

УДК 544.2

**ВОЗМОЖНОСТЬ ВНЕДРЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В СТРУКТУРУ
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО CVD АЛМАЗА**

А.С. Митулинский, В.А. Булах, С.П. Зенкин

Научный руководитель: к.т.н., С.А. Линник

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: mitulinsky@tpu.ru

**THE POSSIBILITY OF EMBEDDING CARBON NANOTUBES IN THE STRUCTURE
OF POLYCRYSTALLINE CVD DIAMOND**

A.S. Mitulinsky, V.A. Bulakh, S.P. Zenkin

Scientific Supervisor: PhD., S.A. Linnik

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: mitulinsky@tpu.ru

Abstract. *In this study, we investigated the possibility of combining carbon nanotubes and diamond under HFCVD diamond deposition conditions. The dynamics of the processes occurring during the diamond deposition were analyzed. It was found that for all variations of the CVD parameters, the nanotubes first go through the stage of amorphization and subsequent complete etching. In addition, this paper presents a method for uniform deposition of a layer of carbon nanotubes on the substrate surface.*

Введение. Алмаз и углеродные нанотрубки (УНТ) являются аллотропными модификациями углерода. Алмаз обладает высокими физико-механическими свойствами (твердость, прочность, низкий коэффициент трения) [1]. УНТ обладают характеризуются высокой тепло- и электропроводностью, высокой подвижностью зарядов, двойственной природой запрещенной зоны (металлическая и полупроводниковая) [2].

В научной литературе представлено достаточно мало информации о совместном использовании алмаза и УНТ. Так, было выявлено, что УНТ могут применяться в качестве эффективного «засева» для роста алмаза [3]. Также в работах [4, 5] были рассмотрены методы совместного роста УНТ (с катализатором) и алмаза в едином цикле осаждения. В работе [6] показана возможность роста поликристаллического алмаза на предварительно засеянной УНТ подложке методом HFCVD без катализатора. Однако, морфология, физико-химические, электрические и тепловые свойства комбинированного алмаз-УНТ материала остаются неизученными.

Целью данного исследования является изучение возможности синтеза алмазной пленки методом HFCVD на засеянной слоем УНТ подложке.

Экспериментальная часть. В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния (100). Кремниевые пластины были предварительно очищены в спирте в ультразвуковой ванне на протяжении 10 минут. Осаждение слоя углеродных нанотрубок осуществлялось на самодельной установке. Она состоит из резервуара с ультразвуковой мембраной, сопла,

подложкодержателя. В резервуаре установки находилась смесь дистиллированной воды (98 %) и УНТ раствора (2 %) (TUBALL BATT, OCSiAl). Под ультразвуковым воздействием мембраны происходит парообразование водяного раствора с УНТ. Далее паровой поток направляется на образцы, расстояние от сопла до образцов во время эксперимента составляло 15 мм. Подложкодержатель оснащен системой нагрева образцов, во время осаждения температура образцов поддерживалась на уровне 85 ± 2 °С. Данный метод осаждения позволяет получить равномерный слой УНТ на поверхности образца. Время осаждения составляло 20 мин. После нанесения слоя нанотрубок образцы помещались в HFCVD реактор для последующего осаждения алмаза. В качестве рабочего газа применялась смесь метан-водород в различных концентрациях (процент CH_4 варьировался в пределах от 5,6 до 28,5), при этом проток водорода оставался постоянным 100 мл/мин. Расстояние от вольфрамовых нитей до подложки составляло 12 мм. Для изучения образцов применялась растровая электронная микроскопия и рамановская спектроскопия.

Результаты. На рисунке 2 а представлено РЭМ изображение подложки со слоем УНТ. Было обнаружено, что при условиях роста микрокристаллического алмаза (5,6 % CH_4), уже через несколько секунд работы CVD реактора УНТ полностью исчезают с поверхности подложки. Аналогичные картины наблюдались в экспериментах с 13 и 20 % CH_4 в газовой фазе (условия роста нанокристаллического алмаза). Для сопоставления скорости травления был проведен эксперимент по уносу массы нанотрубок в зависимости от времени работы реактора и состава газовой смеси (рис. 1).

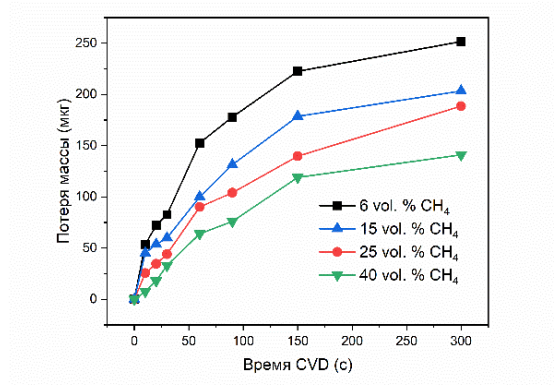


Рис. 1. График уноса массы УНТ при различных составах газовой смеси

Из графика видно, что независимо от состава газовой смеси происходит травление углерода нанотрубок. При повышении концентрации метана снижается относительная доля водорода в составе газовой смеси, что приводит к снижению скорости травления УНТ. В целом процесс травления обусловлен присутствием атомарного водорода, образующегося при активации газовой смеси горячими вольфрамовыми нитями.

СЭМ снимки динамики процессов, происходящих с образцом в CVD реакторе представлены на рис.2 б-в. С целью оценки фазовых превращений была проведена рамановская спектроскопия (рис. 2 г-е). На малых временах работы реактора (пока подложка еще не успевает нагреться до рабочей температуры) происходит рост сажи на поверхности УНТ слоя, на картине рамановского спектра появляется D-пик (соответствующий аморфному углероду). При увеличении времени реакции и большем нагреве образца происходит аморфизация УНТ, на рамановском спектре заметен рост D-пики как за счет разложения УНТ, так и за счет образования сажи. При большем увеличении времени реакции происходит травление

углерода с поверхности образца как в виде сажи, так и в виде нанотрубок, о чем говорит одновременное снижение интенсивности как D-, так и G-пиков.

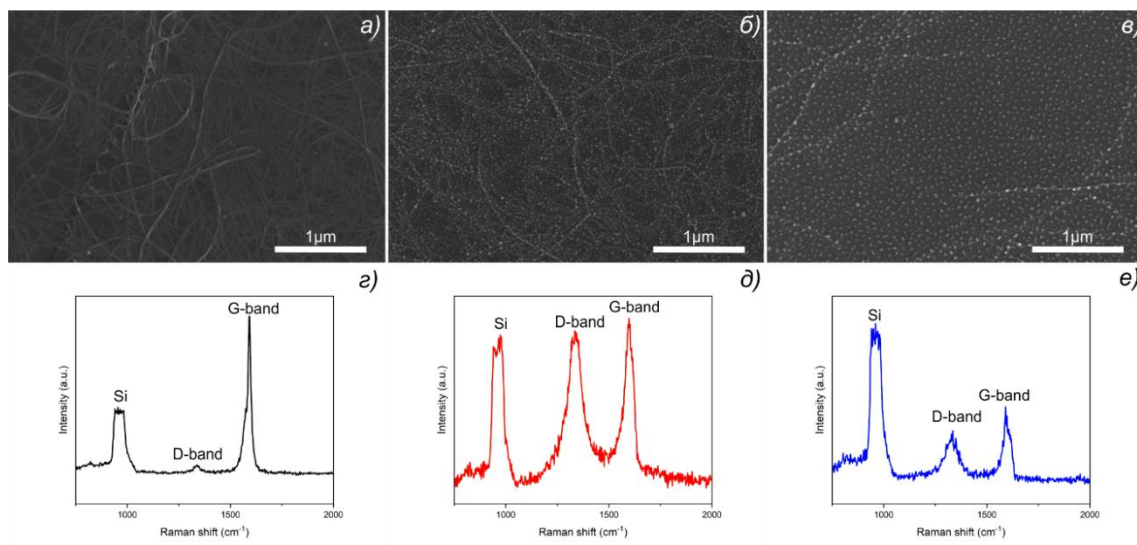


Рис. 2. РЭМ изображения образцов: а) до помещения в CVD реактор, б) 30 секунд CVD, в) 90 секунд CVD; г-е) соответствующие им рамановские спектры

Закключение. Были проведены эксперименты по выявлению возможности совмещения углеродных нанотрубок с CVD алмазом. Во всех проведенных испытаниях углеродные нанотрубки показывают склонность к травлению с поверхности подложки до начала роста алмазных кристаллов. Особенности метода HFCVD синтеза алмаза являются неподходящими для совместного роста алмаза с УНТ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-10004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wilks E., Wilks J. Properties and Applications of Diamond. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 1994. 525 P.
2. Popov V.N. Carbon nanotubes: properties and application // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2004. – Vol. 42., № 3. – P. 61–102.
3. Hou Y.-Q., Zhuang D.-M., Zhang G., Wu M.-S., Liu J.-J. Preparation of diamond films by hot filament chemical vapor deposition and nucleation by carbon nanotubes // Applied Surface Science. – 2002. – Vol. 185. – P. 303–308.
4. Fernandes A.J.S., Pinto M., Neto M.A., Oliveira F.J., Silva R.F., Costa F.M. Nano carbon hybrids from the simultaneous synthesis of CNT/NCD by MPCVD // Diamond & Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 160–163.
5. Varshney D., Weiner B.R., Morell G. Growth and field emission study of a monolithic carbon nanotube/diamond composite // Carbon. – 2010. – Vol. 48. – P. 3353–3358.
6. Shankar N., Glumac N.G., Yu Min-Feng, Vanka S.P. Growth of nanodiamond/carbon-nanotube composites with hot filament chemical vapor deposition // Diamond & Related Materials. – 2008. – Vol. 17. – P. 79–83.