

# Формирование в аргоновой плазме тлеющего разряда каталитических наночастиц никеля для низкотемпературного синтеза углеродных наноструктур

Р. В. Лапшин<sup>1,2</sup>, П. В. Азанов<sup>1,3</sup>, Э. А. Ильичёв<sup>1</sup>, Г. Н. Петрухин<sup>1</sup>, Л. Л. Купченко<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> НИИ Физических проблем им. Ф. В. Лукина, проезд 4806, дом 6, Зеленоград, Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт, Институтский переулок, дом 9, Долгопрудный, Россия

<sup>3</sup> Московский государственный институт электронной техники, проезд 4806, дом 5, Зеленоград, Москва, Россия

e-mail: [rlapshin@yahoo.com](mailto:rlapshin@yahoo.com), web: [www.niifp.ru/staff/lapshin/](http://www.niifp.ru/staff/lapshin/)

Для синтеза углеродных наноструктур (УНС) методом плазмо-стимулированного химического осаждения из газовой фазы (ПСХОГФ) на подложке предварительно формируются центры каталитического роста [1, 2]. В качестве каталитических центров удобно использовать наночастицы, поскольку последние, фактически, задают поперечный размер образующихся УНС. В целом, свойства и характеристики каталитических наночастиц (КНЧ) во многом определяют свойства и характеристики получаемых УНС [1, 2].

Как правило, для приготовления КНЧ на полированную подложку из кремния осаждают тонкую плёнку металла семейства железа (Ni, Co, Fe) толщиной в несколько десятков нанометров, после чего плёнку отжигают в вакууме или в атмосфере инертного газа при температуре около 600°C в течение нескольких минут [1, 2]. В результате нагрева сплошная плёнка катализатора распадается на отдельные “капли” – КНЧ с латеральными размерами в десятки нанометров.

Недостатком данного способа является то, что при нагреве материал катализатора проникает вглубь кремниевой подложки и образует силицид. Кроме того, при наличии подслоев других металлов, улучшающих адгезию к подложке или обеспечивающих электрическую проводимость 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 вводят барьерные слои, препятствующие диффузии (плёнки SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, плёнки тугоплавких металлов) [1, 2].

В настоящей работе КНЧ никеля формируются на поверхности подложки непосредственно в ходе бомбардировки Ni-мишени ионами аргона, поэтому операция отжига плёнки катализатора путём нагрева подложки до высокой температуры может быть исключена. Ввиду отсутствия нагрева отпадает необходимость применения слоёв, препятствующих диффузии никеля. Благодаря хорошей адгезии полученных наночастиц никеля к подложке использование подслоя, улучшающего адгезию, также оказывается ненужным.

Формирование КНЧ никеля проводилось на модифицированной установке ионного напыления ИВ-3 (ЕИКО, Япония), функциональная схема которой показана на Рис. 1. Модификация установки состояла в замене её игольчатого клапана на прецизионный напекатель ПН; включении между

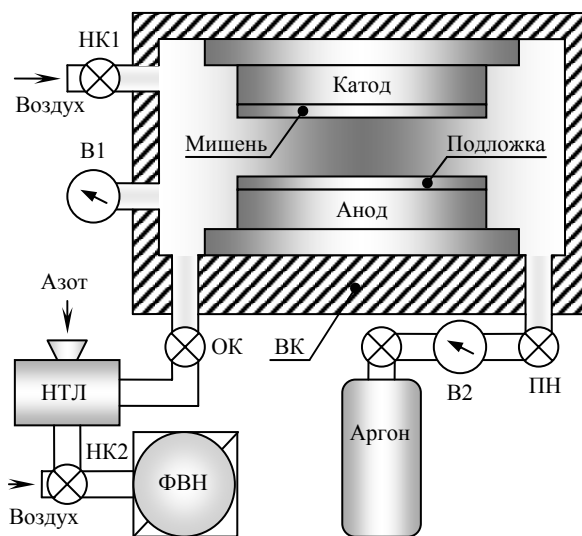


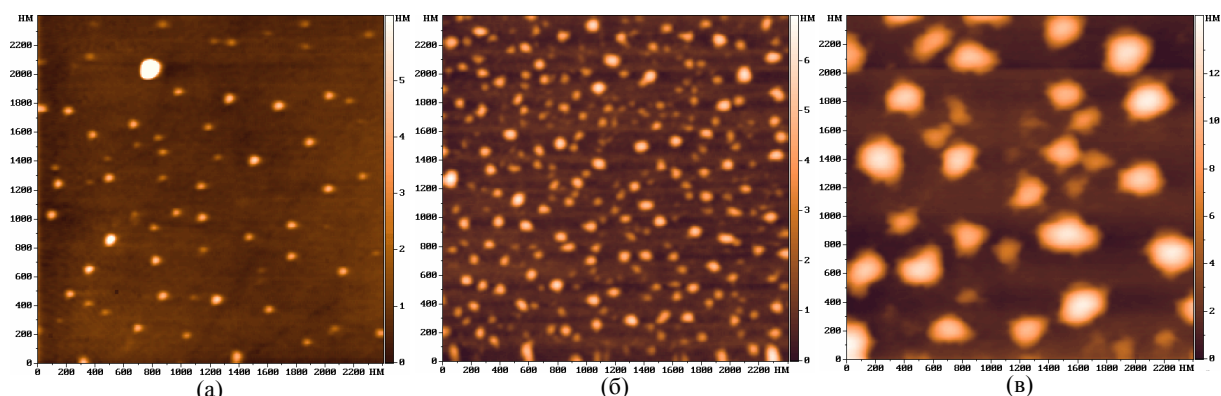
Рис. 1. Функциональная схема установки для получения каталитических наночастиц никеля в аргоновой плазме тлеющего разряда: ВК – вакуумная камера, ПН – прецизионный напекатель, ОК – отсечной клапан, НК1, НК2 – напускные клапаны, ФВН – форвакуумный насос, НТЛ – низкотемпературная ловушка (азотная), В1,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

форвакуумным насосом и вакуумной камерой низкотемпературной ловушки НТЛ, заполненной наполовину газопоглощающими гранулами; установкой второго вакуумметра Пирани В2 в трубопровод подачи плазмообразующего газа.

Помимо режима напыления данная установка позволяет выполнять бомбардировку подложки (режим травления), что удобно для проведения предварительной очистки поверхности подложки и/или внесения поверхностных радиационных дефектов (дополнительных центров зарождения и роста КНЧ). Недостатком установки является неравномерное напыление материала мишени по площади подложки (максимальный диаметр пластины 50 мм), а также не достаточно высокая воспроизводимость результатов.

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 УНС проводился на экспериментальной установке Алмаз-1 (совместная разработка НИИ Точного машиностроения и НИИ Физиче-



**Рис. 2.** АСМ-изображение каталитических наночастиц никеля, сформированные на поверхности Si(100) в аргонной плазме тлеющего разряда: (а)  $P=0.35$  тор,  $I=4$  мА,  $t=1$  мин; (б)  $P=0.2$  тор,  $I=3$  мА,  $t=5$  мин; (в)  $P=0.2$  тор,  $I=4$  мА,  $t=5$  мин.

ских проблем, Россия) 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 тянущее 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 исследовался методом электронной оже-спектроскопии (ЭОС).

АСМ и МСМ измерения проведены на приборе Смена™ ВВ (НТ-МДТ, Россия) в тэппинг и лифт режимах, соответственно. Коэффициент упругости кремниевого кантилевера (НИИ Физических проблем, Россия) составлял около 12 Н/м, частота резонанса – около 279 кГц. Радиус кончика зонда кантилевера без магнитного покрытия не превышал 10 нм. Магнитное покрытие из никеля для МСМ нанесено на той же установке напыления, на которой формировались никелевые КНЧ.

В ходе исследования 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. На Рис. 2 показана характерная морфология полученных подложек. Латеральный размер КНЧ никеля составляет 60-220 нм, высота – 1.6-9 нм, расстояние между соседними наночастицами – 150-440 нм.

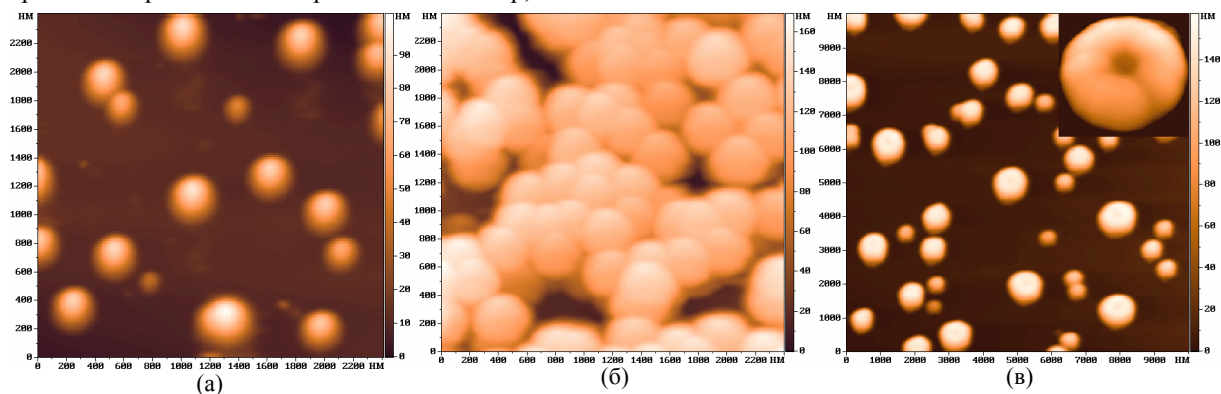
На Рис. 3 показаны УНС, полученные при низкотемпературном синтезе методом ПСХОГФ. В качестве подложек использовались КНЧ, изготовленные по разработанной методике. С помощью АСМ обнаружены углеродные образования двух видов – шары и торы. Латеральный размер образований составляет 300-800 нм, высота – 70-130 нм, расстояние между соседними образованиями – 340-1800 нм.

Отличительные черты предложенной методики: простота приготовления КНЧ, синтез УНС на холодных подложках, в перспективе возможна замена кремниевой подложки на стекло или полимер.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 10-07-00173, 10-03-00792).

1. *Meuyappan M.* A review of plasma enhanced chemical vapour deposition of carbon nanotubes // *J. Phys. D.* 2009. V. 42. № 213001. 15 p.

2. *Sun X., Li K., Wu R. et al.* The effect of catalysts and underlayer metals on the properties of PECVD-grown carbon nanostructures // *Nanotechnology.* 2010. V. 21. № 045201. 6 p.



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