

УДК 621.38-022.532

**О.А. Агеев, О.И. Ильин, В.С. Климин, А.С. Коломийцев, А.А. Федотов**  
**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЖИМОВ ФОРМИРОВАНИЯ И МОДИФИКАЦИИ**  
**ОРИЕНТИРОВАННЫХ МАССИВОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**  
**МЕТОДОМ PECVD НА НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ КОМПЛЕКСЕ**  
**НАНОФАБ НТК-9**

*Представлены результаты экспериментальных исследований режимов формирования вертикально-ориентированных массивов углеродных нанотрубок (УНТ) и их последующей модификации фокусированным ионным пучком (ФИП) с целью создания гибридных углеродных наноструктур (ГУНС). Решаются задачи, связанные с изучением механизмов формирования и роста УНТ, их модификации под воздействием ФИП и определением параметров технологического процесса создания ГУНС. Проведены экспериментальные исследования по созданию ГУНС, в результате которых получены модифицированные и Y-образные гибридные углеродные наноструктуры, а также наноструктуры покрытые графитовыми чешуйками, обладающие большей развитостью поверхности и сложной геометрической формой.*

*Углеродные нанотрубки; гибридные углеродные наноструктуры; фокусированный ионный пучок; ионно-стимулированное осаждение.*

**O.A. Ageev, O.I. Il'in, V.S. Klimin, A.S. Kolomiitsev, A.A. Fedotov**  
**RESEARCH MODES OF THE FORMATION AND MODIFICATION**  
**ORIENTED ARRAYS OF CARBON NANOTUBES BY PECVD ON**  
**NANOTECHNOLOGICAL COMPLEX NANOFAB NTK-9**

*This paper represents the of experimental studies modes of forming a vertically-oriented arrays of carbon nanotubes (CNT) and subsequently modified by focused ion beam (FIB) to create a hybrid of carbon nanostructures (HCNT). Also this paper covers issues connected with study of formation mechanics and growth of CNT, modification of CNT under the FIB influence and defining technological process characteristics of HYNT formation. Experimental studies on creation of HCNTs are performed, which resulted in making of modified Y-branched hybrid carbon nanostructures and nanostructures covered with carbon scales that are more developed surface and complex geometric shapes.*

*Carbon nanotubes; hybrid carbon nanostructures; focused ion beam; ion beam deposition.*

Современные тенденции развития таких областей науки, как материаловедение, нанотехнология, нанoeлектроника, биомедицина, обусловлены применением наноматериалов, обладающих уникальными свойствами.

Наиболее перспективными элементами являются углеродные наноструктуры (УНС), в частности УНТ. В настоящее время на основе УНС создается элементная база нанoeлектроники и наносистемной техники, появляются новые материалы и устройства [1]. Уникальные механические и электрические свойства дают возможность использовать УНТ в качестве зондов в сканирующей зондовой микроскопии, чувствительных элементов в датчиках, проводящих каналов транзисторов, а также как наполнители композитных материалов [2]. Создание ГУНС, сочетающих в себе преимущества УНТ, но при этом обладающих большей развитостью поверхности и заданной геометрией [3], открывает новые возможности их использования в самых широких областях науки и отраслях промышленности.

Для технологических разработок в области современной нанотехнологии, наибольший интерес представляют комплексы, обеспечивающие минимальное время межоперационной передачи образцов с сохранением атомарной чистоты поверхности. Обеспечить данные критерии позволяют комплексы с кластерной

компоновкой, где связь между функционально объединенными технологическими модулями осуществляется с помощью сверхвысоковакуумного радиального робота-раздатчика. Наличие в таких системах модулей фокусированных ионных пучков (ФИП) и сканирующей зондовой микроскопии позволяет проводить модификацию исследуемых структур, а также осуществлять комплексный анализ технологических операций [4].

Целью работы является разработка методики получения гибридных углеродных наноструктур и исследование влияния технологических режимов на образование ГУНС в многофункциональном кластерном сверхвысоковакуумном нанотехнологическом комплексе НАНОФАБ НТК-9. При этом решается ряд задач, связанных с изучением механизмов формирования и роста УНТ, определением влияния ФИП на УНТ, созданием шаблонов для модификации УНТ под действием ФИП и определением параметров технологического процесса получения ГУНС.

Экспериментальные исследования по выращиванию УНТ и их модификация с последующим созданием ГУНС проводились с использованием модулей фокусированных ионных пучков FIB CVD и химического осаждения из газовой фазы PECVD многофункционального сверхвысоковакуумного нанотехнологического комплекса НАНОФАБ НТК-9 (производитель – ЗАО «Нанотехнология-МДТ», г. Зеленоград) и растрового электронного микроскопа (РЭМ) Nova NanoLab 600 (FEI Company, Нидерланды).

В качестве исходного образца для проведения исследований была выбрана пластина кремния, с нанесенной пленкой хрома (Cr), поверх которой был напылен слой каталитического металла (Ni), с толщинами 20 нм и 10 нм соответственно. В качестве реакционного газа использовался ацетилен ( $C_2H_2$ ).

На начальном этапе было проведено выращивание УНТ в модуле PECVD при различных параметрах процесса (табл. 1).

Таблица 1

**Параметры процесса синтеза УНТ**

Режим	Стадии	Температура (°C)	Время (мин)	Скорость подачи газов (см <sup>3</sup> /мин)			Давление Торр
				NH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Ar	
1	Нагрев	650	20	15		40	2,5
	Активация		0	0			
	Рост		20	100	50		
	Охлаждение	300	60			100	
2	Нагрев	750	20	15		40	3,5
	Активация		1	155			
	Рост		20	155	60		
	Охлаждение	300	60			100	
3	Нагрев	750	20	15		40	4,5
	Активация		1	210			
	Рост		20	210	70		
	Охлаждение	300	60			100	

Процесс выращивания УНТ представляет собой серию операций, проводимых в реакционной камере, причем по время операций «активация» и «рост» в камере создается плазма посредством постоянного электрического поля.

Были определены режимы, при которых полученные массивы УНТ обладали либо вертикальной ориентацией, либо были разориентированны. Затем часть образцов с вертикально-ориентированными массивами нанотрубок передавалась в модуль FIB CVD, в котором осуществлялась модификация УНТ под действием фокусированного ионного пучка и газовой химии. Образец 1 подвергался ионно-лучевому травлению. На образцах 2 и 3 УНТ были функционализированы углеродом и вольфрамом. Функционализация осуществлялась методом ионно-стимулированного осаждения. Потом модифицированные УНТ передавались в модуль PECVD, для создания ГУНС.

Контроль результатов осуществлялся в РЭМ Nova NanoLab 600 на каждом этапе.

Анализ результатов выращивания УНТ по режиму № 1 показал, что рост углеродных нанотрубок не происходил (рис. 1,а). Образовавшаяся структура представляла собой тонкий слой «углеродной ваты», осевшей на подложке. Недостаточная температура не позволила пленке каталитического металла коалесцировать и образовывать отдельные островки, а отсутствие активации не обеспечило подтравливания пленки для снижения адгезии. Учет параметров предыдущего эксперимента позволил внести корректировки в параметры процесса. Также при выращивании УНТ по режиму № 2 давление в реакторе было повышено до 3,5 Торр. При этом произошел рост УНТ со средним диаметром порядка 100 нм, длиной 1–3 мкм, однако их ориентация была хаотичной (рис. 2,б). Анализ результатов данного эксперимента показал, что низкое давление в камере не позволило обеспечить достаточной ламинарности потока газовой смеси для получения вертикально-ориентированного массива УНТ. Температуры в 750 °С было достаточно для коалесценции пленки с образованием каталитических центров роста УНТ. При выращивании УНТ по режиму № 3 давление было увеличено до 4,5 Торр. Для уменьшения диаметра получаемых нанотрубок (НТ) скорость подачи аммиака на этапе активации была увеличена, что позволило уменьшить диаметр образовавшихся каталитических центров. При этом образовался вертикально-ориентированный массив УНТ (рис. 2,в) с диаметром 30–70 нм, высотой – 5–6 мкм. Выращенные УНТ росли преимущественно по вершинному механизму.

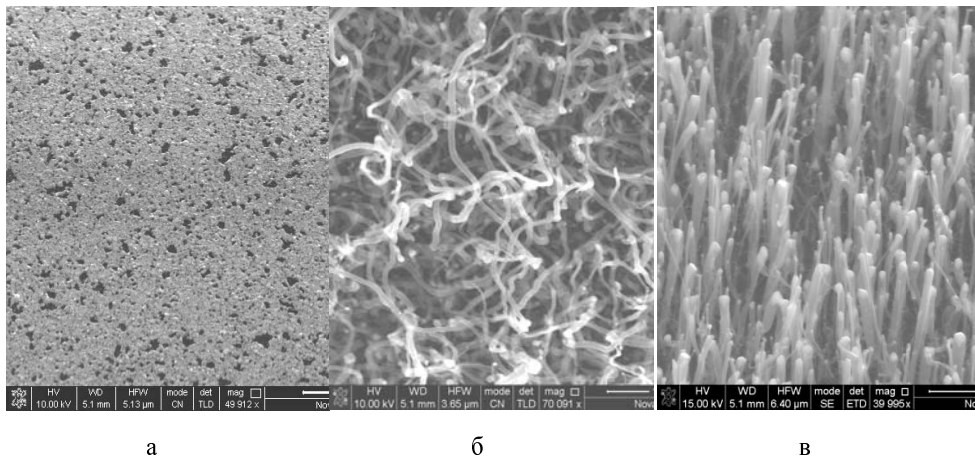


Рис. 1. Результаты исследования режимов роста УНТ: а – «углеродная вата», выращенная по режиму № 1; б – УНТ, выращенные по режиму № 2; в – ориентированные массивы УНТ; выращенные по режиму № 3

Для последующей модификации были подготовлены 3 образца с вертикально-ориентированными массивами УНТ, выращенными по режиму № 3, которые передавались в камеру FIB CVD.

Образец 1 подвергался ионно-лучевому травлению (рис. 2,а) в течение 10 минут при токе пучка 0,3 нА и ускоряющем напряжении ионной пушки 30 кэВ. В результате данной операции было осуществлено удаление каталитических частиц, находящихся в вершинах массива УНТ.

На образце 2 УНТ были функционализированы углеродом методом ионно-стимулированного осаждения (рис. 2,б). В результате образовались гибридные углеродные наноструктуры, имеющие грибообразную форму. Модифицированные таким образом вершины УНТ позволили повысить площадь активной части нанотрубок, применяемых в качестве чувствительных элементов приборов микро- и наносистемной техники, в частности для применения в газовых датчиках и нановискерах.

На образце 3 УНТ были функционализированы вольфрамом (W). В частности, было осуществлено замещение исходного каталитического металла (Ni), находящегося на вершинах УНТ, на новый – вольфрам. Также данная функционализация позволяет нанести на диэлектрические и полупроводниковые УНТ тонкий слой металла и тем самым увеличить число проводящих нанотрубок, применяемых в качестве эмиттеров в дисплеях на основе УНТ и в ионизационных газовых датчиках.

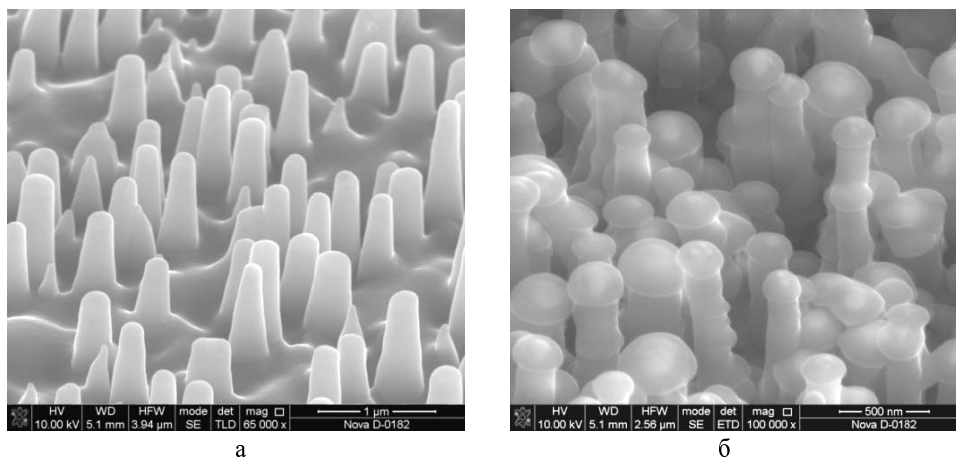


Рис. 2. Модифицированные УНТ: а – образец 1; б – образец 2

После подготовки образцов с модифицированными УНТ был проведен эксперимент по созданию ГУНС. Модифицированные образцы передавались в модуль PECVD и проводился повторный рост УНТ при режиме № 3 (табл. 1).

При анализе полученных РЭМ-изображений установлено, что на образце 1 произошло «вскрытие» укороченных УНТ (рис. 3) с образованием нанопор. В отсутствие каталитических частиц (до модификации находящихся на вершине УНТ) наращивания не произошло, а наличие плазмы во время процесса оказало эффект плазмохимического травления, в связи с чем и произошло вскрытие вершин массива УНТ.

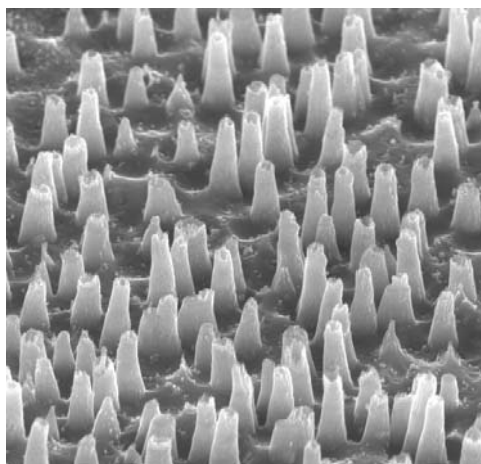


Рис. 3. УНТ на образце 1 после проведения процесса роста

На образце 2 из модифицированных структур произошло образование ГУНС с более тонкими нанотрубками и графитовыми чешуйками (рис. 4,а), выросшими на боковой поверхности исходных нанотрубок (рис. 4,б).

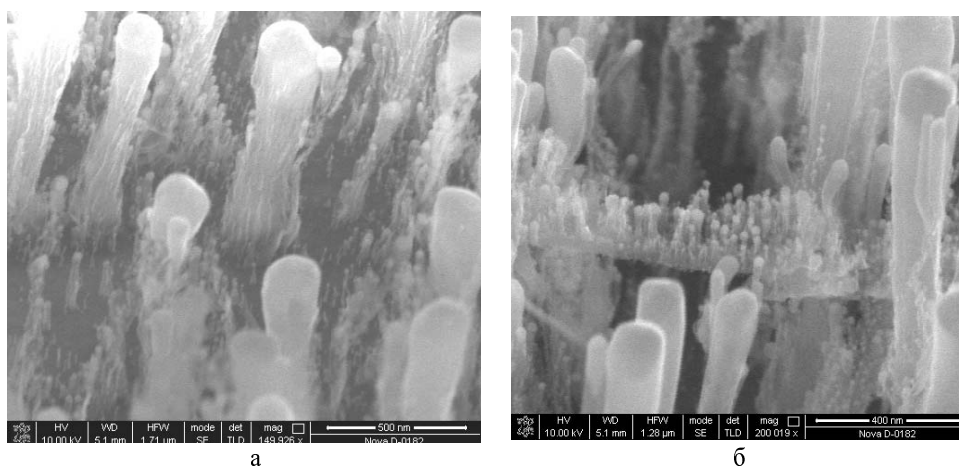


Рис. 4. ГУНС, образовавшиеся на вертикально-ориентированных (а) и разориентированных (б) нанотрубках

Слабая диффузия углерода, получаемого за счет разложения ацетилена, через углерод, напыленный поверх вершин УНТ с помощью ФИП, не позволила обеспечить доставку углеродных частиц к катализатору и, как следствие, осуществить наращивание на вершинах нанотрубок. Однако образовались УНТ на боковой поверхности исходных нанотрубок, ориентация которых была сонаправлена с вектором напряженности электрического поля, созданного во время проведения процесса роста.

На образце 3 произошло наращивание УНТ с образованием гибридных углеродных наноструктур (рис. 5). В зависимости от толщины напыленного слоя вольфрама были получены как вертикально нарощенные нанотрубки (рис. 5,а), так и разветвленные (рис. 5,б) УНТ.

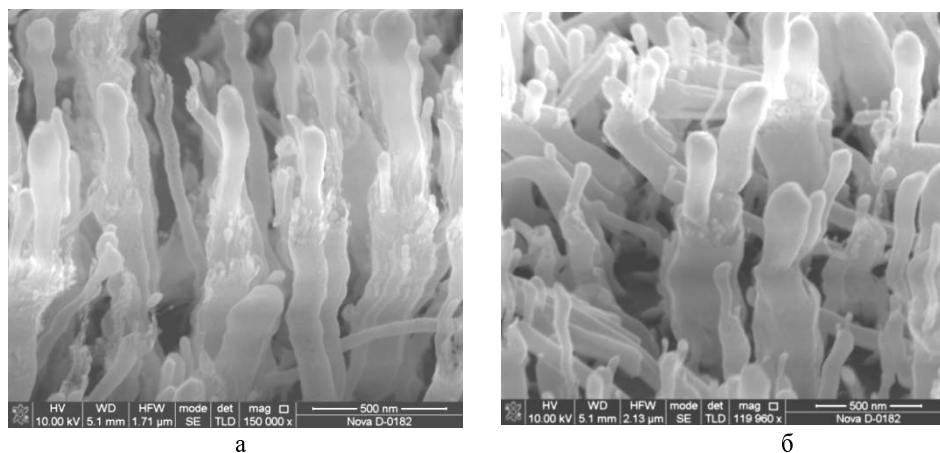


Рис. 5. ГУНС с различными толщинами напыления вольфрама

В частности, были получены структуры, имеющие Y-образную форму (рис. 6). Подобные ГУНС могут быть использованы в качестве транзисторных элементов нанoeлектронных приборов.

Уникальные механические свойства УНТ открывают широкие перспективы применения нанотрубок в качестве наполнителей различных композитных соединений [5]. Однако «гладкая» поверхность полученных УНТ не обеспечивает устойчивые дисперсии при добавлении нанотрубок в полимеры.

Проведя анализ полученных результатов, были выявлены основные параметры, влияющие на образование ГУНС. Было установлено, что на нанотрубках, покрытых углеродом, произошло «боковое» наращивание дополнительных нанотрубок, направление роста которых определялось положением исходных нанотрубок относительно вектора напряженности электрического поля. Так как материал нанотрубки и материал нанесенной пленки были идентичны, был проведен эксперимент без подпыления углеродной пленки.

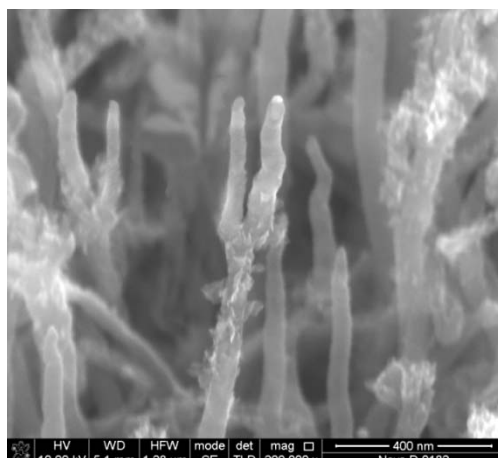


Рис. 6. Разветвленные ГУНС

Для обеспечения максимальной площади наращивания были сформированы массивы, не имеющие преимущественной вертикальной ориентации. Опираясь на

результаты, полученные при выращивании УНТ, был произведен рост УНТ по режиму № 2, приведенному в табл. 1. Затем полученный массив подвергся наращиванию при режиме № 3 (табл. 1).

В результате проведенных операций были получены ГУНС, покрытые графитовыми чешуйками (рис. 7).

Выращенные ГУНС обладают свойствами нанотрубок, но при этом имеют большую развитость поверхности и сложную геометрическую форму, следовательно, проявляют повышенную адсорбционную способность, легче диспергируются в полимерах и образуют более устойчивые дисперсии, что позволяет применять такие ГУНС в качестве наполнителей различных композитных соединений.

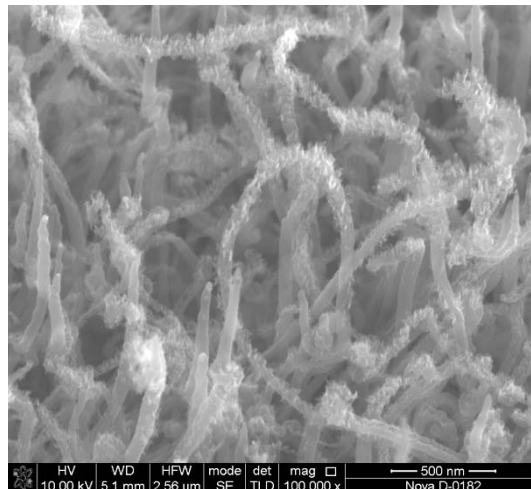


Рис. 7. ГУНС для наполнителей в полимеры

В результате проделанной работы проведены исследования влияния технологических режимов на параметры каталитических центров. Отработаны режимы выращивания углеродных нанотрубок и массивов на их основе, а также режимы получения ГУНС. Показано, что применение технологии ФИП является перспективной для модификации УНТ. Выявлены основные параметры, отвечающие за рост и ориентацию УНТ. Получены модифицированные и Y-образные гибридные углеродные наноструктуры, которые могут быть использованы в качестве элементов наноэлектроники. Выращены гибридные углеродные наноструктуры, покрытые графитовыми чешуйками, обладающие большей развитостью поверхности и сложной геометрической формой, которые могут быть использованы в качестве наполнителей композитных соединений и аккумуляторов водорода.

Описанная технология модификации и наращивания УНТ позволяет формировать нанотрубки с регулируемой высотой и свойствами. Комбинация различных материалов или хиральности, в процессе синтеза нанотрубок при «наращивании», делает возможным создание серии p-n-переходов во время роста нанотрубок. Изменение вектора напряженности электрического поля в процессе роста позволит создавать сложные многоуровневые системы на основе нанотрубок [6], включая операции селекции, перемещения и закрепления НТ на подложке.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологических процессов синтеза углеродных нанотрубок и создания гибридных наноструктур для решения широкого диапазона задач в области наноэлектроники и материаловедения.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коноплев Б.Г., Агеев О.А. Элионные и зондовые нанотехнологии для микро- и наносистемной техники // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2008. – № 12 (89). – С. 165-175.
2. Агеев О.А., Сюрник Ю.В., Ильин О.И., Федотов А.А., Климин В.С. Модификация свойств полимерных матриц углеродными наночастицами // Материалы Третьей Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2009». – Екатеринбург, 2009. – С. 877-879.
3. Агеев О.А., Ильин О.И., Коломийцев А.С., Федотов А.А. Модификация углеродных нанотрубок методом фокусированных ионных пучков на нанотехнологическом комплексе НАНОФАБ НТК-9 // Труды международной научно-технической конференции и молодежной школы-семинара. – Дивноморское, 2010. – С. 128-130.
4. Агеев О.А., Коломийцев А.С., Ильин О.И., Громов А.Л. Исследование режимов формирования наноразмерных структур методом фокусированных ионных пучков на нанотехнологическом комплексе НАНОФАБ // Материалы XVI Российского симпозиума по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел «РЭМ-2009». – Черноголовка, 2009. – С. 36.
5. Агеев О.А., Сюрник Ю.В., Федотов А.А., Климин В.С. Получение нанокомпозитных полимерных материалов модифицированных углеродными наноструктурами на основе НАНОФАБ НТК-9 // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2009. – № 1 (90). – С. 135-142.
6. *Kia Silverbook*. Nanotube based multi-level memory structure // Patent No.: 7,307,275 B2, Dec.11, 2007.

Статью рекомендовал к опубликованию д.т.н. А.С. Кужаров.

**Агеев Олег Алексеевич**

Технологический институт федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Южный федеральный университет» в г. Таганроге.

E-mail: ageev@fep.tti.sfedu.ru.

347928, г. Таганрог, ул. Шевченко, 2.

Тел.: 88634371611.

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; заведующий кафедрой; д.т.н; профессор.

**Ильин Олег Игоревич**

E-mail: ru.saint@gmail.com.

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; студент.

**Климин Виктор Сергеевич**

E-mail: kliminv.s@mail.ru.

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; аспирант.

**Коломийцев Алексей Сергеевич**

E-mail: alexey.kolomiytsev@gmail.com.

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; аспирант.

**Федотов Александр Александрович**

E-mail: alexandr.a.fedotov@gmail.com.

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; доцент.

**Ageev Oleg Alexeevich**

Taganrog Institute of Technology – Federal State-Owned Autonomy Educational Establishment of Higher Vocational Education “Southern Federal University”.

E-mail: ageev@fep.tti.sfedu.ru.

2, Shevchenko Street, Taganrog, 347928, Russia.

Phone: +78634371611.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Head the Department; Dr. of Eng. Sc., Professor.



**Ilin Oleg Igorevich**

E-mail: ru.saint@gmail.com.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Student.

**Klimin Victor Sergeevich**

E-mail: kliminv.s@mail.ru.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Postgraduate Student.

**Kolomiytsev Alexey Sergeevich**

E-mail: alexey.kolomiytsev@gmail.com.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Postgraduate Student.

**Fedotov Alexandr Alexandrovich**

E-mail: alexandr.a.fedotov@gmail.com.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Associate Professor.

УДК 001.89: 539.2 (621.382.132)

**О.А. Агеев, Ю.Н. Варзарев, В.А. Смирнов, Ю.В. Сюрник, Н.И. Сербу**  
**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ**  
**НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА\***

*Экспериментально исследовано влияние концентрации графена на электрическую электропроводность пленок полимерного нанокompозита полистирол/графен на различных уровнях организации. Получен нанокompозитграфен/полистирол с высокой электропроводностью и низким порогом перколяции, меньшим 1 масс. %. Выявлено, что наибольшим значением электропроводности 95,002 См/м обладал нанокompозит с концентрацией 30 масс.%. При концентрации графена 1 масс. % значение электропроводности, составляло 0,128 См/м. Показано, что наибольшей чувствительностью к температуре обладал образец с концентрацией графена 30 масс.%, температурам 20 и 100 °C соответствуют электропроводности 95,002 и 0,128 См/м.*

*Нанотехнологии; полимерные нанокompозиты; графен; перколяция; наносистемная техника.*

**O.A. Ageev, Yu.N. Varzarev, V.A. Smirnov, Yu.V. Syurik, N.I. Serbu**  
**ELECTRICAL PROPERTIES OF GRAPHEN-BASED POLYMER**  
**NANOCOMPOSITES**

*The investigation of electrical properties of graphene/polystyrene nanocomposites obtained by latex technology concept. Different amounts of aqueous graphene dispersions are mixed in polystyrene (PS) latex. Nanocompositesgraphene/polystyrene with high conductivity and a low percolation threshold smaller 1 wt% is received. The greatest conductivity value 95,002 Sm-1 of nanocomposite with concentration of 30 wt% is revealed. At graphen concentration 1 wt% conductivity value was 0,128 Sm-1. The greatest temperature sensitivity of sample with graphene 30 wt%, to temperatures 20 °C and 100 °C correspond conductivity 95,002 Sm-1and 0,128 Sm-1.*

*Nanotechnology; conductive polymeric nanocomposites; graphene; percolation.*

Полимеры, применяемые для защиты от электромагнитного излучения, а также в системах снятия статического заряда, должны иметь определенный уровень электрической электропроводности. Так, для снятия статического заряда под-

\* Работа выполнена при поддержке государственным контрактом № 02.740.11.5119 от 09.03. 2010 г., заключенным в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг.