

**Формирование углеродных нанотрубок
на пленке аморфного сплава $\text{Ni}_{25}\text{Ta}_{58}\text{N}_{17}$
методом химического осаждения из газовой фазы**

*Д.Г. Громов¹, С.В. Дубков¹, А.А. Павлов², С.Н. Скорик³, А.Ю. Трифонов⁴,
Е.П. Кириленко¹, А.С. Шулятьев¹, Ю.П. Шаман³, Б.Н. Рыгалин¹*

¹Национальный исследовательский университет «МИЭТ»

²Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН (г.Москва)

³НПК «Технологический центр» (г.Москва)

⁴ФГУП «НИИ Физических проблем им. Ф.В.Лукина» (г.Москва)

**Formation of Carbon Nanotubes
on Film of Amorphous Alloy $\text{Ni}_{25}\text{Ta}_{58}\text{N}_{17}$
by Method of Chemical Deposition from Gas Phase**

*D.G. Gromov¹, S.V. Dubkov¹, A.A. Pavlov², S.N. Skorik³, A.Yu. Trifonov⁴,
E.P. Kirilenko¹, A.S. Shulyat'ev¹, Yu.P. Shaman³, B.N. Rygalin¹*

¹National Research University of Electronic Technology, Moscow

²Institute of Nanotechnology Microelectronics of RAS, Moscow

³SPC «Technological Center», Moscow

⁴Research Institute of Physical Problems of F.V.Lukina, Moscow

Продemonстрирована возможность роста углеродных нанотрубок методом химического осаждения из ацетилена при температуре процесса 400–800 °С на поверхности металлической пленки аморфного сплава Ni–Ta–N с низким содержанием никеля (~25 ат.%). Показано, что добавление азота в состав сплава Ni–Ta способствует образованию нитрида тантала и выдавливанию на поверхность кластеров никеля, выступающих в роли катализатора при росте углеродных нанотрубок. В результате исследования с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния получено, что при повышении температуры процесса синтеза качество нанотрубок улучшается.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; тонкая пленка сплава; CVD; катализатор; низкотемпературный синтез.

The possibility of the synthesis of carbon nanotubes by the method of chemical deposition of acetylene at 400–800 °C temperature on the surface of a metal film of amorphous alloy Ni–Ta–N with low nickel content (~ 25 at.%) has been demonstrated. It has been shown that an addition of nitrogen into the Ni–Ta alloy promotes the formation of tantalum nitride and extrusion on the surface of the nickel clusters, acting as a catalyst in the growth of carbon nanotubes. The Raman spectroscopy has revealed that while increasing the temperature of the synthesis process the quality of the carbon nanotubes is improved.

Keywords: carbon nanotubes; thin film alloy; CVD; alloy catalyst; low-temperature synthesis.

Введение. Углеродные нанотрубки (УНТ) имеют уникальные структурные, механические и электрические свойства, что позволяет применять их в таких областях науки и техники, как нано- и микроэлектроника, энергетика, фотоника, биомедицина, альтернативная энергетика и гелиотехника [1, 2].

Одно из перспективных направлений применения УНТ в качестве материала межсоединений – индустрия ИС. Известно, что проблемой, связанной с увеличением количества элементов и уменьшением их размеров на ИС, является повышение плотности тока и увеличение выделяемого количества тепла единицей объема, вследствие чего происходит усиление электромиграционных процессов в проводниках с последующей деградацией свойств и параметров устройства [3]. Особенно это становится актуальным, когда речь идет о стабильной работе высокотемпературных ИС [4]. Межсоединения на основе УНТ могут решить данную проблему благодаря тому, что они имеют большую длину свободного пробега электрона и выдерживают высокие значения плотности тока (до 10^{12} А/см²), обеспечивая при этом высокую устойчивость к электромиграции [3].

Существует несколько методов получения УНТ: метод дугового разряда, лазерная абляция графита и химическое осаждение из газовой фазы на каталитической поверхности [5]. Поскольку в технологии ИС все процессы имеют место на поверхности подложки, именно метод химического осаждения из газовой фазы для роста УНТ является наиболее подходящим [6]. Данный метод реализуется при наличии катализаторов, таких как Fe, Co, Ni, Pd, и их сплавов [7], а также сплавов этих металлов с другими металлами, в которых доля катализатора значительна [8].

Цель настоящей работы – исследование возможности использования в качестве катализатора для роста УНТ тонкой пленки аморфного сплава Ni–Ta с низким содержанием Ni (~25 ат.%) и с добавлением третьего компонента – азота. Преимущество использования такого сплава в качестве катализатора роста УНТ состоит в возможности управления плотностью массива, хорошей воспроизводимости и однородности процесса роста УНТ по площади поверхности подложки, несмотря на вероятный разброс толщины каталитической пленки.

Методика эксперимента. В проведенной серии экспериментов в качестве подложки использовались кремниевые пластины ориентации (100) с термическим оксидом. Пластины очищались по стандартной методике отмывки в растворе Каро ($H_2SO_4:H_2O_2=1:1$) с последующей промывкой в деионизованной воде и сушкой в парах изопропилового спирта.

С помощью магнетронного распыления составной мишени Ni–Ta тонкий слой сплава Ni–Ta–N наносился на нагретую подложку в атмосфере газовой смеси Ar + N₂. При этом остаточное давление в камере составляло порядка $1 \cdot 10^{-5}$ торр, давление рабочего газа – $5 \cdot 10^{-3}$ торр.

Рост углеродных нанотрубок осуществлялся методом химического осаждения из паровой фазы (ХОПФ) на установке «Plasmalab System 100» фирмы «Oxford Instruments». Процесс формирования УНТ происходил в газовой смеси C₂H₂ + NH₃ при температуре подложки 400–800 °С и давлении 3 торр.

Полученные образцы исследовались с помощью двухлучевого сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Helios NanoLab 650i, просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Tescan G² 20 S-Twin, оборудованного приставкой EDAX для рентгеновского энергодисперсионного микроанализа фирмы FEI, и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) на оборудовании LabRAM HR Evolution фирмы «Horiba Scientific» с длиной волны лазера 514,5 нм.

Результаты и обсуждение. Исследование образцов УНТ СЭМ-методом с применением приставки Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX) показало, что состав исходной пленки сплава (ат. %) следующий $\text{Ni}_{25}\text{Ta}_{58}\text{N}_{17}$.

Исследование образцов ПЭМ-методом выявило, что исходная пленка сплава является высокооднородной. В результате ПЭМ-исследования пленки в режиме высокого разрешения кристаллическая структура не обнаружена (рис.1,а), а дифракционная картина от нее имеет вид диффузного гало (см. вставку на рис.1,а). Это указывает на то, что пленка находится в аморфном состоянии. Нагрев до температуры синтеза приводит к полной кристаллизации пленки, что хорошо заметно в режиме высокого разрешения, и дифракционная картина имеет характерный вид колец. При этом на поверхности появляются отдельно стоящие кристаллиты, обогащенные катализатором, т.е. никелем. Размер кристаллитов находится в диапазоне 10–30 нм (рис.1,б). Именно эти кристаллиты и являются «инициаторами» роста УНТ (рис.1,в).

При 400 °С на пленке аморфного сплава $\text{Ni}_{25}\text{Ta}_{58}\text{N}_{17}$ имеет место рост редко расположенных трубок высотой порядка 200 нм. При повышении температуры подложки до 650 °С рост УНТ происходит с более высокой интенсивностью. Однородный массив УНТ, выращенный при температуре 650 °С в течение 2 мин, имеет высоту ~1,4 мкм (рис.2,а), диаметр трубок ~9–12 нм (рис.2,б).

Исследование УНТ методом ПЭМ показало, что трубки являются многостенными с расстоянием между ними 0,38 нм. На рис.2,в можно видеть нанотрубку диаметром ~23 нм, которая имеет ~20 стенок и внутренний канал диаметром ~8 нм. В то же время стоит отметить, что диаметр соседней нанотрубки ~7 нм и она состоит из ~7 стенок и имеет внутренний канал диаметром ~1,5 нм.

Полученные образцы УНТ, выращенных при температурах 400 и 650 °С на тонкой пленке сплава $\text{Ni}_{25}\text{Ta}_{58}\text{N}_{17}$, исследовались методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). На КРС-спектрах УНТ (рис.3) видны явные D-линии (1360 см^{-1}) и G-линии (1585 см^{-1}), характерные для графита с отношением интенсивностей (I_D/I_G) 1,02 при $T = 400\text{ °С}$ и 1,17 при $T = 650\text{ °С}$. Величина отношения интенсивностей I_D/I_G указывает на дефектность УНТ [9], что согласуется с данными, полученными с помощью ПЭМ для образцов УНТ (см. рис.2). Однако наличие интенсивной 2D-линии в области $2600\text{--}2700\text{ см}^{-1}$ на КРС-спектре УНТ указывает

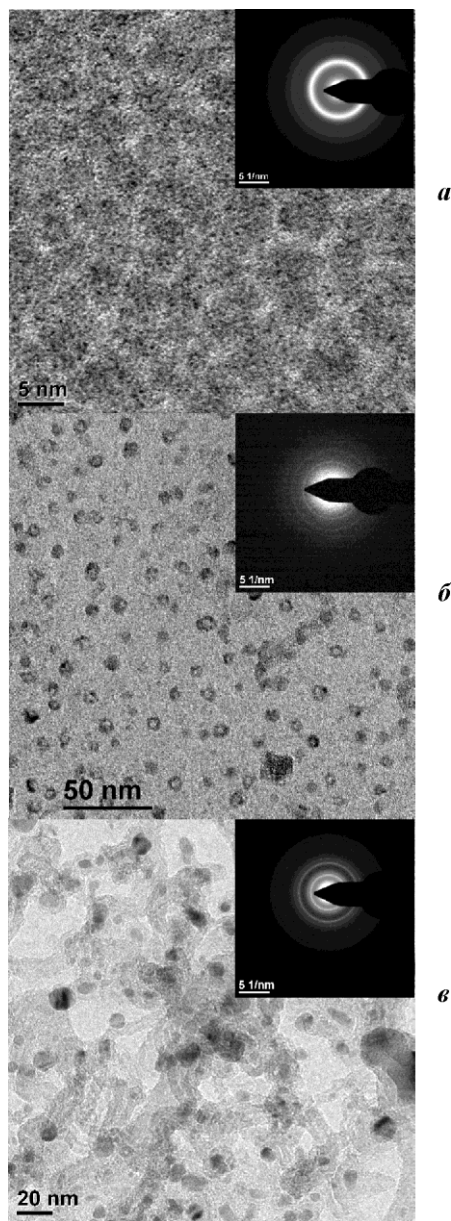


Рис.1. ПЭМ-микрофотографии тонкой пленки сплава $\text{Ni}_{25}\text{Ta}_{58}\text{N}_{17}$ толщиной 20 нм: а – исходная пленка; б – после отжига при $T = 550\text{ °С}$ в течение 10 мин; в – после процесса роста УНТ при $T = 550\text{ °С}$ в течение 7 с

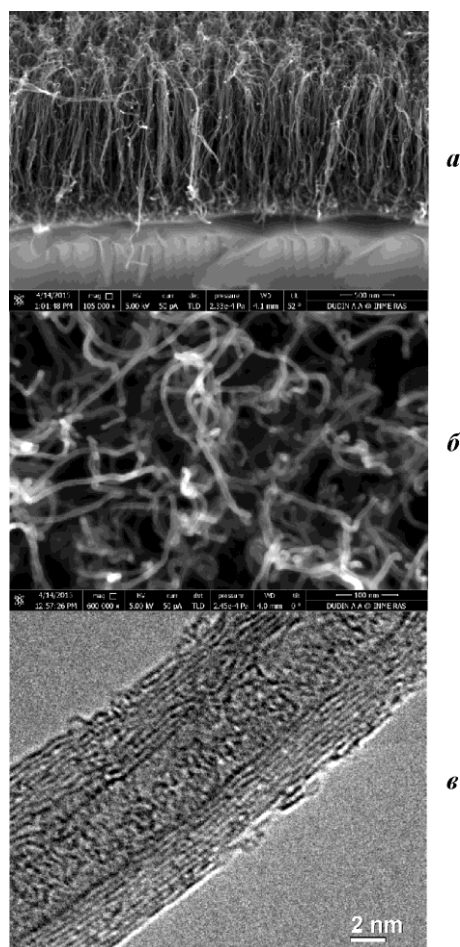


Рис.2. Микрофотографии образца с УНТ, выращенными на тонкой пленке сплава $Ni_{25}Ta_{58}N_{17}$ толщиной 20 нм при $T = 650^\circ\text{C}$ в течение 2 мин: РЭМ-изображение скола образца (а) и морфологии УНТ (б), высококоразрешающее ПЭМ-изображение УНТ (в)

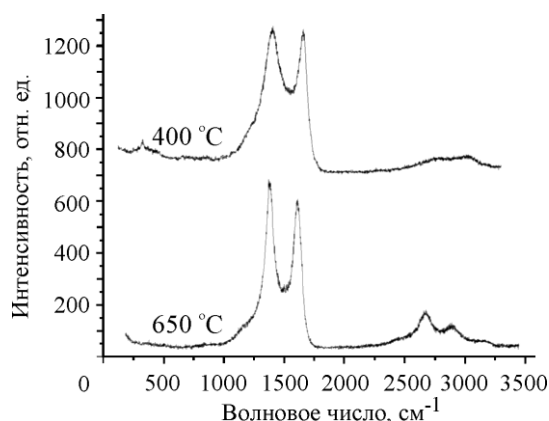


Рис.3. Спектры комбинационного рассеяния света углеродных нанотрубок, выращенных на тонкой пленке сплава $Ni_{25}Ta_{58}N_{17}$ толщиной 20 нм при 400 и 650 °C

на более высокое качество УНТ, синтезированных при 650 °C, чем при 400 °C [10]. Обращает на себя внимание наличие линии в области $270\text{--}290\text{ см}^{-1}$ на КРС-спектре УНТ, синтезированных при 400 °C, обусловленной радиальными колебаниями атомов в трубке [11] и характерной для однослойных УНТ [9]. Детальный ПЭМ- и РЭМ-анализ образцов УНТ показывает наличие небольшого количества трубок малого диаметра (3–4 нм), в которых могут возникать такого рода колебания.

Исследование УНТ с помощью ПЭМ показало (вставка на рис. 4), что в каналах или на кончике трубок присутствуют металлические включения. Методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа изучен

состав в области этих включений. Выявлено наличие Ni и C (см. рис.4). Наличие в спектре пиков Si связано с шумовым сигналом от держателя образца. Также необходимо отметить, что в указанных металлических включениях не обнаружен Ta.

Выбор сплава Ni–Ta–N в качестве катализатора для формирования УНТ не случаен. Из [12, 13] известно, что при взаимодействии тонкой пленки сплава переходных металлов с подложкой кремния наблюдается эффект образования двухслойной структуры. Для объяснения данного эффекта рассмотрим пример сплава Pd–W, нанесенного на кремниевую подложку. Суть эффекта заключается в том, что при отжиге пленки атомы Pd диффундируют к межфазной границе сплав/кремний и посредством реакции с кремнием образуют силицид Pd_2Si . В результате происходит обеднение сплава Pd. Таким образом, возникновение двухслойной структуры на кремниевой подложке происходит при контактировании двух слоев – W и Pd_2Si . Причины выдавливания одного из компонентов сплава на межфазную границу и критерии выбора компонентов сплава для этого обсуждены в [13].

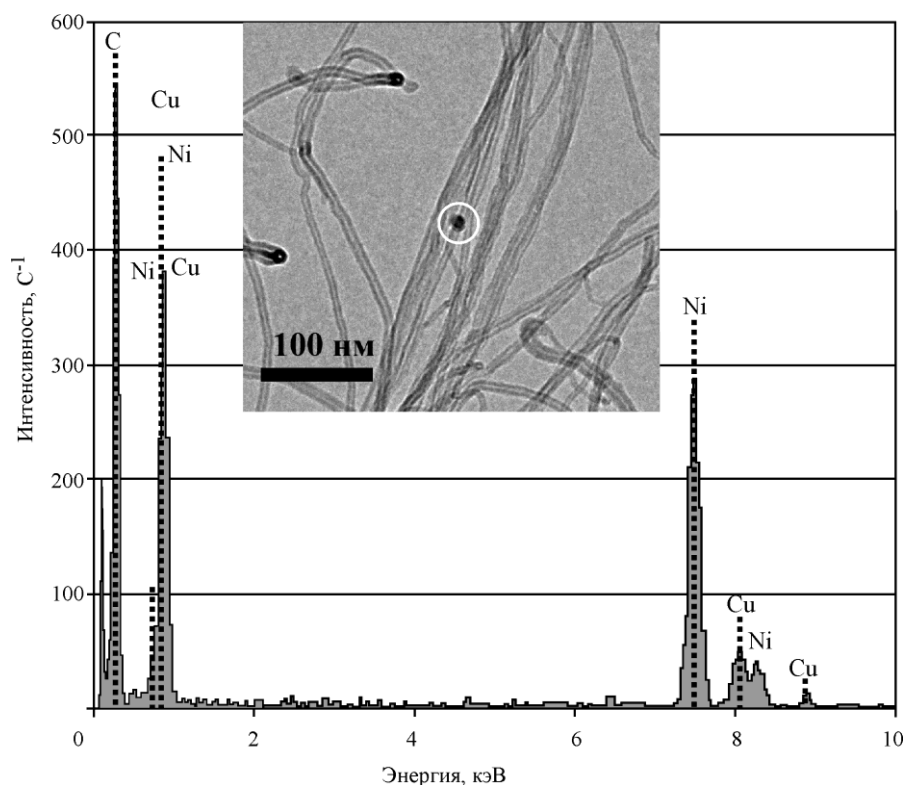


Рис.4. Энергодисперсионный рентгеновский спектр отдельной УНТ с металлическим включением. На вставке – высокоразрешающее ПЭМ-изображение данного объекта (кругом отмечено место анализа)

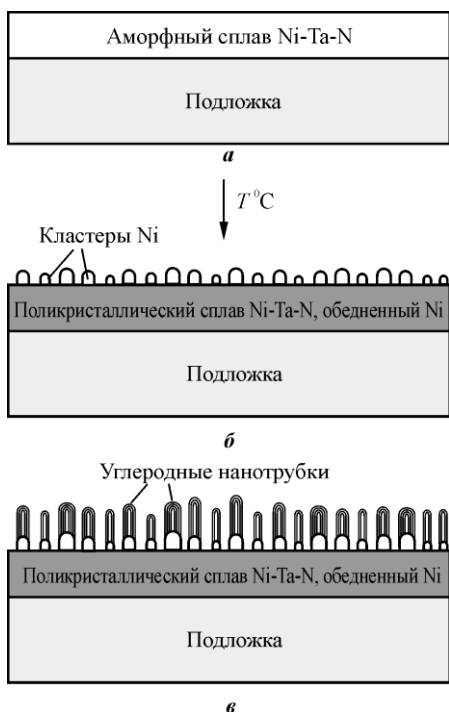


Рис.5. Схема формирования УНТ с учетом процесса «фазового расслоения» в тонкой пленке сплава Ni–Ta–N: а – исходная пленка; б – пленка после кристаллизации при отжиге; в – рост УНТ

Отметим, что в системе Ni–Ta образуется набор интерметаллических соединений, в то время как система Pd–W имеет простую фазовую диаграмму перетектического типа [14]. На фазовой диаграмме системы Ni–Ta видно, что концентрация никеля (25 ат. %) соответствует области существования интерметаллического соединения NiTa₂. Следовательно, можно ожидать, что выход атомов Ni на поверхность из сплава Ni–Ta при такой концентрации никеля будет осложнен [13]. Экспериментально на примере системы Co–Ti, в которой также образуются интерметаллические соединения, показано, что реализовать процесс фазового расслоения в сплаве Co–Ti можно, если добавить в пленку сплава дополнительный компонент – азот (N). В этом случае азот взаимодействует с титаном, образуя устойчивое соединение TiN, а высвободившийся кобальт выдавливается к межфазной границе и образует силицид [12, 13, 15, 16].

Таким образом, при использовании сплава Ni-Ta-N в качестве катализатора для роста УНТ можно предложить схему процесса, представленную на рис. 5. При нагреве гомогенного сплава Ni-Ta-N происходит взаимодействие Ta и N (рис.5,а). При добавлении в газовую смесь углеродсодержащего компонента более поверхностно активный Ni [13] диффундирует на поверхность, образуя кластеры (рис.5,б) и в то же время обедняя сплав Ni-Ta-N. В завершение данного процесса на никелевых кластерах происходит каталитическое формирование УНТ (рис.5,в).

Закключение. Введение N в состав сплава Ni-Ta с низким содержанием Ni способствует образованию соединения TaN и выдавливанию Ni на поверхность, а также оказывает каталитическое действие на процесс роста УНТ. Обращает на себя внимание тот факт, что толщина пленки сплава $Ni_{25}Ta_{58}N_{17}$ практически не оказывает влияния на процесс формирования УНТ. Это говорит о хорошей технологичности использования такого подхода для роста УНТ, что позволяет внедрить этот процесс в технологию ИС.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России государственной работы в рамках задания «Организация проведения научных исследований» и соглашения № 14.581.21.0007 от 03.10.2014 г. (уникальный идентификатор проекта RFMEFI58114X0007).

Литература

1. **Popov V.** Carbon nanotubes: properties and application // Materials Science and Engineering. – 2004. – Vol.43. – P. 61–102.
2. Carbon nanomaterials in biosensors: should you use nanotubes or graphene? / **W. Yanget et al.** // Angew. Chem. Int. Ed. – 2010. – Vol. 49. – P. 2114–2138.
3. **Naemi A., Meindl J.D.** Carbon Nanotube Interconnects // Annu. Rev. Mater. Res. – 2009. – Vol. 39. – P. 255–275.
4. **Grella K., Dreiner S., Vogt H., Paschen U.** Reliability of CMOS on silicon-on-insulator for use at 250 // IEEE Trans. Device Mater. Reliab. – 2014. – Vol. 14. – P. 21–29.
5. **Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Avouris P.** Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and applications. – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2001. – 449 p.
6. Direction-selective and length-tunable in-plane growth of carbon nanotubes / **A. Cao, R. Baskaran, M.J. Frederick et al.** // Adv. Mater. – 2003. – Vol. 15. – P. 1105–1109.
7. Effects of bimetallic catalysts on synthesis of nitrogen-doped carbon nanotubes as nanoscale energetic materials / **H. Liu, Y. Zhang, R. Li et al.** // Particuology. – 2011. – Vol. 9. – P. 465–470.
8. Ni-Mo and Co-Mo alloy nanoparticles for catalytic chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes / **E.V. Lobiak, E.V. Shlyakhova, L.G. Bulusheva et al.** // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 621. – P. 351–356.
9. Growth of high-density self-aligned carbon nanotubes and nanofibers using palladium catalyst / **S. Vollebregt, J. Derakhshandeh, R. Ishihara et al.** // J. of electronic materials. – 2010. – Vol. 39. – No.4. – P. 371–375.
10. **Antunes E.F., Lobo A.O., Corat E.J., Trava-Airoldi V.J.** Influence of diameter in the Raman spectra of aligned multi-walled carbon nanotubes // Carbon. – 2007. – Vol. 45. – No.5. – P. 913–921.
11. Природа низкочастотной полосы в спектрах комбинационного рассеяния света многостенных углеродных нанотрубок, синтезированных методом CVD / **В.В. Болотов, В.Е. Кан, М.Ю. Бирюков и др.** // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – Вып. 7. – С. 1360–1363.
12. **Tu K.N.** Shallow and parallel silicide contacts // J. Vac. Sci. Techn. – 1982. – Vol.19. – No.766.
13. **Gromov D.G., Mochalov A.I., Pugachevich V.P., Sorokin I.N.** Interaction between binary alloy thin films and silicon substrate: the conditions of bilayer formation and the effect of additional component // Appl. Phys. A. – 2000. – Vol. 70. – No. 7. – P. 333–340.
14. **Ansara I., Selleby M.** Thermodynamic analysis of the Ni-Ta system // Calphad. – 1994. – Vol. 18. – P. 99–107.
15. Phase formation during the surface-diffusion growth of Ti-Co-Si-N and Ti-Co-N thin films on Si and SiO_2 / **A.G. Vasiliev, R.A. Zakharov, V.V. Rodatis et al.** // Russian Microelectronics. – 2001. – Vol. 30. – No. 5. – P. 295–302.

16. Effect of hydrogen on the growth and morphology of single wall carbon nanotubes synthesized on a Fe-Mo/MgO catalytic system / A.R. Biris, Z. Li, E. Dervishi et al. // Phys. Lett. A. – 2008. – Vol. 372. – P. 3051–3057.

Статья поступила
4 сентября 2015 г.

Громов Дмитрий Геннадьевич – доктор технических наук, профессор кафедры материалов функциональной электроники (МФЭ) 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.

Дубков Сергей Владимирович – аспирант кафедры МФЭ МИЭТ. *Область научных интересов:* наноструктурированные материалы и процессы их формирования, углеродные наноструктуры, тонкие пленки. **E-mail:** sv.dubkov@gmail.com

Павлов Александр Александрович – кандидат технических наук, начальник отдела разработок и исследований микро- и наносистем ИНМЭ РАН (г. Москва). *Область научных интересов:* наноструктурированные материалы и процессы их формирования.

Скорик Сергей Николаевич – научный сотрудник НПК «Технологический центр» (г. Москва). *Область научных интересов:* поверхность и тонкие пленки, углеродные нанотрубки, нано- и микроструктуры.

Трифонов Алексей Юрьевич – кандидат технических наук, доцент, научный сотрудник ФГУП «НИИ Физических проблем им. Ф.В.Лукина» (г. Москва). *Область научных интересов:* материалы и процессы формирования наноструктур.

Кириленко Елена Петровна – кандидат технических наук, ведущий инженер научно-исследовательской лаборатории «Исследование изделий нано- и микросистемной техники» МИЭТ. *Область научных интересов:* твердофазное взаимодействие, электронная опто-спектроскопия.

Шулятьев Алексей Сергеевич – аспирант кафедры МФЭ МИЭТ. *Область научных интересов:* наноструктурированные материалы и процессы их формирования, тонкие пленки.

Шаман Юрий Петрович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник НПК «Технологический центр» (г. Москва). *Область научных интересов:* поверхность и тонкие пленки, углеродные нанотрубки, нано- и микроструктуры.

Рыгалин Борис Николаевич – доктор технических наук, профессор, директор НИИ электронной техники 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.