

07,12,13

Исследование адгезии вертикально ориентированных углеродных нанотрубок к подложке методом атомно-силовой микроскопии

© О.А. Агеев, Ю.Ф. Блинов, М.В. Ильина, О.И. Ильин, В.А. Смирнов, О.Г. Цуканова

Южный федеральный университет, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, Таганрог, Россия

E-mail: ageev@sfedu.ru, marubashkina@sfedu.ru

(Поступила в Редакцию 14 июля 2015 г.)

Представлены результаты экспериментальных исследований методом атомно-силовой микроскопии в режиме токовой спектроскопии адгезии к подложке вертикально ориентированных углеродных нанотрубок (ВОУНТ), полученных методом химического осаждения из газовой фазы, индуцированного плазмой. Проведено моделирование продольной деформации ВОУНТ при приложении внешнего электрического поля. На основе полученных результатов разработана методика и определены адгезия ВОУНТ к подложке и адгезионная прочность соединения ВОУНТ с подложкой. Для ВОУНТ с диаметром от 70 до 120 nm адгезия к подложке изменялась от 0.55 до 1.19 мДж/м², сила адгезии от 92.5 до 226.1 nN. Адгезионная прочность соединения ВОУНТ с подложкой при приложении механической нагрузки составляет 714.1 ± 138.4 МПа, а соответствующая сила отрыва увеличивается с ростом диаметра ВОУНТ от 1.93 до 10.33 μ N. При приложении внешнего электрического поля адгезионная прочность соединения возрастает почти в 2 раза и составляет 1.43 ± 0.29 ГПа, а соответствующая сила отрыва изменяется от 3.83 до 20.02 μ N. Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологических процессов формирования эмиссионных структур, элементов вакуумной микроэлектроники и микро- и наносистемной техники на основе ВОУНТ, а также методов зондовой нанодиагностики ВОУНТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках соглашения № 14.575.21.0045 (уникальный идентификатор RFMEFI57514X0045).

1. Введение

Вертикально ориентированные углеродные нанотрубки (ВОУНТ) благодаря своим уникальным механическим, электрическим свойствам и высокому аспектному соотношению нашли широкую область применения в наноэлектронике и наносистемной технике (эмиттеры, чувствительные элементы сенсоров, межсоединения и т.д.) [1–5]. Перспективными методами получения ВОУНТ являются химическое осаждение из газовой фазы (CVD) и PECVD, индуцированное плазмой (PECVD), которые благодаря низким рабочим температурам (400–750 °С) совместимы с кремниевой технологией микроэлектроники [6,7]. Одной из основных задач при разработке и создании элементов и устройств на основе ВОУНТ, выращенных методами CVD и PECVD, является исследование адгезии нанотрубок к подложке. Это связано с тем, что ВОУНТ в процессе функционирования устройств часто подвергаются воздействиям высокой напряженности электрического поля или значительного механического напряжения, что приводит к их деформации и отрыву от подложки [4,8].

В связи с этим ведутся активные исследования способов повышения значения адгезии ВОУНТ к подложке [9–11]. Однако работы по изучению и количественной оценке адгезии вертикально ориентированных углеродных нанотрубок к подложке немногочисленны из-за сложной природы взаимодействия между подложкой, каталитическим центром и нанотрубкой во время роста ВОУНТ, а также из-за необходимости манипулирования

индивидуальными нанотрубками при проведении экспериментальных исследований [12,13].

Целью работы является разработка методики определения и проведение исследований адгезии к подложке вертикально ориентированных углеродных нанотрубок на основе метода атомно-силовой микроскопии (АСМ).

2. Методика эксперимента

Массив вертикально ориентированных углеродных нанотрубок был выращен методом плазмохимического осаждения из газовой фазы в модуле PECVD многофункционального нанотехнологического комплекса НАНОФАБ НТК-9 (НТ–МДТ, Зеленоград) [7]. В качестве подложки использовалась пластина кремния с двухслойной структурой на поверхности, состоящей из каталитического слоя никеля толщиной 10 nm и адгезионного слоя титана толщиной 20 nm. Изображение массива ВОУНТ, полученное методом растровой электронной микроскопии на РЭМ Nova NanoLab 600 (FEI Company), представлено на рис. 1. Определенные на основании РЭМ-изображений высота L и плотность n ВОУНТ в массиве составляли около 2 μ m и 8 μ m⁻² соответственно, диаметр D нанотрубок в массиве изменялся от 70 до 120 nm (рис. 1).

Исследования адгезии ВОУНТ к подложке проводились методом АСМ в режиме токовой спектроскопии с использованием зондовой нанолaborатории Ntegra (НТ–МДТ, Зеленоград), при расстоянии между верши-

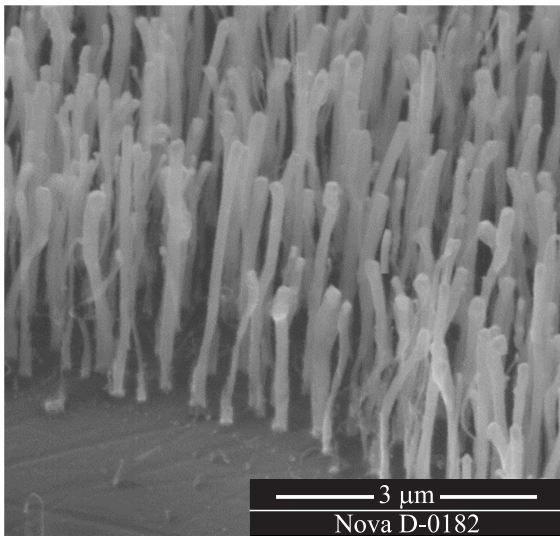


Рис. 1. РЭМ-изображение исследуемого массива ВОУНТ.

ной ВОУНТ и зондом АСМ (d), равном 1 нм. В качестве зонда АСМ использовался кремниевый кантилевер с платиновым покрытием марки NSG11/Pt с радиусом острия 20 нм. Между массивом ВОУНТ и зондом АСМ прикладывались пилообразные импульсы напряжения U с амплитудой от 10 до 30 В и длительностью 1 с. Отрыв ВОУНТ от подложки фиксировался по отсутствию тока на обратной ветви вольт-амперной характеристики (при изменении напряжения от максимального значения до нуля), полученной в системе „подложка/ВОУНТ/зонд АСМ“ методом токовой спектроскопии АСМ.

РЭМ-изображения поверхности подложки и зонда АСМ после проведения исследований адгезии методом токовой спектроскопии АСМ с разной амплитудой напряжения представлены на рис. 2.

Моделирование процесса деформации ВОУНТ под действием внешнего электрического поля проводилось с использованием пакета COMSOL Multiphysics 4.4 путем решения дифференциального уравнения гиперболического типа

$$\rho \frac{\partial^2 \Delta L}{\partial t^2} = Y \frac{\partial^2 \Delta L}{\partial x^2} + f(t), \quad (1)$$

где $0 \leq x \leq L$; ρ — плотность многослойной углеродной нанотрубки; ΔL — удлинение ВОУНТ; Y — модуль Юнга ВОУНТ, определяемый с использованием методики [14]; $f(t) = F_{ar}(t)/V$ — внешняя сила притяжения, приходящаяся на единицу объема ВОУНТ V , при условии ее однородности по всей длине нанотрубки; $F_{ar}(t)$ — электростатическая сила притяжения, возникающая между ВОУНТ и зондом АСМ при приложении напряжения U (рис. 3), равная

$$F_{ar}(t) = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 U^2 S}{2d^2} \frac{t^2}{t_0^2}, \quad (2)$$

где ε_0 — диэлектрическая постоянная; ε — диэлектрическая проницаемость воздуха; S — площадь поперечного

сечения ВОУНТ; t_0 — момент времени, соответствующий максимальному значению амплитуды напряжения, $t \leq t_0$.

Решение уравнения (1) выполнялось при однородных начальных и граничных условиях:

$$\Delta L(x, 0) = 0, \quad \frac{\partial \Delta L(x, 0)}{\partial t} = 0$$

и

$$\Delta L(0, t) = 0, \quad \frac{\partial \Delta L(L, t)}{\partial x} = 0.$$

Результаты моделирования удлинения ΔL ВОУНТ ($D = 90$ нм, $L = 2$ μм, $Y = 1$ ТПа) в момент времени $t = t_0$ при приложении между массивом и зондом АСМ напряжения с разной амплитудой представлены на рис. 4. Зависимость удлинения ВОУНТ ($L = 2$ μм, Y в зависимости от D принимался равным от 0.8 до

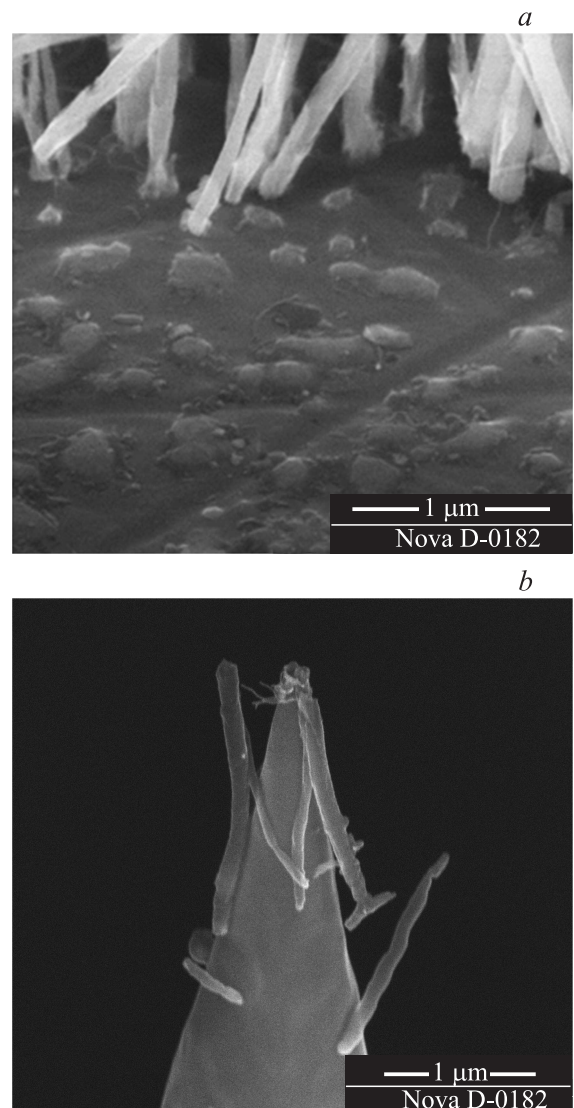


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности подложки (а) и зонда АСМ (б) после проведения исследований методом АСМ в режиме токовой спектроскопии.

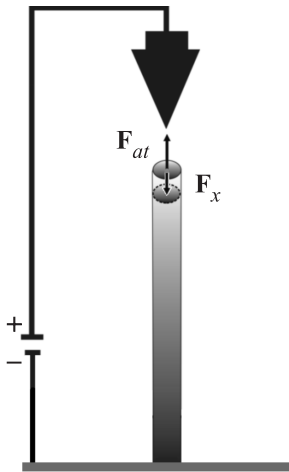


Рис. 3. Схематическое изображение распределения сил, возникающих при определении адгезии ВОУНТ к подложке методом АСМ в режиме токовой спектроскопии.

1.2 ТПа [14], $x = L, t = t_0$) с диаметром от 70 до 120 nm от напряжения представлена на рис. 5. Необходимо отметить, что при увеличении диаметра ВОУНТ увеличивался модуль Юнга ВОУНТ, что связано с ростом количества слоев многослойной нанотрубки при увеличении диаметра и усилением ван-дер-ваальсового взаимодействия между слоями в процессе деформации ВОУНТ [14].

В процессе удлинения в ВОУНТ возникает сила упругости (рис. 3), равная

$$F_x(x, t) = k\Delta L(x, t), \tag{3}$$

где k — коэффициент жесткости ВОУНТ, принимающийся равным коэффициенту жесткости однородного стержня $k = Y S/L$.

Адгезия ВОУНТ к подложке W_a , количественно характеризующаяся работой разрыва адгезионной связи, отнесенной к единице площади, принималась равной работе внутренних сил упругости, возникающих у основания ВОУНТ в момент отрыва от подложки

$$W_a = \sigma \frac{\Delta L_0}{x_0} x_0 = \sigma \Delta L_0, \tag{4}$$

где $\sigma = k\Delta L_0/S$ — механическое напряжение, возникающее в ВОУНТ в результате удлинения; ΔL_0 — удлинение ВОУНТ в точке $x_0 = 0.01L$ при $t = t_0$.

Адгезионная прочность f_0 определялась как сила, необходимая для разрушения адгезионного соединения ВОУНТ с подложкой, отнесенная к площади адгезионного контакта. Значение адгезионной прочности чувствительно к методу определения и зависит от типа внешней нагрузки, вызывающей разрушение адгезионного соединения. Так, при приложении механической нагрузки к ВОУНТ, внешняя сила тратится на деформацию ВОУНТ (F_x) и разрыв адгезионной связи с подложкой

($F_a = W_a S/\Delta L_0$), и адгезионная прочность соединения ВОУНТ с подложкой определяется как

$$f_0 = (F_x(L, t_0) + F_a)/S = F_0/S. \tag{5}$$

Адгезионная прочность при приложении внешнего электрического поля f'_0 выше, чем адгезионная прочность при приложении механической нагрузки f_0 , так как сила притяжения $F_{at}(t)$, возникающая под действием внешнего электрического поля, расходуется не только на деформацию ВОУНТ и разрыв адгезионной связи с подложкой, но и на поляризацию и создание тока проводимости ВОУНТ и определяется как

$$f'_0 = F_{at}(t_0)/S. \tag{6}$$

Таким образом, значение максимальной силы, которую можно приложить к системе „ВОУНТ–подложка“

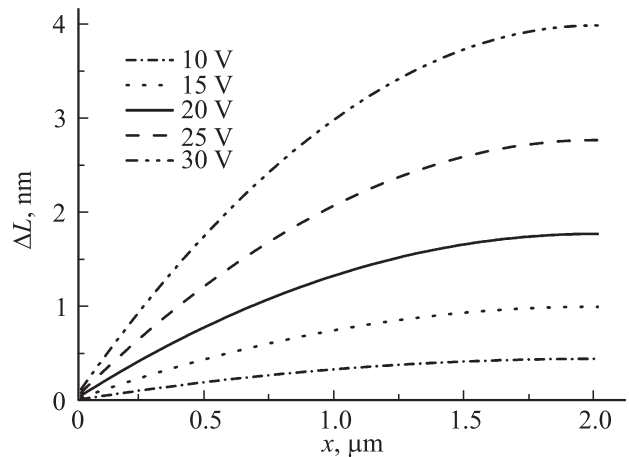


Рис. 4. Результаты моделирования удлинения ВОУНТ вдоль оси при разной амплитуде напряжения между зондом АСМ и подложкой в момент времени $t = t_0$.

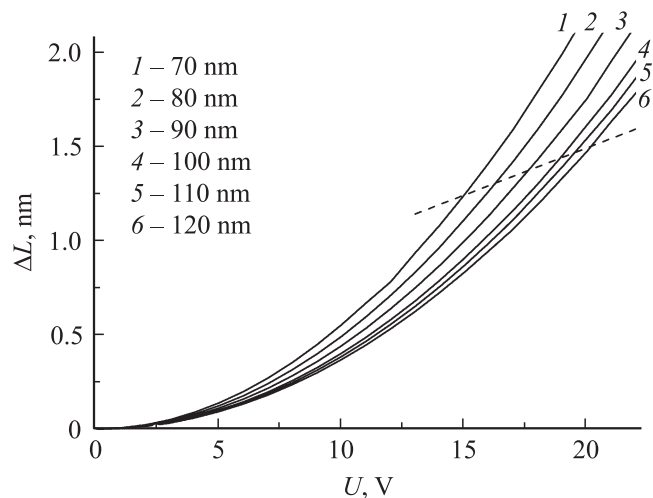


Рис. 5. Зависимость удлинения ВОУНТ с диаметром от 70 до 120 nm (при $x = L$) от напряжения в момент времени $t = t_0$. Штриховой линией обозначено удлинение, при котором возможен отрыв ВОУНТ от подложки.

без ее разрушения, будет различным для системы, функционирующей в области механических нагрузок и в области высокой напряженности поля.

3. Результаты и обсуждения

Как показали экспериментальные исследования, отрыв вертикально ориентированной углеродной нанотрубки исследуемого массива ($D = 70\text{--}120\text{ nm}$) при $U = 10\text{ V}$ не происходил, при $U = 15\text{ V}$ наблюдался отрыв единичной нанотрубки с воспроизводимостью около 30%, при $U = 20\text{ V}$ фиксировался постоянный отрыв одной или двух ВОУНТ, при $U > 20\text{ V}$ отрывалось несколько нанотрубок. Величина напряжения, при которой наблюдался отрыв единичной ВОУНТ от подложки, вероятно, изменялась в зависимости от диаметра исследуемой нанотрубки.

На рис. 2 представлены РЭМ-изображения поверхности подложки и зонда АСМ после проведения исследований в режиме токовой спектроскопии АСМ с разной амплитудой напряжения. Видно, что в процессе токовой спектроскопии происходит отрыв всей нанотрубки от подложки (рис. 2, *a*) и ее осаждение на зонд АСМ (рис. 2, *b*). После прекращения воздействия внешнего электрического поля нанотрубка удерживается на поверхности зонда АСМ за счет сил Ван-дер-Ваальса [15]. Данный эффект был использован при создании зондов для атомно-силовой микроскопии критических размеров (CD-AFM) путем осаждения на острие углеродной нанотрубки из массива ВОУНТ [16].

Результаты моделирования деформации ВОУНТ показали (рис. 4), что при приложении между ВОУНТ и зондом АСМ напряжения амплитудой $10\text{--}30\text{ V}$ наблюдается удлинение ВОУНТ, возрастающее с увеличением напряжения. Так, при увеличении U от 10 до 30 V для ВОУНТ с $D = 90\text{ nm}$, $L = 2\text{ }\mu\text{m}$ и $Y = 1\text{ TPa}$ удлинение у основания (при $x = 0.01L$) изменяется от 0.013 до 0.119 nm , а на вершине (при $x = L$) от 0.44 до 3.98 nm .

Анализ зависимости удлинения вертикально ориентированной углеродной нанотрубки (при $x = L$) от ее диаметра показал (рис. 5), что при напряжении 15 V удлинение ВОУНТ с диаметром 70 nm составляет 1.24 nm , при последовательном увеличении диаметра ВОУНТ до 120 nm удлинение возрастает до 1.49 nm , что соответствует U , равному 16.3 V при $D = 80\text{ nm}$, 17.5 V при $D = 90\text{ nm}$, 18.7 V при $D = 100\text{ nm}$, 19.6 V при $D = 110\text{ nm}$ и 20 V при $D = 120\text{ nm}$. Так как экспериментально отрыв ВОУНТ от подложки фиксировался при $15\text{--}20\text{ V}$, то можно предположить, что разрушение адгезионной связи ВОУНТ с подложкой в зависимости от ее диаметра происходит при удлинении нанотрубки на $1.24\text{--}1.49\text{ nm}$ ($0.06\text{--}0.07\%$ от длины нанотрубки).

Согласно (1), при соответствующем напряжении отрыва удлинение у основания ($x = 0.01L$) ΔL_0 составляет 0.037 ; 0.0391 ; 0.0404 ; 0.0419 ; 0.0441 и 0.0445 nm

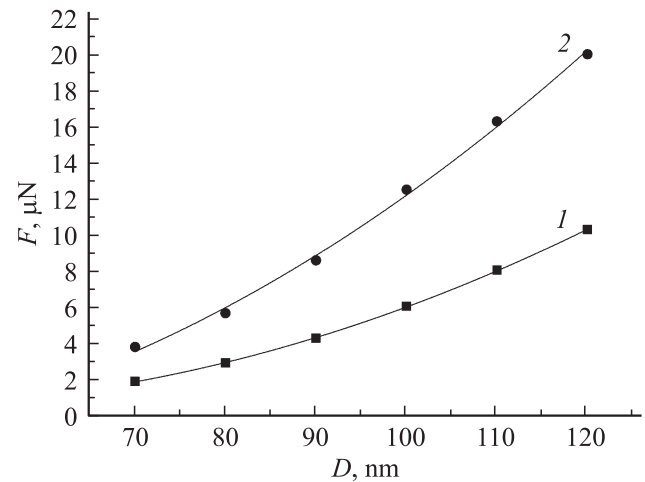


Рис. 6. Зависимость максимальной силы, которую можно приложить вдоль оси ВОУНТ без ее отрыва от подложки, от диаметра нанотрубки: 1 — при приложении механической нагрузки; 2 — при приложении внешнего электрического поля.

для ВОУНТ с $D = 70, 80, 90, 100, 110$ и 120 nm соответственно. Удлинение на вершине ВОУНТ ($x = L$) ΔL_{max} составляет 1.25 ; 1.31 ; 1.36 ; 1.41 ; 1.48 и 1.49 nm соответственно.

Адгезия ВОУНТ ($D = 70\text{--}120\text{ nm}$) исследуемого массива к подложке W_a , согласно (4), также с увеличением диаметра возрастает от 0.55 до 1.19 mJ/m^2 , что, вероятно, связано с ростом числа атомов углерода, взаимодействующих с подложкой и приходящихся на единицу площади адгезионного контакта, при увеличении диаметра ВОУНТ в результате увеличения слоев многослойной нанотрубки. Соответствующая сила адгезии индивидуальной ВОУНТ ($F_a = W_a S / \Delta L_0$) с увеличением диаметра изменялась от 92.5 до 226.1 nN .

Необходимо отметить, что при механическом контакте ВОУНТ с зондом АСМ в процессе токовой спектроскопии АСМ (при удлинении ВОУНТ на величину большую, чем зазор между ВОУНТ и зондом АСМ) при отводе зонда АСМ от поверхности массива ВОУНТ только сил Ван-дер-Ваальса ($\sim 15\text{ nN}$ [15]) недостаточно, чтобы оторвать нанотрубку от подложки.

С практической точки зрения большое значение имеют адгезионная прочность и соответствующая ей сила отрыва — максимальная сила, которую можно приложить вдоль оси нанотрубки без ее отрыва от подложки. Численные значения этих параметров позволяют оптимизировать конструкцию и режимы работы эмиттеров и элементов памяти на основе ВОУНТ, в частности значения управляющего напряжения и межэлектродного расстояния для предотвращения отрыва ВОУНТ от подложки.

Результаты исследований показали, что адгезионная прочность соединения ВОУНТ с подложкой при приложении механической нагрузки f_0 , согласно (5), составляет $714.1 \pm 138.4\text{ MPa}$, а соответствующая сила отрыва

ва F_0 в зависимости от диаметра ВОУНТ изменяется от 1.93 до 10.33 μN (рис. 6, зависимость 1), что превышает силу адгезии F_a в десятки раз за счет значительных внутренних сил упругости, возникающей в ВОУНТ при растяжении.

Значение адгезионной прочности соединения ВОУНТ с подложкой при приложении внешнего электрического поля f'_0 , согласно (6), составляет 1.43 ± 0.29 GPa, а соответствующая сила отрыва равна силе притяжения $F_{at}(t_0)$ в момент отрыва нанотрубки от подложки и для ВОУНТ с диаметром от 70 до 120 nm изменяется от 3.83 до 20.02 μN (рис. 6, зависимость 2). Точки на рис. 6 соответствуют значениям, рассчитанным на основании экспериментальных и теоретических данных, сплошная линия — аппроксимация полученных значений.

Таким образом, адгезионная прочность соединения ВОУНТ с подложкой при приложении внешнего электрического поля f'_0 превышает адгезионную прочность при механической нагрузке f_0 почти в 2 раза, что позволяет использовать ВОУНТ с диаметром от 70 до 120 nm, выращенные методом PECVD, при разработке и создании эмиттеров и элементов памяти с напряженностью электрического поля до $10 \cdot 10^9$ V/m.

Рассчитанные значения силы адгезии и адгезионной прочности хорошо коррелируют с имеющимися литературными данными [12,13], что подтверждает достоверность полученных результатов.

4. Заключение

В работе проведены экспериментальные исследования адгезии к подложке вертикально ориентированных углеродных нанотрубок, выращенных методом PECVD, с использованием метода атомно-силовой микроскопии в режиме токовой спектроскопии. Установлено, что ВОУНТ с диаметром от 70 до 120 nm отрываются от подложки при приложении 15–20 V. Показано, что после отрыва от подложки ВОУНТ осаждаются на зонд АСМ и удерживаются на его поверхности за счет сил Ван-дер-Ваальса, что может быть использовано при создании зондов для CD–AFM путем осаждения углеродной нанотрубки на его острие.

Проведено моделирование процесса деформации ВОУНТ под действием внешнего электрического поля. Показано, что углеродные нанотрубки с диаметром от 70 до 120 nm при приложении 15–20 V удлиняются на 0.06–0.07% от длины.

Разработана методика определения адгезии ВОУНТ к подложке, на основании которой рассчитаны значения адгезии и адгезионной прочности нанотрубок диаметром от 70 до 120 nm. Показано, что с увеличением диаметра ВОУНТ возрастает значение, как силы адгезии (от 92.5 до 226.1 nN), так и самой адгезии (от 0.55 до 1.19 mJ/m²). Установленная зависимость адгезии от диаметра нанотрубки, вероятно, связана с ростом числа атомов углерода, приходящихся на единицу адгезионного контакта,

в результате увеличения количества слоев ВОУНТ при увеличении диаметра.

Показано, что адгезионная прочность f_0 соединения ВОУНТ с подложкой при приложении механической нагрузки составляет 714.1 ± 138.4 МПа, а соответствующая сила отрыва F_0 увеличивается с ростом диаметра ВОУНТ (от 70 до 120 nm) от 1.93 до 10.33 μN , что в десятки раз превышает силу адгезии F_a .

Таким образом, максимальная сила, которую можно приложить к ВОУНТ без ее отрыва от подложки, зависит от направления приложения внешней силы и соответственно от вида деформации нанотрубки. Так, при приложении внешней силы вдоль оси ВОУНТ (при растяжении или сжатии нанотрубки) максимальная сила определяется адгезионной прочностью соединения ВОУНТ с подложкой и составляет единицы μN . При приложении внешней силы перпендикулярно оси ВОУНТ вблизи ее основания (при изгибе нанотрубки) максимальная сила определяется адгезией ВОУНТ к подложке и составляет десятки nN.

Кроме того, показано, что при воздействии внешнего электрического поля адгезионная прочность ВОУНТ с подложкой f'_0 возрастает до 1.43 ± 0.29 GPa за счет дополнительных расходов энергии внешнего электрического поля на поляризацию и создание тока проводимости в нанотрубке.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке методов зондовой нанодиагностики ВОУНТ, а также технологических процессов формирования элементов микро- и наносистемной техники и нанoeлектроники на основе вертикально ориентированных углеродных нанотрубок.

Результаты получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования и Научно-образовательного центра „Нанотехнологии“ Южного федерального университета.

Список литературы

- [1] M.F.L. De Volder, S.H. Tawfik, R.H. Baughman, A.J. Hart. Science **339**, 535 (2013).
- [2] J.M. Bonard, H. Kind, T. Stockli, L.O. Nilsson. Solid State Electronics **45**, 893 (2001).
- [3] Y. Wang, J.T.W. Yeow. J. Sensors **2009**, 1 (2009).
- [4] О.А. Агеев, Ю.Ф. Блинов, О.И. Ильин, Б.Г. Коноплев, М.В. Рубашкина, В.А. Смирнов, А.А. Федотов. ФТТ **4**, 807 (2015).
- [5] H. Li, Ch. Xu, N. Srivastava, K. Banerjee. IEEE Trans. Electron Devices **56**, 9, 1799 (2009).
- [6] M. Chhowalla, K.B.K. Teo, C. Ducati, N.L. Rupesinghe. J. Appl. Phys. **90**, 5308 (2001).
- [7] О.А. Агеев, О.И. Ильин, В.С. Климин, Б.Г. Коноплев, А.А. Федотов. Химическая физика и мезоскопия, **13**, 2, 226 (2011).
- [8] J.M. Bonard, C. Klinke, K.A. Dean, B.F. Coll. Phys. Rev. B **67**, 115 406 (2003).

- [9] H.-C. Su., C.-H. Chen, Y.-C. Chen, D.-J. Yao, H. Chen, Y.-C. Chang, T.-R. Yew. *Carbon* **48**, 805 (2010).
- [10] A. Dichiara, Y. Lin, D. He, J. Bai. *Sci. Adv. Mater.* **6**, 1 (2014).
- [11] J.-H. Deng, P.-Ch. Sun, Z.-X. Ping, G.-A. Cheng, R.-T. Zheng. *Key Eng. Mater.* **483**, 589 (2011).
- [12] Z. Xia, J. Liang. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **975**, DD10-09 (2007).
- [13] I. Lahiri, D. Lahiri, S. Jin, A. Agarwal, W. Choi. *ACS Nano* **5**, 2, 780 (2011).
- [14] О.А. Агеев, О.И. Ильин, А.С. Коломийцев, Б.Г. Коноплев, М.В. Рубашкина, В.А. Смирнов, А.А. Федотов. *Рос. нанотехнологии*, **7**, 1–2, 54 (2012).
- [15] О.А. Агеев, О.И. Ильин, В.С. Климин, М.В. Рубашкина, В.А. Смирнов, Ю. Сюрник, О.Г. Цуканова. *Изв. ЮФУ. Техн. науки* **9**, 58 (2014).
- [16] О.А. Агеев, Ал.В. Быков, А.С. Коломийцев, Б.Г. Коноплев, М.В. Рубашкина, В.А. Смирнов, О.Г. Цуканова. *Изв. вузов. Электроника* **20**, 2, 127 (2015).