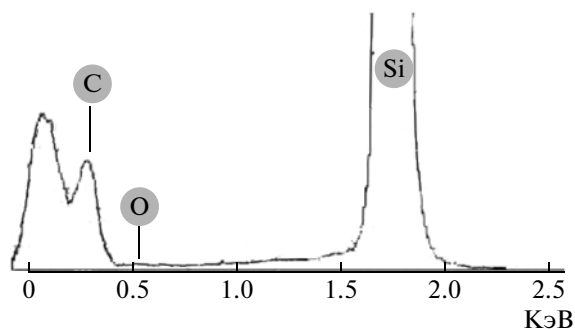


Рис. 5. Типичный спектр ЭРА для образца пленки из многостенных УНТ.

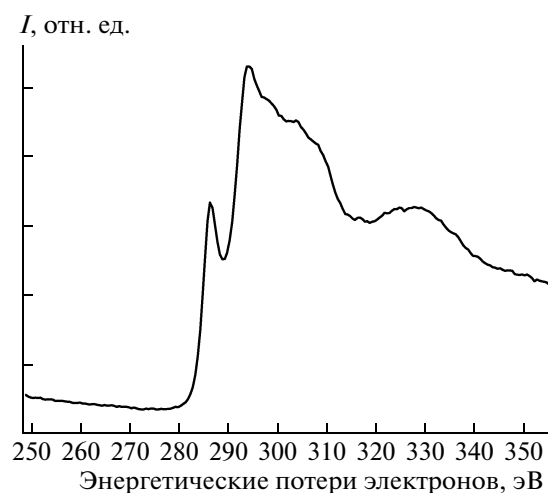


Рис. 6. Характерный спектр энергетических потерь электронов для полученного образца многостенных УНТ.

ми, приводящее к электронным переходам из внутренней  $K$  на более высокоэнергетические оболочки. Особенности тонкой структуры спектра в этом диапазоне позволяют определить характерный для данного вида углерода тип межатомной связи. Тонкая структура полученных спектров аналогична спектрам других углеродных материалов с графитоподобным типом межатомных связей, включая многостенные углеродные нанотрубки [9]. Отметим, что детальный анализ спектров в указанном диапазоне потерь энергии электронов, а также в других областях, включающих области межзонных переходов и плазмонных пиков, указал на отсутствие в полученных образцах каких-либо неуглеродных примесей.

Механизм формирования углеродных нанотрубок, полученных описанным выше методом, до конца не ясен. Однако полученные экспериментальные результаты, а также данные других авторов, позволяют высказать определенные предположения о возможном механизме роста. Так, в [10] была показана возможность синтеза

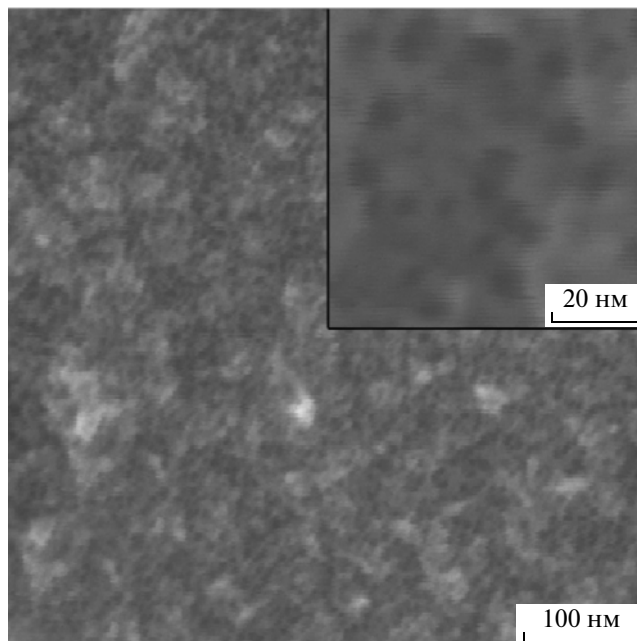
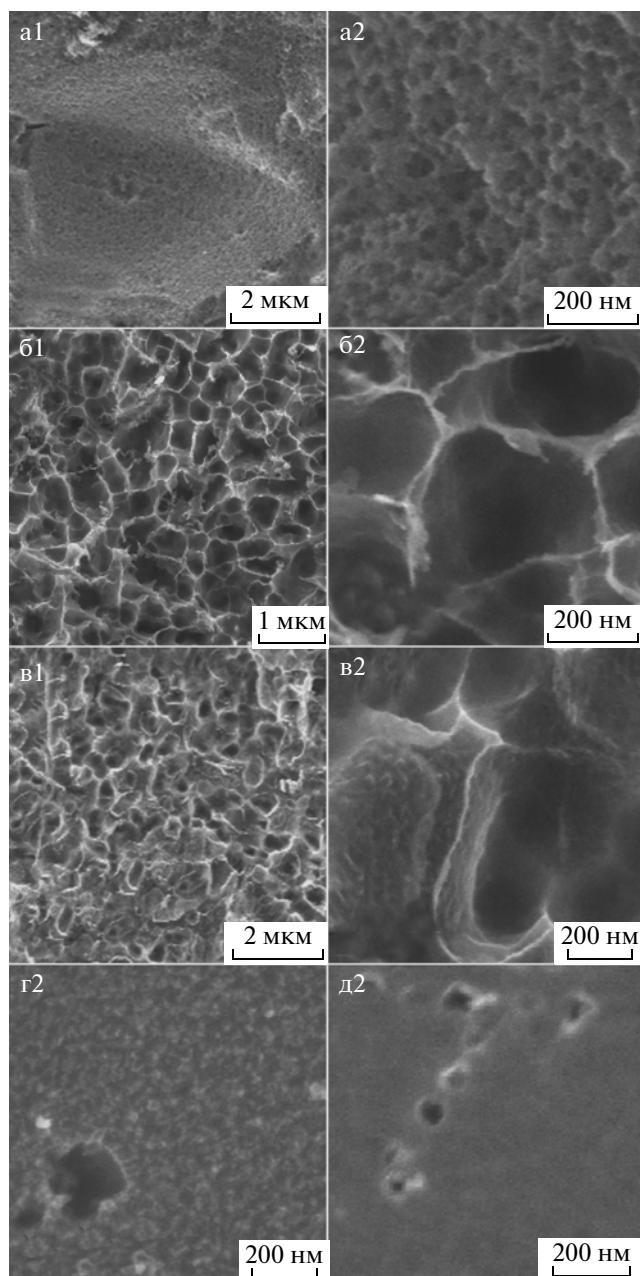


Рис. 7. РЭМ-изображение пор высокой плотности, формируемых на кремниевой подложке в результате взаимодействия с водородной плазмой при разряде тока 9 А. Плотность расположения и размер пор соответствуют параметрам ПХО-процессов, в которых наблюдается синтез упорядоченного массива многостенных УНТ.

многостенных УНТ методом ПХО на пористом углеродном материале СВ-ВР2000, а также на порах, образовавшихся в заранее приготовленных углеродных нанотрубках путем их умеренного окисления. При этом происходил рост углеродных нанотрубок с диаметрами, равными диаметру пор. В [11] были синтезированы УНТ на наночастицах кремния и германия, нанесенных на подложку из кремния. При этом диаметр нанотрубок оказался близким к диаметру наночастиц. В приведенных выше примерах ключевую роль в формировании УНТ играла не каталитическая активность используемых материалов, а их топологические особенности, обеспечивающие наноразмерные шаблоны для осаждения углерода из газовой фазы и роста углеродных нанотрубок.

Для более детального изучения процесса формирования упорядоченного массива многостенных УНТ была получена серия образцов подложек, подвергшихся обработке в водородной плазме. Полученные образцы отличались величиной силы тока разряда, изменявшейся около значения, соответствующего получению УНТ. При этом остальные параметры процесса (поток газа, давление и т.д.) оставались неизменными. Основные результаты РЭМ-исследования этой серии образцов представлены на рис. 7 и 8. Выяснилось, что незначительное изменение всего лишь одного параметра (силы тока разряда) приводит к значи-



**Рис. 8.** РЭМ-изображения поверхностей кремниевых подложек после обработки водородной плазмой при различных значениях силы разряда тока: 9.2 А для а1, а2; 9.4 А для б1, б2; 8.8 А для в1, в2; 8.6 А для г2; 8.4 А для д2. Остальные параметры процесса поддерживались на том же уровне, что и в случае, представленном на рис. 7. На подложках с такой морфологией наблюдалось формирование углеродного материала в виде нанографитных или наноалмазных пленок.

тельному изменению морфологии кремниевой подложки на первой стадии осаждения, которая в итоге и определяет тип получаемого углеродного материала. Было обнаружено, что однородный массив УНТ образуется только в том случае, если в результате контакта с водородной плазмой на

поверхности подложки образуются поры нанометрового размера высокой плотности (рис. 7). При тех параметрах процесса, при которых поры на подложке не образуются, наблюдается формирование нанографитных или (реже) наноалмазных пленок (рис. 8). При этом тип осаждаемого углеродного материала определялся с помощью КРС [1–3]. Аналогичный результат достигается также и в случае, если поры образуются, но плотность их расположения заметно ниже или их размер заметно больше оптимальных величин, соответствующих росту УНТ.

Полученные данные позволяют предположить, что наблюдаемый безкаталитический синтез УНТ связан с формированием на подложке наноразмерных пор высокой плотности. При наличии метана в газовой смеси, активированной плазмой, возникают химически активные димеры углерода [1, 2], которые затем конденсируются на поверхности подложки. При наличии наноразмерных пор конденсация углерода происходит на их внутренней поверхности, в результате чего образуются кольцеобразные углеродные структуры, из которых постепенно формируются вертикально ориентированные многостенные УНТ. В соответствии с этим механизмом диаметр и плотность расположения пор должны соответствовать диаметру и плотности наблюдаемых нанотрубок. Такое соответствие действительно наблюдается (рис. 2б, 7).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе показана возможность безкаталитического получения на кремниевых подложках однородного массива многостенных углеродных нанотрубок из газовой смеси водорода и метана, активированной разрядом постоянного тока. Методами энергодисперсионного рентгеновского анализа и спектроскопии энергетических потерь электронов показано отсутствие неуглеродных (металлических) примесей в количестве, соответствующем наличию каталитически активных частиц. Предложен механизм, объясняющий безкаталитический рост многостенных углеродных нанотрубок. В соответствии с данным механизмом существенную роль в формировании нанотрубок играет образование нанопор в кремниевой подложке в результате воздействия водородной плазмы. Внутренняя поверхность образующихся пор служит шаблоном при росте нанотрубок в результате конденсации углерода из газовой фазы.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении РЭМ- и ПЭМ-исследований С.С. Абрамчуку и А.В. Гаршеву (МГУ им. М.В. Ломоносова), а также Хуа Джянгу (Технологический университет Хельсинки, Финляндия).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 08-02-91755, 09-01-12024-офи\_м).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотухин А.А., Образцов А.Н., Устинов А.О., Волков А.Р. // ЖЭТФ. 2003. Т. 124. С. 1291.
2. Obraztsov A.N., Volkov A.P., Nagovitsyn K.S. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. V. 35. P. 357.
3. Исмагилов Р.Р., Волков А.П., Швец П.В., Образцов А.Н. // Физ.-хим. поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 6. С. 570.
4. Vaughan R.H., Zakhidov A.A., de Heer W.A. // Science 2002. V. 297. P. 787.
5. Ren Z.F., Huang Z.P., Xu J.W. et al. // Science. 1998. V. 282. P. 1105.
6. Hahn J., Heo S.B., Suh J.S. // Carbon. 2005. V. 43. P. 2638.
7. Cambaz Z.G., Yushin G., Osswald S. et al. // Carbon. 2008. V. 46. P. 841.
8. Li W., Zhang H., Wang C., Zhang Yu. et al. // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 70. P. 2684.
9. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R., Jorio A. // Phys. Reports 2005. V. 409. P. 47.
10. Lin J.-H., Chen C.-S., Ma H.L. et al. // Carbon 2008. V. 46. P. 1619.
11. Takagi D., Hibino H., Suzuki S. et al. // Nano Lett. 2007. V. 7. P. 2272.