

Рост ориентированных многостенных углеродных нанотрубок на структурах SiO₂/Si, модифицированных ионным облучением

© В.В. Болотов¹, Е.В. Князев^{1,2,¶}, С.Н. Поворознюк^{1,2}, Ю.А. Стенькин¹

¹ Омский научный центр СО РАН,
Омск, Россия

² Омский государственный технический университет,
Омск, Россия

¶ E-mail: knyazevyegor@mail.ru

Поступила в Редакцию 12 мая 2023 г.

В окончательной редакции 10 июля 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Исследованы морфологические параметры слоев вертикально ориентированных многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) на различных этапах синтеза. Показано, что в результате ионной обработки ростовой подложки происходит более интенсивный и однородный рост многостенных углеродных нанотрубок. Модификация ростовой подложки увеличивает количество мест закрепления частиц катализатора на поверхности, что приводит к формированию более однородного слоя нанотрубок на подложке. Анализ данных полученных методом энергодисперсионного анализа, показал корреляцию эффекта увеличения плотности МУНТ с дозой ионной обработки поверхности. Предварительная обработка поверхности ростовой подложки ионным облучением способствует снижению неоднородности слоя нанотрубок.

Ключевые слова: вертикально ориентированные многостенные углеродные нанотрубки, химическое осаждение из газовой фазы, ионное облучение, растровая электронная микроскопия.

DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56736.5061k

1. Введение

Интерес исследователей к многостенным углеродным нанотрубкам (МУНТ) обусловлен их уникальными физико-химическими свойствами. Механическая прочность, широкий диапазон проводимости, химическая инертность и автоэмиссионные свойства делают МУНТ перспективным материалом для производства сенсоров, сорбентов, электродов суперконденсаторов, элементов химических источников тока и т. д. [1,2].

Достаточно распространенным способом синтеза МУНТ является метод химического осаждения из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition — CVD). В процессе синтеза нанотрубок методом CVD в области реактора происходит пиролиз углеводородного прекурсора в присутствии катализатора, в результате чего происходит рост вертикально ориентированных МУНТ на подложке SiO₂/Si. В качестве прекурсора и катализатора используется раствор ацетонитрила и ферроцена, который в виде спрея подается в зону реактора. Данный метод синтеза обладает высокой производительностью, отличается относительной простотой технологического процесса, низкой себестоимостью. В то же время к недостаткам данного метода синтеза можно отнести широкий диапазон значений внешнего диаметра полученных нанотрубок и неоднородность по толщине синтезируемого слоя МУНТ [3], что, в конечном счете, негативно сказывается на характеристиках устройств, построенных на их основе.

На внешний диаметр углеродных нанотрубок, синтезируемых методом CVD, наибольшее влияние оказывают

температура синтеза и тип металлического катализатора [4]. Оптимизация морфологических характеристик полученных слоев нанотрубок может быть достигнута путем модификации поверхности ростовой подложки ионным облучением с целью более равномерного распределения по поверхности частиц катализатора во время синтеза. В данной работе исследованы параметры слоев МУНТ, полученных методом CVD на различных этапах синтеза, при модификации ростовой подложки.

2. Эксперимент

Для исследования влияния состояния поверхности ростовой подложки на морфологию слоя МУНТ подготавливались прямоугольные пластины монокристаллического кремния со слоем термически окисленного диоксида кремния (SiO₂/Si) размером 2 × 1 см². Часть подложки экранировалась металлической маской, для защиты поверхности от ионного воздействия. Подготовленные таким образом ростовые подложки облучались ионами Ag⁺ с энергией 15 keV и токе 2 mA длительностью 20, 40 и 60 min.

Слои МУНТ выращивались методом CVD при пиролизе ацетонитрила на подложках SiO₂/Si в качестве катализаторов роста использовались наночастицы железа, образующиеся в результате термического разложения ферроцена. Температура в зоне реакции составляла 800°C. Время синтеза МУНТ варьировалось от 5 до 30 min с целью определения параметров слоев нанотрубок на различных этапах синтеза.

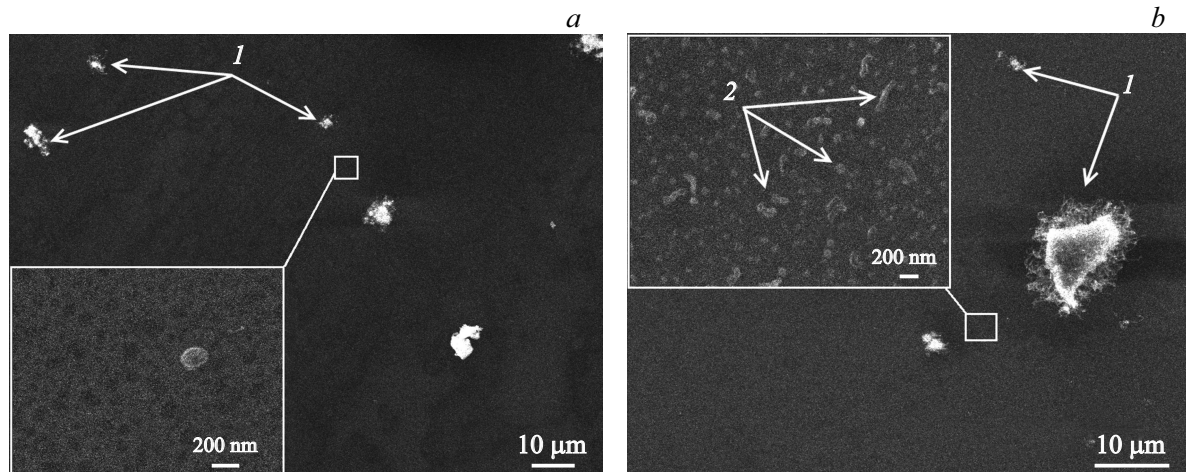


Рис. 1. РЭМ-изображение поверхности ростовой подложки после 5 min CVD-синтеза МУНТ. *a* — немодифицированная подложка; *b* — подложка после облучения ионами Ar^+ с энергией 15 keV и токе 2 mA длительностью 60 min. 1 — скопления МУНТ на поверхности ростовой подложки, 2 — МУНТ на начальной стадии синтеза.

Данные ЭДА анализа и плотность МУНТ на ростовой подложке

Режим обработки поверхности	[C], at.%	[O], at.%	[Si], at.%	[Fe], at.%	Плотность МУНТ, μm^{-2}	Относительное изменение плотности
Необлученная поверхность	6.07	11.88	82.05	—	2.5	1
Облучение Ar^+ $E = 15$ keV, $I = 2$ mA, $t = 20$ min	8.86	16.74	74.24	0.16	3.96	1.6
Облучение Ar^+ $E = 15$ keV, $I = 2$ mA, $t = 40$ min	17.19	9.13	73.55	0.13	7.9	3.16
Облучение Ar^+ $E = 15$ keV, $I = 2$ mA, $t = 60$ min	24.73	7.22	67.8	0.25	10.7	4.28

Определение параметров слоя МУНТ на различных этапах синтеза проводилось методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Jeol JSM 6610-LV.

3. Результаты и обсуждения

Облучение ростовой подложки ионами аргона приводит к формированию дефектов в приповерхностном слое [5], за счет образования точечных дефектов в структуре оксида кремния. Используемые в работе параметры облучения не приводят к существенному распылению поверхности ростовой подложки, при этом достигается модификация поверхности на субмикронном уровне [6].

Эффект предварительного облучения ростовой подложки наглядно наблюдается на изображениях начальных этапов роста МУНТ, полученных методом РЭМ. Исследование начальных этапов роста слоев МУНТ свидетельствует о более однородном распределении катализатора по поверхности и более интенсивном росте МУНТ на модифицированной подложке. Данный эффект коррелирует с дозой предварительного облучения, наибольшее увеличение плотности МУНТ на начальной фа-

зе роста наблюдалось при облучении ростовой подложки в течение 60 min (рис. 1).

Оценка изменения плотности МУНТ проводилась по РЭМ-изображениям поверхности ростовой подложки. Данные ЭДА анализа поверхности ростовой подложки, а также усредненные значения плотности МУНТ на $1 \mu\text{m}^2$ площади для различных режимов предварительного облучения приведены в таблице. Изменения концентрации элементов коррелируют с рассчитанными значениями плотности МУНТ.

Как видно из данных РЭМ-изображений на начальных стадиях роста на подложке формируются участки скоплений МУНТ. Такие участки наблюдаются как на облученной, так и на необлученной части. Размеры скоплений МУНТ составляют до $10 \mu\text{m}$. В процессе синтеза в зону реакции непрерывно подается смесь ацетонитрилла и ферроцена в виде аэрозольной дисперсии, при этом формируются новые очаги роста пленки МУНТ. В итоге формируется сплошная пленка вертикально ориентированных МУНТ. Облучение ростовой подложки создает дефектные участки, на которых происходит закрепление частиц катализатора, в результате на РЭМ-изображениях наблюдается увеличение плотности МУНТ на начальных этапах синтеза.

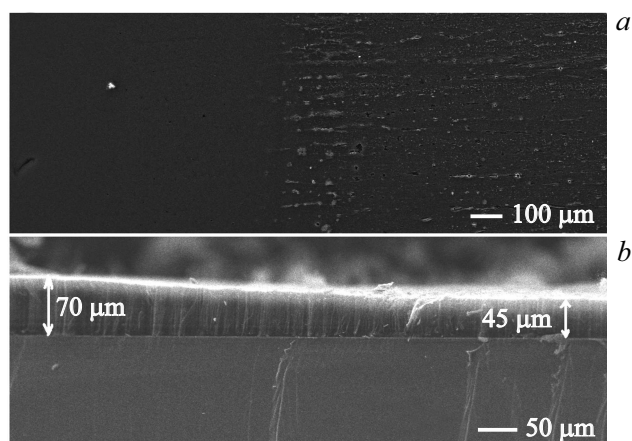


Рис. 2. РЭМ-изображение слоя МУНТ. *a* — поверхность слоя вертикально ориентированных МУНТ; *b* — поперечное сечение слоя вертикально ориентированных МУНТ. Справа — немодифицированная подложка, слева — модифицированная облучением ионами Ag^+ с энергией 15 keV и токе 2 mA длительностью 60 min.

Более однородное распределение катализатора по поверхности ростовой подложки, в конечном счете, приводит к более однородному слою вертикально ориентированных МУНТ (рис. 2). РЭМ-исследования слоев МУНТ после полного цикла синтеза, на модифицированной и немодифицированной подложке, показали различия в морфологических свойствах слоев.

На поверхности слоя МУНТ отчетливо выделяется граница, разделяющая облученную (рис. 2, слева) и необлученную (рис. 2, справа) области подложки. На части подложки, не проходившей обработку ионным пучком, поверхность слоя нанотрубок имеет более развитый рельеф в сравнении с модифицированной частью подложки. На поверхности слоя, выращенного на необлученной части подложки наблюдаются крупные поры и выступающие над поверхностью скопления МУНТ. Исследование влияния предварительной обработки на диаметр углеродных нанотрубок не выявило изменений в значениях внешнего диаметра трубок на участках с модифицированной и исходной подложкой. Исследование поперечного сечения слоя МУНТ показало, что на предварительно облученной части ростовой подложки толщина слоя нанотрубок несколько больше, чем на не модифицированной части.

Анализ полученных данных позволяет выделить особенности роста пленки вертикально ориентированных МУНТ на подложке. Описанный в работе метод синтеза основан на термическом разложении смеси ацетонитрила и ферроцена и последующем осаждении катализатора на подложку. На начальных этапах роста происходит закрепление частиц катализатора на ростовой подложке с образованием довольно крупных скоплений — островков МУНТ (рис. 1). Далее происходит увеличение количества и размера островков сообразованием сплош-

ного слоя нанотрубок. Модификация ростовой подложки увеличивает количество мест закрепления частиц катализатора на поверхности, что приводит к формированию более однородного слоя нанотрубок на подложке. В то же время диаметр нанотрубки обусловлен размером частицы катализатора и температурой синтеза. Размер частицы катализатора обусловлен характеристиками форсунки, распыляющей смесь прекурсора, в результате модификация ростовой подложки не оказывает влияния на диаметр МУНТ. Таким образом, модификация ростовой подложки способствует росту более однородного слоя вертикально ориентированных МУНТ.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Омского научного центра СО РАН (номер государственной регистрации проекта 12021600004-7). В работе было использовано оборудование Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Thapa, Y.R. Poudel, R. Guo, K.L. Jungjohann, X. Wang, W. Li. *Carbon* **171**, 188 (2021). DOI: 10.1016/j.carbon.2020.08.081
- [2] Н.В. Лянгузов, Е.В. Никитина, В.С. Сим. *Письма в ЖТФ* **48**, 7, 23 (2022). DOI: 10.21883/PJTF.2022.07.52288.19008
- [3] V.V. Bolotov, P.M. Korusenko, S.N. Nesov, S.N. Povoroznyuk, E.V. Knyazev. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* **337**, 1 (2014). DOI: 10.1016/j.nimb.2014.07.014
- [4] D.V. Krasnikov, A.N. Shmakov, V.L. Kuznetsov, A.V. Ishchenko. *J. Struct. Chem.* **57**, 7, 1436 (2016). DOI: 10.1134/S0022476616070192
- [5] Ю.В. Балакшин, А.В. Кожемяко, А.П. Евсеев. *ВМУ. Сер. 3. Физика. Астрономия* **3**, 23 (2020).
- [6] А.В. Кожемяко, А.П. Евсеев, Ю.В. Балакшин, А.А. Шемухин. *ФТП* **53**, 6, 810 (2019). DOI: 10.21883/FTP.2019.06.47734.9050

Редактор К.В. Емцев