

## Низкотемпературный процесс формирования углеродных трубчатых и графеновых структур

*С.В.Дубков, С.А.Гаврилов, Д.Г.Громов, Г.А.Красулин*

Московский государственный институт электронной техники  
(технический университет)

Рассмотрено формирование углеродных наноструктур методом химического осаждения из газовой фазы с использованием плазмы тлеющего разряда. Исследования проводились в диапазоне температур 300–700 °С. Изучено влияние толщины пленки Ni катализатора и концентрации углеродсодержащего компонента в газовой фазе на структуру углеродного осадка. Получен воспроизводимый рост массива однородных вертикальных нанотрубок или графеновых чешуек при низкой температуре ~350 °С. Исследованы электрофизические свойства полученных структур.

*Ключевые слова:* наноструктура, углеродная нанотрубка, графен, химическое осаждение из газовой фазы.

Благодаря своим уникальным свойствам углеродные нанотрубки и графеновые структуры являются перспективными материалами для нанотехнологий [1, 2]. Они обладают как металлическими, так и полупроводниковыми свойствами [3–6], им также присуща баллистическая проводимость [7, 8]. На основе данных структур возможно создание диодов, биполярных и полевых транзисторов [9–13]. Однако такие приборы изготавливаются «ручным» способом [10–13], что не позволяет говорить о наличии интегральной технологии.

Распространенным методом синтеза углеродных наноструктур является метод химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) [2]. Метод обеспечивает управляемый рост с заданными формами углеродных наноструктур и позволяет применять углеродсодержащие вещества в различном фазовом состоянии. Известно, что данный процесс формирования углеродных наноструктур происходит при достаточно высоких температурах порядка 600–700 °С. Однако для технологии интегральных схем такие температуры не соответствуют требованию снижения термического бюджета. Снизить температуру процесса ХОГФ углеродных наноструктур позволяет стимулирование плазмой, которое способствует разложению углеродсодержащего вещества [3, 4].

Цель настоящей работы – проанализировать особенности процесса формирования углеродных наноструктур в зависимости от температуры подложки, толщины тонкой пленки катализатора, концентрации углеродсодержащего компонента в газовой фазе. На основе этого анализа определяется минимально возможная температура формирования углеродных нанотрубок (УНТ) и графеновых чешуек, а также исследуются свойства получаемых структур.

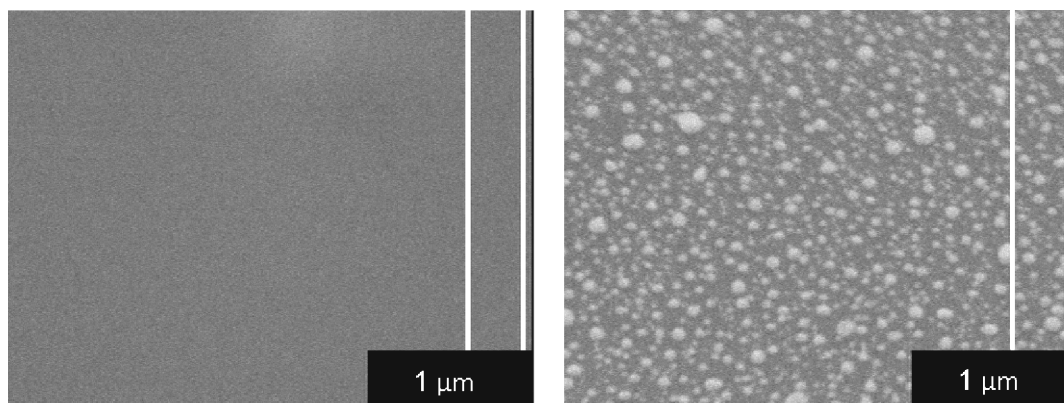


Рис.1. АСМ-изображение исходной осажденной каталитической пленки никеля толщиной 10 нм (а) и после отжига при 550 °С в течение 15 мин (б)

**Эксперимент.** На базе метода триодного ионно-плазменного нанесения создана установка стимулированного плазмой химического осаждения из газовой фазы (СПХОГФ) углеродных наноструктур. В установке используется плазма тлеющего разряда на постоянном токе. Отметим следующие особенности установки:

- возможно нанесение катализатора (Fe, Ni, сплавов Fe–Ni любого состава и др.) триодным ионно-плазменным распылением соответствующей мишени в одном вакуумном цикле с процессом ХОГФ;
- возможно распыление катализатора непосредственно в процессе ХОГФ;
- катализатор можно вводить в составе парогазовой смеси в процессе ХОГФ;
- может осуществляться бомбардировка подложки и растущей структуры ионами из плазмы, для чего на подложку подается постоянное отрицательное напряжение; так же на подложку может подаваться ВЧ-напряжение.

Для изготовления образцов в качестве подложки использовался ситалл. Перед проведением процессов осаждения ситалловые подложки проходили стандартную отмывку в перекисно-аммиачном растворе  $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$  и растворе Каро  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{SO}_4$  для удаления загрязнений на поверхности ситалла, после чего промывались в дионизованной воде и сушились в парах изопропилового спирта.

В проведенной серии экспериментов в качестве катализатора использован никель. Каталитические слои никеля толщиной порядка 10 нм осаждались на поверхность подложки методом ионно-плазменного распыления мишени никеля. В качестве источника углерода использован гексан  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , который является легколетучей жидкостью, в качестве газа-носителя – аргон.

Для исследования зависимости температуры подложки от сопротивления использовался автоматизированный комплекс для измерения проводимости тонкой пленки в процессе нагрева в вакууме. Комплекс позволяет измерять проводимость исследуемого образца непосредственно в процессе нагрева в вакууме при давлении остаточных газов  $10^{-5}$  торр. Температура образца контролировалась с помощью термопар.

Для изучения морфологии поверхности полученных образцов использовалась ретровая электронная микроскопия (РЭМ).

**Результаты и обсуждение.** Первая серия экспериментов была направлена на поиск оптимальной температуры процесса осаждения посредством разработанного метода. Примечательно, что температура формирования оказалась неожиданно низкой (350 °С). Следует отметить, что при этом в одних случаях формируются нанотрубки, а в других – графеновые структуры.

С целью выявления причины такого различия в процессе формирования проведен следующий эксперимент. На подложку SiO<sub>2</sub> была нанесена пленка никелевого катализатора толщиной 10 нм. Как показали РЭМ-исследования, нанесенная тонкая пленка сплошная и не имеет разрывов (рис.1,а). Данная подложка разрезалась на две половины. Первая половина подвергалась отжигу в вакууме при температуре 550 °С, при которой пленка Ni толщиной 10 нм на поверхности SiO<sub>2</sub> распадается на капли [14]. На рис.1,б приведена морфология данного образца. Видно, что пленка никеля распалась на капли, средний размер которых составляет ~10 нм, а среднее расстояние между каплями ~15 нм. После этого на обеих половинах подложки в едином процессе с помощью разработанного метода СПХОГФ было проведено осаждение углеродной структуры при температуре 350 °С.

На первой половине, где никелевый катализатор находился в виде капель, вырос массив вертикальных образований, имеющих достаточно высокую однородность по высоте ~300 нм и по диаметру ~40 нм. Верхняя часть этих образований заканчивается конусом, и трудно определить какие они – трубки или проволоки (рис.2). Но при внимательном рассмотрении сломанных ростков данной структуры с помощью РЭМ однозначно определяются трубки полые внутри и полупрозрачные, что указывает на незначительную толщину их стенок.

На второй половине, где никелевый катализатор представляет собой сплошную пленку, выросла лепестковая углеродная структура (рис.3). Видно, что лепестки имеют вид полупрозрачной ткани. Учитывая этот факт и то что данная структура выросла в одном процессе с массивом УНТ, можно сделать вывод, что это графеновые лепестки.

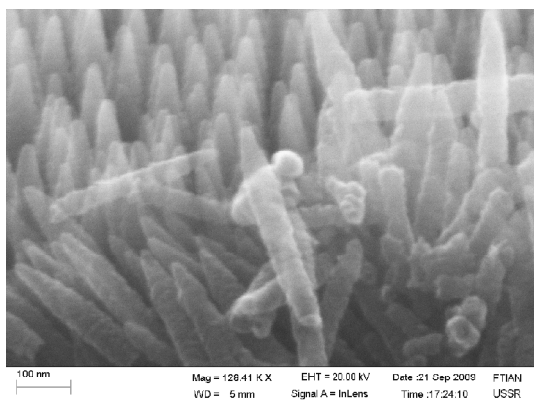


Рис.2. Морфология углеродного слоя в виде нанотрубок, сформированного при 350 °С

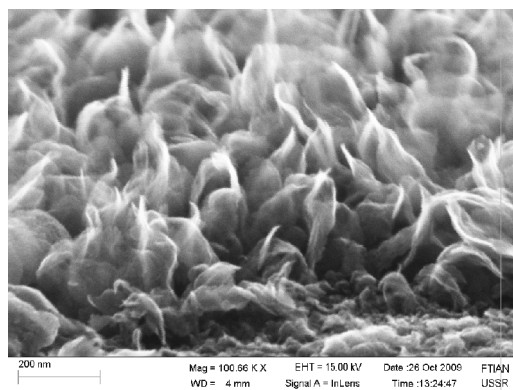


Рис.3. Морфология углеродного слоя в виде графеновых лепестков, сформированных при 350 °С

На рис.4 показана зависимость сопротивления полученного образца от его длины.

В классическом случае сопротивление линейно зависит от длины проводника  $R = \frac{l\rho_V}{S}$  и  $\lim_{l \rightarrow 0} R = 0$ .

В сформированных структурах зависимость  $R(l)$  начинается не с нуля: имеется начальное сопротивление  $R_0 \sim 20$  кОм. В то же время обнаружено, что в процессе нагрева полученных структур до температуры 800 °С их сопротивление не изменяется (рис.5), т.е. сформированные слои обладают нулевым значением температурного коэффициента сопротивления. Аналогично образцу с УНТ, сопротивление образцов с графеновыми

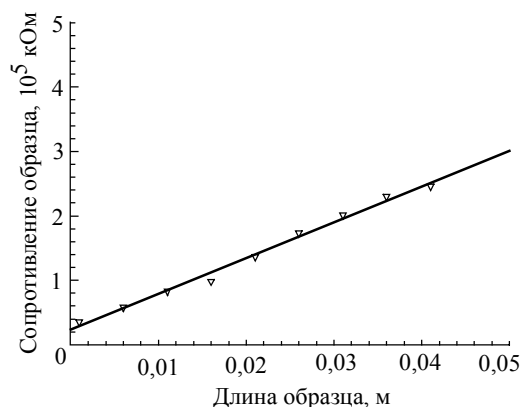


Рис.4. Экспериментальная зависимость сопротивления образца с массивом нанотрубок от его длины

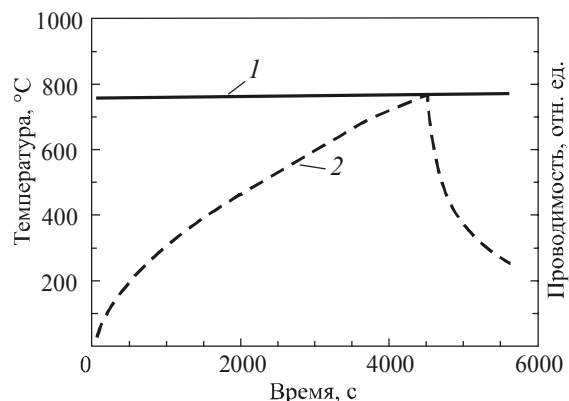


Рис.5. Зависимости изменений проводимости углеродной структуры (1) и температуры нагрева (2) от времени нагрева

лепестками также не меняется при нагреве и имеет начальную составляющую  $R_0$  порядка нескольких кОм, что указывает на отсутствие составляющей сопротивления, связанной с рассеянием электронов на фонах кристаллической решетки. Эти факты подтверждают наличие баллистической составляющей сопротивления, характерной для УНТ и графеновых структур [4, 5].

Созданная установка СПХОГФ позволяет получать массивы УНТ или графеновых лепестков при низкой температуре  $\sim 350$  °С. С точки зрения получения УНТ или графеновых лепестков важно, в каком виде находится катализатор: в виде капель – растут УНТ, в виде сплошной пленки – растут графеновые лепестки.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (проект НК-552).

### Литература

1. Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature / **E.Pop, D.Mann, Wang Q. et al.** // Nanoletters. – 2006. – Vol. 6, N 1. – P. 96–100.
2. High-k dielectrics for advanced carbon-nanotube transistors and logic gates / **L.Javey, H.Kim, M.Brink et al.** // Nature Materials. – 2002. – P.241–246.
3. **Дьячков П.Н.** Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 293 с.
4. **Раков Э.Г.** Нанотрубки и фуллерены: учеб. пособие. – М.: Университетская книга, Логос, 2006. – 376 с.
5. **Dresselhaus M., Dresselhaus G., Eklund P.** Science of fullerenes and carbon nanotubes. – Academic Press: San Diego, 1996.
6. **Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.** Physical properties of carbon nanotubes. – Imperial College Press: London, 1998.
7. **Areshkin A., Gunlycke D., White C.T.** Ballistic transport in graphene nanostrips in the presence of disorder: Importance of edge effects // Nanoletters. – 2007. – Vol. 7, N 1. – P. 204–210.
8. **Fagas G., Greer J.C.** Ballistic Conductance in Oxidized Si Nanowires // Nanoletters. – 2009. – Vol. 9, N 5. – P. 1856–1860.
9. **Yan R., Liang W., Fan R., Yang P.** Nanofluidic diodes based on nanotube heterojunctions // Nanoletters. – 2009. – Vol. 9, N 11. – P. 3820–3825.
10. Graphene field-effect devices / **T.J.Echtermeyer, M.C.Lemme, J.Bolten et al.** // The european physical journal special topics. – 2007, 148. – P. 19–26.
11. Electric field effect in atomically thin carbon films / **K.S.Novoselov, A.K.Geim, S.V.Morozov et al.** // Science. – 2004. – Vol. 306, N 5696. – P. 666–669.

12. A complete scheme for creating predefined networks of individual carbon nanotubes / *Abrams Ze'ev R., Zvi Ioffe, Alexander Tsukernik et al.* // Nanoletters. – 2007. – Vol. 7, N 9. – P. 2666–2671.
13. *Derycke V., Martel R., Appenzeller J., Avouris Ph.* Carbon nanotube inter- and intramolecular logic gates. – Nanoletters. – 2001. – Vol. 1, N 9. – P. 453–456.
14. *Громов Д.Г., Гаврилов С.А., Редичев Е.Н. и др.* Факторы, определяющие температуру плавления тонких пленок Cu и Ni на инертных поверхностях // Журнал физической химии. – 2006. – Т.80, № 10. – С. 1856–1862.

Статья поступила  
24 декабря 2009 г.

*Дубков Сергей Владимирович* – студент факультета электронных технологий, материалов и оборудования МИЭТ.

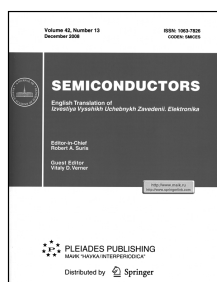
*Гаврилов Сергей Александрович* – доктор технических наук, заведующий кафедрой материаловедения и физической химии, проректор по научной работе МИЭТ. *Область научных интересов:* технология формирования твердотельных наноструктур, электрохимическая и химическая обработка поверхности материалов микро-, опто- и нанoeлектроники, технология получения и исследование свойств нанопористых полупроводников и диэлектриков.

*Громов Дмитрий Геннадьевич* – доктор технических наук, заведующий кафедрой материалов и процессов твердотельной электроники (МПТЭ) МИЭТ. *Область научных интересов:* тонкие пленки, их получение и свойства, материалы и процессы формирования наноструктур, твердофазное взаимодействие, процессы травления, разработка новых систем металлизации кремниевых СБИС. **E-mail:** [gromov@optolink.ru](mailto:gromov@optolink.ru)

*Красулин Георгий Александрович* – кандидат технических наук, доцент кафедры МПТЭ МИЭТ. *Область научных интересов:* технология полупроводниковых материалов, технология углеродных наноструктур.

## Уважаемые авторы и читатели!

Вышел в свет очередной номер журнала  
**SEMICONDUCTORS**



English Translation of

*Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Elektronika.* –

Vol. 43, N 13, December 2009. – ISSN 1063-7826,

в котором публикуются выборочные статьи из журнала

«Известия высших учебных заведений. Электроника».

<http://www.maik.ru>

<http://www.springerlink.com>