

ISSN 1813-8586

НАНО-И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

Том 21, № 8, 2019

- Нанотехнологии
- Зондовая микроскопия
- Микромашины и наносистемы
- Молекулярная электроника
- Биоактивные нанотехнологии
- Элементы датчиков и биочипы
- Микрооптоэлектромеханические системы
- Микрооптоэлектромеханические системы
- Биомикроэлектромеханические системы

NANO- and MICROSYSTEMS TECHNOLOGY

Vol. 21, No. 8, 2019

The articles are published
in Russian and English



Рисунки к статье Ю. В. Ануфриева, Е. В. Зеновой, М. С. Молоденского, Д. А. Коивы
**«ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАЗМОННЫХ ЭФФЕКТОВ В УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ
 ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ КРЕМНИЕВЫХ
 СОЛНЕЧНЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ»**

Yu. V. Anufriev, E. V. Zenova, M. S. Molodensky, D. A. Koiva
**«USING PLASMON EFFECTS IN CARBON NANOTUBES TO INCREASE
 THE EFFICIENCY OF SILICON SOLAR ENERGY CONVERTERS»**

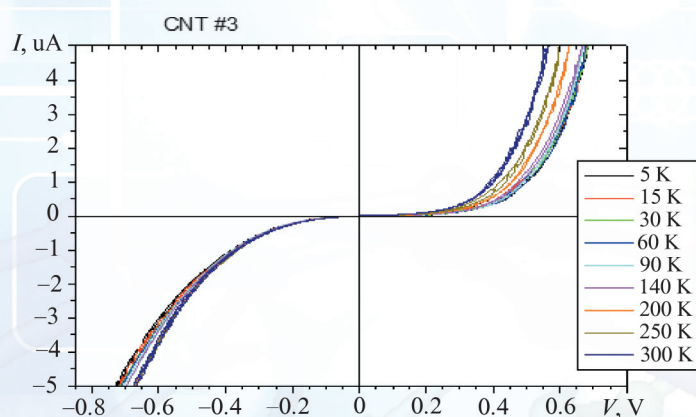


Рис. 10. Измеренная спектральная характеристика фототока до и после модификации:
 1 – исходная солнечная батарея;
 2 – после нанесения барьерного слоя и катализатора;
 3 – после синтеза УНТ

Fig. 10. Measured spectral characteristic of the photocurrent before and after modification:
 1 – initial solar battery;
 2 – battery covered by barrier and catalytic layers;
 3 – with 1 μm CNT thickness

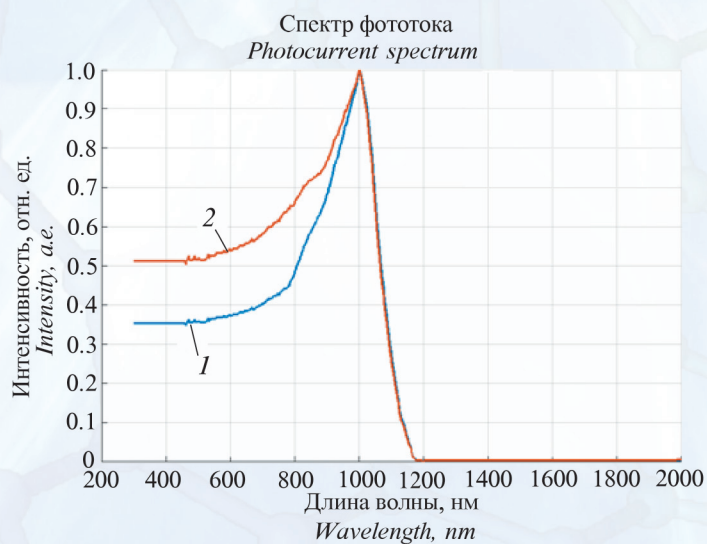
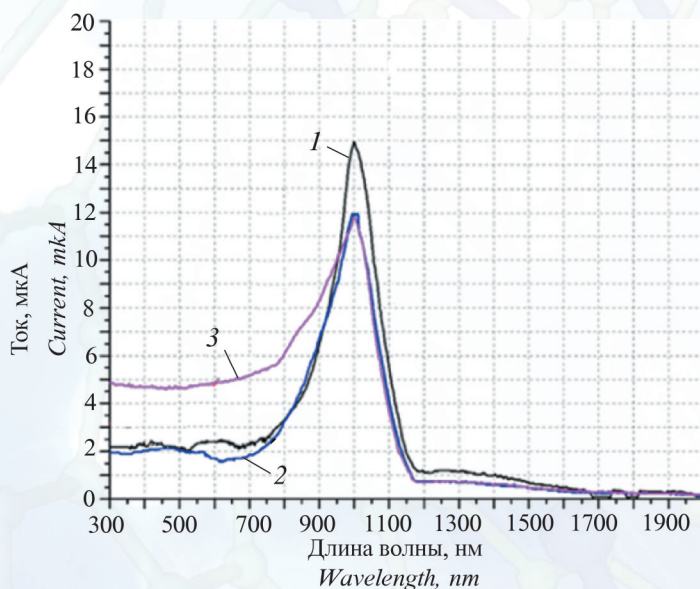


Рис. 11. Нормированный на число фотонов спектр фототока СЭ с массивом УНТ:
 1 – нормализованный;
 2 – без нормализации

Fig. 11. Photocurrent spectrum of SE with array CNT normalized by the number of photons:
 1 – normalize;
 2 – without normalize

Рис. 2. Вольт-амперные характеристики УНТ, измеренные при различных температурах

Fig. 2. Current-voltage characteristics of CNTs measured at various temperatures



НАНО- и МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

Том 21. № 8 ✧ 2019

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ПРИКЛАДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Журнал включен в международные базы данных на платформе Web of Science: Chemical Abstracts Service (CAS), которая входит в Medline, и Russian Science Citation Index (RSCI).

Журнал индексируется в системе Российского индекса научного цитирования (РИНЦ) и включен в международную базу INSPEC.

Журнал включен в Перечень международных реферируемых баз данных по научному направлению 02.00.00 химические науки

и в Перечень научных и научно-технических изданий ВАК России по научным направлениям: 01.04.00 физика, 05.27.00 электроника.

Журнал выпускается при научно-методическом руководстве Отделения нанотехнологий и информационных технологий Российской академии наук

Статьи имеют DOI и печатаются в журнале на русском и английском языках

ISSN 1813-8586 DOI: 10.17587/issn1813-8586

Издается с 1999 г.

Главный редактор

Мальцев П. П., д.т.н., проф.

Зам. гл. редактора

Лучинин В. В., д.т.н., проф.

Шур М., д.ф.-м.н., проф. (США)

Редакционный совет:

Асеев А. Л., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН

Грибов Б. Г., д.х.н., чл.-кор. РАН

Ковальчук М. В., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН

Кульчин Ю. Н., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН

Лабунюк В. А., д.т.н., проф., акад. НАНБ (Беларусь)

Рыжий В. И., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН

Сауров А. Н., д.т.н., проф., акад. РАН

Сигов А. С., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН

Чаплыгин Ю. А., д.т.н., проф., акад. РАН

Шевченко В. Я., д.х.н., проф., акад. РАН

Редакционная коллегия:

Абрамов И. И., д.ф.-м.н., проф. (Беларусь)

Андреев А., к.ф.-м.н. (Великобритания)

Астахов М. В., д.х.н., проф.

Бакланов М. Р., д.х.н., проф. (Китай)

Басаев А. С., к.ф.-м.н.

Викулин В. В., к.х.н., д.т.н., проф.

Горнев Е. С., д.т.н., проф.

Кальнов В. А., к.т.н.

Карякин А. А., д.х.н., проф.

Кузнецов В. И., д.т.н. (Нидерланды)

Леонович Г. И., д.т.н., проф.

Панин Г. Н., к.ф.-м.н., проф. (Южная Корея)

Панич А. Е., д.т.н., проф.

Пожела К., д.ф.-м.н. (Литва)

Рыжий М. В., д.т.н., проф. (Япония)

Сантос Э. Х. П., PhD, Ful. Prof. (Бразилия)

Сингх К., к.т.н. (Индия)

Телец В. А., д.т.н., проф.

Тимошенков С. П., д.т.н.

Хабибуллин Р. А., к.ф.-м.н.

Шашкин В. И., д.ф.-м.н., проф.

Шубарев В. А., д.т.н., проф.

Редакция:

Антонов Б. И. (директор изд-ва)

Лысенко А. В. (отв. секретарь)

Чугунова А. В. (науч. ред.)

Фокин В. А., к.х.н. (ред. перевода)

Щетинкин Д. А. (сайт)

СОДЕРЖАНИЕ

НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

- Булярский С. В.** Кинетика и термодинамика пиролиза ацетиленов при синтезе углеродных нанотрубок 451
- Ануфриев Ю. В., Зенова Е. В., Молоденский М. С., Коива Д. А.** Применение плазмонных эффектов в углеродных нанотрубках для повышения эффективности кремниевых солнечных преобразователей энергии . . . 457
- Белов В. С., Литвинова К. И., Тагаченков А. М., Сиротина А. П., Кириленко Е. П., Молоденский М. С., Шибалов М. В., Першина Е. А., Зенова Е. В.** Определение изменения работы выхода углеродных нанотрубок методом Оже-электронной спектроскопии после нанесения тонкого слоя оксида гафния 465
- Сиротина А. П., Шаман Ю. П., Сыса А. В., Переверзева С. Ю., Першина Е. А., Неклюдова П. А., Клименко А. А., Белов В. С., Базарова М. И.** Исследование влияния морфологии каталитической системы Co—Mo—MgO на синтез углеродных нанотрубок 472

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

- Тихонов Р. Д., Поломошнов С. А., Черемисинов А. А., Горелов Д. В.** Пленочные концентраторы магнитного поля на основе пермаллоя 477
- Коива Д. А., Дюдьбин Г. Д., Белов В. С., Рудаков Г. А., Булярский С. В.** Влияние мощности магнетрона и потока кислорода на морфологию тонких пленок диоксида титана 488
- Кондратьев П. К., Клименко А. А., Кочи Г. В., Соколов С. А.** Применение спектрофотометрии для определения концентрации углеродных нанотрубок в металлокомпозитах 493
- Тархов М. А., Дюдьбин Г. Д., Терентьев А. В., Зенова Е. В.** Исследование влияния мягкой плазмы на шероховатость барьерного слоя TiN . . 503

МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ

- Белов В. С., Кириленко Е. П., Сиротина А. П.** Определение концентрации матричных элементов в пленках TiN_xO_y методом Оже-электронной спектроскопии 507

Аннотации и статьи на русском и английском языках доступны на сайте журнала (<http://microsystems.ru>; <http://novtex.ru/nmst/>) в разделе "Архив статей с 1999 г."

ПОДПИСКА:

по каталогу "Пресса России" (индекс 27849)

в редакции журнала (тел./факс: (499) 269-55-10)

Адрес для переписки:

107076 Москва,

Стромынский пер., д. 4

e-mail: nmst@novtex.ru

Учредитель:

Издательство "Новые технологии"

NANO- and MICROSYSTEMS TECHNOLOGY

(Title "NANO- I MIKROSISTEMNAYA TEKHNIKA")

ISSN 1813-8586 DOI: 10.17587/issn1813-8586

Vol. 21

No. 8

2019

CHIEF EDITOR

Maltsev P. P., Dr. Sci. (Tech.), Prof.

DEPUTY CHIEF EDITOR

Luchinin V. V., Dr. Sci. (Tech.), Prof.

DEPUTY CHIEF EDITOR

Shur M. S., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. (USA)

Editorial council:

Aseev A. L., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS
Chaplygin Ju. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. RAS
Gribov B. G., Dr. Sci. (Chem.), Cor.-Mem. RAS
Kovalchuk M. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS
Kuljchin Yu. N., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS
Labunov V. A. (Belorussia), Sci. (Tech.), Acad. NASB
Ryzhii V. I., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS
Surov A. N., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. RAS
Shevchenko V. Ya., Dr. Sci. (Chem.), Prof., Acad. RAS
Sigov A. S., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS

Editorial board:

Abramov I. I. (Belorussia), Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof.
Andreev A. (UK), Cand. Sci. (Phys.-Math.), Prof.
Astahov M. V., Dr. Sci. (Chem.), Prof.
Baklanov M. R., Dr. Sci. (Chem.), Prof. (China)
Basaev A. S., Cand. Sci. (Phys.-Math.)
Gornev E. S., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Kalnov V. A., Cand. Sci. (Tech.)
Karjakin A. A., Dr. Sci. (Chem.), Prof.
Khabibullin R. A., Cand. Sci. (Phys.-Math.)
Kuznetsov V. I., Dr. Sci. (Tech.) (Netherlands)
Leonovich G. I., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Panich A. E., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Panin G. N., PhD, Prof. (South Korea)
Pozhela K. (Lithuania), Dr. Sci. (Phys.-Math.)
Ryzhii M. V., (Japan), Dr. Eng., Prof.
Santos E. J. P., PhD, Prof. (Brasil)
Shubarev V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Shashkin V. I., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof.
Singh K., PhD (India)
Telets V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Timoshenkov S. P., Dr. Sci. (Tech.)
Vikulin V. V., Cand. Chem. Sci., Dr. Sci. (Tech.), Prof.

Editorial staff:

Antonov B. I. (Director Publ.)
Lysenko A. V. (Executive secretary)
Chugunova A. V.
Fokin V. A., Cand. Sci. (Chem.)
Shehetinkin D. A. (site)

The Journal is included in the international databases of the chemical sciences — Chemical Abstracts Service (CAS) and of the engineering sciences — INSPEC, and it is also indexed in the Russian Science Citation Index (RSCI) based on the Web of Science platform. The Journal is included in the Russian System of Science Citation Index and the List of Journals of the Higher Attestation Commission of Russia. Its articles have DOI and are printed in the Journal in Russian and English languages. The Journal is published under the scientific-methodical guidance of the Branch of Nanotechnologies and Information Technologies of the Russian Academy of Sciences.

CONTENTS

NANOTECHNOLOGY AND SCANNING PROBE MICROSCOPY

- Bulyarsky S. V.** Kinetics and Thermodynamics of Acetylene Pyrolysis in the Synthesis of Carbon Nanotubes 454
- Anufriev Yu. V., Zenova E. V., Molodensky M. S., Koiva D. A.** Using Plasmon Effects in Carbon Nanotubes to Increase the Efficiency of Silicon Solar Energy Converters 462
- Belov V. S., Litvinova K. I., Tagachenkov A. M., Sirotina A. P., Kirilenko E. P., Molodensky M. S., Shibalov M. V., Pershina E. A., Zenova E. V.** Determination of Changes in Workfunction of Carbon Nanotubes by Auger Electron Spectroscopy after Deposition of thin Hafnium Oxide by ALD 469
- Sirotina A. P., Shaman Ju. P., Sysa A. V., Pereverzeva S. Ju., Pershina E. A., Nekljudova P. A., Klimenko A. A., Belov V. S., Bazarova M. I.** The Influence of the Morphology of the Co—Mo—MgO Catalytic System on the Synthesis of Carbon Nanotubes 475

SCIENCE OF MATERIALS AND TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST

- Tikhonov R. D., Polomoshnov S. A., Cheremisinov A. A., Gorelov D. V.** Permalloy-based Film Concentrators of the Magnetic Field 484
- Koiva D. A., Dudbin G. D., Belov V. S., Rudakov G. A., Bulyarsky S. V.** Influence of the Power of a Magnetron and Oxygen Flow on the Morphology of Titanium dioxide thin films 491
- Kondratiev P. K., Klimenko A. A., Kochi G. V., Sokolov S. A.** Spectrophotometry Application for Carbon Nanotubes Mass Fraction in Metal Matrix Composites Determination 499
- Tarkhov M. A., Dudbin G. D., Terentyev A. V., Zenova E. V.** Study of Influence Effect of the Soft Plasma on the Roughness of the TiN Barrier Layer 505

MODELLING AND DESIGNING OF MNST

- Belov V. S., Kirilenko E. P., Sirotina A. P.** Determination of the Matrix Elements Concentration in TiN_xO_y Films by Auger Electron Spectroscopy 510

Web: www.microsystems.ru/eng; e-mail: nmst@novtex.ru

НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ NANOTECHNOLOGY AND SCANNING PROBE MICROSCOPY

УДК 536.36

DOI: 10.17587/nmst.21.451-457

С. В. Булярский, д-р физ.-мат. наук, проф., гл. науч. сотр., e-mail: bulyar2954@mail.ru,
Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН, Москва

КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА ПИРОЛИЗА АЦЕТИЛЕНА ПРИ СИНТЕЗЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Поступила в редакцию 25.04.2019

Описана разработка кинетической и термодинамической теории пиролиза ацетилена при росте углеродных нанотрубок. Показано, что процесс пиролиза при температурах роста углеродных нанотрубок (500...800 °С) происходит быстро и наступает термодинамическое равновесие. Пиролиз в газовой фазе приводит к образованию порядка 12 % молекул углерода. Остальной углерод распадается непосредственно на катализаторе, например никеле. При пиролизе ацетилена образуются винилацетилены, которые могут осаждаться на поверхности катализатора и замедлять рост нанотрубок. Термодинамические расчеты показали, что по мере образования углерода и водорода в результате пиролиза концентрация этих веществ уменьшается.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, ацетилен, пиролиз, синтез нанотрубок

Введение

Рост углеродных нанотрубок состоит из цепи сложных физико-химических процессов, происходящих в газовой фазе реактора и на поверхности катализатора [1]. Большинство работ рассматривает в качестве источника углерода ацетилен, а в качестве катализатора никель, так как димеры углерода при адсорбции на поверхность никеля создают стабильные конфигурации [2], причем в связи с тем, что ацетилен близок к димеру, его адсорбаты стабильно удерживаются на поверхности никеля и разлагаются с выделением углерода [3]. В случае, когда молекула адсорбируется на поверхность металла, активационный барьер для ее разложения понижается. В том числе барьер разложения ацетилена на поверхности Ni(111) равен 1,4 эВ вместо 5,58 эВ при его саморазложении [4]. Это является одной из причин того, что адсорбированная молекула разлагается с большей степенью вероятности, чем вновь десорбируется. С повышением температуры возрастает вероятность образования полимерных цепей винилацетиленов типа C_nH_m , в конечном итоге приводящих к формированию монослоя графита на поверхности катализатора [5, 6]. В этом случае рост нанотрубки тормозится и с течением времени останавливается.

Ацетилен имеет высокую склонность к образованию винилацетиленов, которые образуются полимеризацией продуктов пиролиза [5, 6]. При этом эффективность термического разложения ацетилена существенно ниже эффективности пиролиза на катализаторе, которая может достигать 85 % [7], и протекает по схеме $C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2$. Константа скорости этой реакции описывается уравнением $5,5 \cdot 10^6 \exp(165/RT) \text{ mol/m}^3/\text{c}$ [8]. При этом в продуктах термического пиролиза в газовой фазе преобладают полимерные молекулы [6]. Например, энергия разложения C_4H_4 равна 335 кДж/моль, а его образования из молекул ацетилена — 120 кДж/моль, поэтому процесс сдвигается в сторону полимеризации.

Таким образом, рост углеродных нанотрубок сопровождается следующими процессами: пиролиз ацетилена в газовой фазе, приводящий к появлению разнообразных соединений; диффузия этих соединений к поверхности катализатора; захват ацетилена и других продуктов реакцией пиролиза на поверхность наночастицы катализатора; пиролиз ацетилена на катализаторе с образованием углерода; проникновение углерода с поверхности в объем катализатора; формирование на поверхности катализатора слоя из аморфного углерода и ос-

татков пиролиза, который препятствует адсорбции ацетилена на поверхности катализатора.

В данной работе изучается кинетика и термодинамика пиролиза ацетилена, а также процессы образования высокомолекулярных соединений, которые сопровождают рост углеродных нанотрубок. Расчеты, проведенные в работе, показывают, что пиролиз молекул ацетилена происходит с высокой скоростью, поэтому в газовой фазе реактора успевает установиться термодинамическое равновесие. Это позволяет рассчитать равновесные концентрации сложных молекул при изменении температуры.

1. Кинетическая модель пиролиза ацетилена при росте углеродных нанотрубок

Углерод является основой роста нанотрубок, поэтому в первую очередь нас интересует его накопление в газовой фазе реактора. Реакция пиролиза может быть описана кинетическим уравнением первого порядка:

$$\frac{dN_C}{dt} = e_{C_2H_2}^t N_{C_2H_2} - c_{C_2H_2} N_C N_H, \quad (1)$$

где N_C — концентрация углерода в газовой фазе, который образовался в результате распада ацетилена; $e_{C_2H_2}^t$ — вероятность пиролиза ацетилена; $c_{C_2H_2}$ — вероятность образования ацетилена; $N_{C_2H_2}$ — концентрация ацетилена в реакторе; N_H — концентрация водорода в реакторе. В соответствии с принципом детального равновесия [1]:

$$e_{C_2H_2}^t = c_{C_2H_2} N_{C_2H_2}^s \exp(-g_{C_2H_2}/kT), \quad (2)$$

где $g_{C_2H_2}$ — свободная энергия образования молекулы ацетилена; $N_{C_2H_2}^s$ — концентрация молекул насыщенного пара ацетилена при температуре пиролиза; $N_{C_2H_2}^s = p_{C_2H_2}^s/kT$, $p_{C_2H_2}^s$ — давление насыщенного пара при данной температуре.

Вероятность образования ацетилена определяется скоростью протекания диффузионных процессов в газовой фазе [1]:

$$c_{C_2H_2} = 4\pi D_{C_2H_2} \lambda_{C_2H_2}, \quad (3)$$

где $D_{C_2H_2}$ — коэффициент диффузии ацетилена в газовой фазе; $\lambda_{C_2H_2}$ — длина свободного пробега ацетилена в газовой фазе.

Оценка вероятности распада ацетилена при температурах роста углеродных нанотрубок (500...800 °C) по формулам (2) и (3) дает значения от $1,9 \cdot 10^{20} \text{ с}^{-1}$ до $3,6 \cdot 10^{20} \text{ с}^{-1}$. Таким образом, попадая в реактор, ацетилен разлагается очень быстро.

Решение уравнения (1) при начальном условии нулевой концентрации углерода в реакторе имеет вид:

$$N_C = \frac{N_{C_2H_2}^0}{8} [1 - \exp(-e_{C_2H_2}^t/kT)]. \quad (4)$$

Уравнение (4) показывает, что ацетилен распадается при нагреве достаточно быстро, но не полностью. Только 12 % этого газа превращается в углерод, который диффундирует к катализатору и участвует в росте углеродных нанотрубок. Эта оценка согласуется с экспериментальными и расчетными данными работы [8], где получено, что около 14 % ацетилена распалось с образованием углерода. Таким образом, подтверждается факт, что пиролиз ацетилена более эффективно происходит непосредственно на поверхности катализатора.

2. Термодинамика пиролиза ацетилена

Так как пиролиз ацетилена происходит быстро, то в реакторе практически сразу наступает термодинамическое равновесие. Равновесие в термодинамической системе позволяет применить метод минимизации свободной энергии Гиббса для анализа процессов, которые происходят с иными продуктами пиролиза [6, 7]. Следуя методике данной работы, определим для газов-реагентов, образующихся при пиролизе, число мест ($N_{C_nH_m}^C = p_{C_nH_m}^s/kT$) и число частиц ($N_{C_nH_m} = p_{C_nH_m}/kT$), где $p_{C_nH_m}^s$, $p_{C_nH_m}$ — давление насыщенных паров и парциальное давление газа-реагента в реакторе.

Общее число атомов углерода и водорода в системе также остается постоянным. Законы сохранения атомов описываются следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} \varphi_C &= N_C^{tot} - \sum_n N_{C_nH_m} - N_C; \\ \varphi_H &= N_H^{tot} - \sum_m N_{C_nH_m} - N_H, \end{aligned} \quad (5)$$

где N_C^{tot} — полная концентрация углерода, включающая углерод в составе соединений; N_C — концентрация свободного углерода в реакторе, которая соответствует решению уравнения (4); N_H^{tot} — полная концентрация водорода в реакторе; N_H — концентрация свободного водорода.

Для вычисления концентрации углеводородов, возникающих в ходе пиролиза, применим метод минимизации свободной энергии Гиббса системы, разработанный в работах [1, 9, 10]. Свободная энергия системы складывается из двух составляющих: аддитивной, равной сумме парциальных потенциалов Гиббса отдельных молекул, умноженной на их число, и конфигурационной энтропии, определяемой термодинамической вероятностью.

Удобно ввести парциальную энергию Гиббса образования молекулы C_nH_m :

$$G_{nm} = g_{C_nH_m} + \mu_C^0 + \mu_H^0, \quad (6)$$

где $g_{C_nH_m}$ — избыточная парциальная энергия образования молекулы; μ_C^0 и μ_H^0 — химические потенциалы чистых углерода и водорода при стандартных условиях, которые являются справочной величиной. Они служат уровнем отсчета парциальной энергии Гиббса молекулы, эта энергия состоит из энтальпии и тепловой энтропии, связанных уравнением:

$$g_{C_nH_m} = H_{C_nH_m} - TS_{C_nH_m}, \quad (7)$$

где $H_{C_nH_m}$ — парциальная энтальпия; $S_{C_nH_m}$ — парциальная колебательная (тепловая) энтропия образования (распада) молекулы.

Дальнейшие выкладки будем делать для фиксированной температуры. В этом случае парциальный термодинамический потенциал можно считать константой. Число законов сохранения числа мест равно числу химических компонентов системы, и для каждого из них можно записать закон сохранения числа мест:

$$\phi_{nm} = N^{C_nH_m} - N_{C_nH_m} - N_{C_nH_m}^0 = 0, \quad (8)$$

где $N_{C_nH_m}^0$ — число мест в газовой фазе, которые остаются свободными.

Конфигурационная энтропия, как известно, определяется термодинамической вероятностью системы. Число способов, с помощью которых можно разместить $N_{C_nH_m}$ частиц по $N^{C_nH_m}$ узлам, равно числу размещений [9]:

$$A = \frac{N^{C_nH_m}!}{(N^{C_nH_m} - N_{C_nH_m})!}.$$

Термодинамические состояния, в которых только две молекулы поменялись местами, в силу принципа тождественности не отличаются, поэтому число независимых способов размещения меньше во столько раз, сколько перестановок можно сделать между вакансиями. То есть число перестановок уменьшается в $N_{C_nH_m}!$ раз и равно числу сочетаний. Следовательно, в этом случае

$$W = \frac{N^{C_nH_m}!}{(N^{C_nH_m} - N_{C_nH_m})! N_{C_nH_m}!}. \quad (9)$$

Если в системе имеется несколько типов молекул, то каждая из них размещается по своим мес-

там независимо. Поэтому окончательно термодинамическая вероятность всей системы равна

$$W = \prod_{n,m} \frac{N^{C_nH_m}!}{(N^{C_nH_m} - N_{C_nH_m})! N_{C_nH_m}!}. \quad (10)$$

Для того чтобы вычислить равновесную концентрацию молекул, воспользуемся следующим алгоритмом: составим функционал уравнения для свободной энергии Гиббса системы; проведем минимизацию свободной энергии методом неопределенных множителей Лагранжа с учетом законов сохранения (5) и (8).

Функционал для нахождения условного минимума имеет следующий вид:

$$\Phi = \sum_{n,m} g_{nm} N_{C_nH_m} - kT \ln W + \lambda_C \phi_C + \lambda_H \phi_H + \lambda_{nm} \phi_{nm}, \quad (11)$$

где λ_{nm} , λ_C , λ_H — неопределенные множители Лагранжа, которые возникли из законов сохранения; λ_C — числа атомов углерода; λ_H — числа атомов водорода. Число неопределенных множителей Лагранжа равно числу законов сохранения.

После проведения операций поиска условных экстремумов, в соответствии с методикой [1, 9], находим выражения для концентрации реагентов, которые возникли в результате пиролиза:

$$N_{C_nH_m} = \frac{N_{C_nH_m}^s}{(a_C^g)^n (a_H^g)^m} \exp\left(-\frac{g_{C_nH_m} - m\mu_H^0 - n\mu_C^0}{kT}\right), \quad (12)$$

где $g_{C_nH_m}$ — свободная энергия образования соединения C_nH_m ; a_H^g , a_C^g — активности водорода и углерода в газовой фазе.

Выражение (12) показывает, что в условиях равновесия число частиц углеводородов различных сортов можно вычислять независимо друг от друга. Их число определяется давлением насыщающего пара и парциальным потенциалом Гиббса. Обе эти величины являются табличными, однако их следует уточнить при отработке режимов получения УНТ.

Заметим, что концентрация винилацетилена, которая возникает в результате пиролиза, уменьшается в присутствии избыточного водорода и углерода, что согласуется с экспериментальными результатами работы [8]. Эти полимерные молекулы могут осаждаться на поверхности катализатора и тормозить рост нанотрубок, поэтому их концентрацию необходимо снижать. Этого можно добиться путем введения в реактор дополнительного водорода в процессе синтеза, который уменьшит концентрацию винилацетилена.

Таким образом, результаты пиролиза зависят от термодинамических свойств реагента, температу-

ры и присутствия в реакторе водорода и углерода. При повышении общего давления в системе либо увеличении потока ацетилена парциальные давления реагентов растут и растёт количество свободного углерода, скорость роста углеродных нанотрубок увеличивается.

Список литературы

1. **Bulyarskiy S. V., Saurov A. N.** Doping of Carbon Nanotubes. Berlin: Springer International Publishing AG, 2017. 242 p. DOI: 10.1007/978-3-319-55883-7.
2. **Siegel D. J., Hamilton J.** First-principles study of the solubility, diffusion, and clustering of C in Ni // *Phys Rev B*. 2003. Vol. 68, N. 9. 094105.
3. **Medlin J. W., Allendorf M. D.** Theoretical study of the adsorption of acetylene on the (111) surfaces of Pd, Pt, Ni, and Rh // *J. Phys. Chem. B*. 2003. Vol. 107 (1). P. 217–23.
4. **Hofmann S., Csányi G., Ferrari A. C., Payne M. C., Robertson J.** Surface diffusion: the low activation energy path for nanotube growth // *Phys. Rev. Lett.* 2005. Vol. 95, N. 3. 36101.

5. **Norinaga K., Janardhanan V. M., Deutschmann O.** Ethylene, Acetylene, and Propylene at 1073–1373 K with a Plug-Flow Reactor Model // *International Journal of Chemical Kinetics*. 2007. Vol. 39. P. 199–208.

6. **Sugiyama M., Iwata H.** Evaluation of Acetylene Vacuum Carburizing // *Proc. of 50th Japanese Heat Treat Conference*, May 2000. P. 567–569.

7. **Khan R. U., Bajohr S., Graf F., Reimert R.** Modeling of acetylene pyrolysis under vacuum carburizing conditions of steel in a tubular flow reactor // *Proc. of 10th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (ECSOC-10)*. 1–30 November 2006. P. 1090–1094.

8. **Khan R. U., Bajohr S., Graf F., Reimert R.** Modeling of Acetylene Pyrolysis under Steel Vacuum Carburizing Conditions in a Tubular Flow Reactor // *Molecules*. 2007. Vol. 12. P. 290–296.

9. **Bulyarskiy S. V., Oleinikov V. P.** Thermodynamics of defect interaction in compound semiconductors // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1988. Vol. 146. P. 439–453.

10. **Bulyarskiy S. V., Basaev A. S.** Thermodynamics and Kinetics of Adsorption of Atoms and Molecules by Carbon Nanotubes. // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2009. Vol. 108. N. 4. P. 688–698.

S. V. Bulyarskiy, D. Sc., Professor, Chief Researcher, e-mail: bulyar2954@mail.ru, Institute of Nanotechnology of Microelectronics RAS

Corresponding author:

Bulyarskiy Sergey V., D. Sc., Professor, Chief Researcher, e-mail: bulyar2954@mail.ru, Institute of Nanotechnology of Microelectronics RAS

Kinetics and Thermodynamics of Acetylene Pyrolysis in the Synthesis of Carbon Nanotubes

Received on April 25, 2019

Accepted on May 13, 2019

The authors present development of the kinetic and thermodynamic theory of the pyrolysis of acetylene during the growth of the carbon nanotubes. They demonstrate that at the temperatures of growth of the carbon nanotubes (500...800 °C) the process of the pyrolysis goes on quickly resulting in a thermodynamic balance. In the gas phase the pyrolysis leads to formation of about 12 % of the carbon molecules. The rest of the carbon decays directly on a catalyst, for example nickel. During the pyrolysis of the acetylene the vinylacetylenes are formed, which can precipitate on the surface of the catalyst and slow down the growth of the nanotubes. Thermodynamic calculations demonstrated that in the process of formation of carbon and hydrogen as a result of the pyrolysis the concentration of these substances decreased.

Keywords: carbon nanotubes, acetylene, pyrolysis, synthesis of nanotubes

For citation:

Bulyarskiy S. V. Kinetics and Thermodynamics of Acetylene Pyrolysis in the Synthesis of Carbon Nanotubes, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2019, vol. 21, no. 8, pp. 451–457.

DOI: 10.17587/nmst.21.451-457

Introduction

Growth of the carbon nanotubes consists of a chain of complex physical and chemical processes happening in the gas phase of the reactor and on the surface of a catalyst [1]. Most of the works consider carbon as the source of acetylene, and nickel as the catalyst, because during adsorption the carbon dimers create stable configurations on the surface of nickel [2], and since acetylene is close to a dimer, its adsorbates are kept steadily on the surface of nickel and decay with a release of carbon [3]. In case, when a molecule is adsorbed on the surface of a metal, the activation barrier to its decomposition goes down. Including the barrier of decomposition of

the acetylene on the surface of Ni(111) is equal to 1.4 eV, instead of 5.58 eV during its self-decomposition [4]. This is one of the reasons, why the adsorbed molecule decays with a bigger degree of probability, than it is desorbed again. With a temperature increase the probability of formation of the polymeric chains of the vinylacetylenes of C_nH_m type increases, which finally lead to formation of a monolayer of the graphite on the surface of the catalyst [5, 6]. In this case the growth of a nanotube slows down and eventually stops.

The acetylene is highly prone to formation of the vinylacetylenes, which are formed by polymerization of the products of the pyrolysis [5, 6]. At the same time, the efficiency

of the thermal decomposition of the acetylene is significantly lower than the efficiency of the pyrolysis on a catalyst, which can reach 85 % [7], and proceeds according to the scheme $C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2$. The constant of the speed of this reaction is described by equation $5.5 \cdot 10^6 \exp(165/RT)$ mol/m³/s [8]. At that, in the products of the thermal pyrolysis in the gas phase the polymeric molecules prevail [6]. For example, the energy of decomposition of C_4H_4 is equal 335 kJ/mol, while that of its derivatives from the acetylene molecules — 120 kJ/mol, therefore, the process moves towards the polymerization.

Thus, the growth of the carbon nanotubes is accompanied by the following processes: the pyrolysis of the acetylene in the gas phase leading to emergence of various compounds; diffusion of these compounds to the surface of the catalyst; capture of the acetylene and the other products of reaction of the pyrolysis to the surface of the catalyst' nanoparticle; the pyrolysis of the acetylene on the catalyst with formation of carbon; penetration of carbon from the surface into the catalyst volume; formation on the surface of the catalyst of a layer from the amorphous carbon and the remains of the pyrolysis, which hinders the adsorption of the acetylene on the surface of the catalyst.

In this work the kinetics and thermodynamics of the pyrolysis of acetylene and also the processes of formation of high-molecular compounds, which accompany the growth of the carbon nanotubes, are studied. The calculations, which were carried out in the work, demonstrate, that the pyrolysis of the molecules of the acetylene goes on with a high speed, therefore, in the gas phase of the reactor there is enough time for a thermodynamic balance to be established. This allows us to calculate the equilibrium concentrations of complex molecules during a change of the temperature.

1. Kinetic model of the pyrolysis of the acetylene during the growth of the carbon nanotubes

Carbon is the basis for growth of the nanotubes, therefore, first of all, we are interested in its accumulation in the gas phase of the reactor. The pyrolysis reaction can be described by a kinetic equation of the first order:

$$\frac{dN_C}{dt} = e'_{C_2H_2} N_{C_2H_2} - c_{C_2H_2} N_C N_H, \quad (1)$$

where N_C — concentration of carbon in the gas phase, which was formed as a result of disintegration of the acetylene; $e'_{C_2H_2}$ — probability of the pyrolysis of the acetylene; $c_{C_2H_2}$ — probability of formation of the acetylene; $N_{C_2H_2}$ — concentration of the acetylene in the reactor; N_H — concentration of hydrogen in the reactor. According to the principle of a detailed balance [1]:

$$e'_{C_2H_2} = c_{C_2H_2} N_{C_2H_2}^s \exp(-g_{C_2H_2}/kT), \quad (2)$$

where $g_{C_2H_2}$ — free energy of formation of a molecule of the acetylene; $N_{C_2H_2}^s$ — concentration of the molecules of the saturated vapor of the acetylene at the pyrolysis temperature; $N_{C_2H_2}^s = p_{C_2H_2}^s/kT$, $p_{C_2H_2}^s$ — pressure of the saturating vapor at the given temperature.

The probability of formation of the acetylene is defined by the speed of the diffusive processes in the gas phase [1]:

$$c_{C_2H_2} = 4\pi D_{C_2H_2} \lambda_{C_2H_2}, \quad (3)$$

where $D_{C_2H_2}$ — coefficient of diffusion of the acetylene in the gas phase; $\lambda_{C_2H_2}$ — length of a free run of the acetylene in the gas phase.

According to formulas (2) and (3), assessment of the probability of disintegration of the acetylene at the temperatures of growth of the carbon nanotubes (500...800 °C) gives values from $1.9 \cdot 10^{20} s^{-1}$ up to $3.6 \cdot 10^{20} s^{-1}$. Thus, when in the reactor, the acetylene decays very quickly.

The solution to the equation (1), at the initial condition of the zero concentration of carbon in the reactor, has the following appearance:

$$N_C = \frac{N_{C_2H_2}^0}{8} [1 - \exp(-e'_{C_2H_2}/kT)]. \quad (4)$$

The equation (4) shows that during heating the acetylene disintegrates quickly enough, but not completely. Only 12 % of this gas turn into the carbon, which diffuses to the catalyst and participates in the growth of the carbon nanotubes. This assessment coincides with the experimental and calculated data of the work [8], in which it was found out that about 14 % of the acetylene disintegrated with the formation of the carbon. Thus the fact was proved that the acetylene pyrolysis proceeded more efficiently directly on the surface of the catalyst.

2. Thermodynamics of the acetylene pyrolysis

Since the pyrolysis of the acetylene happens quickly, the thermodynamic balance in the reactor comes practically at once. The balance in the thermodynamic system allows us to apply the method of minimization of the free energy of Gibbs to the analysis of the processes, which happen to the other products of the pyrolysis [6, 7]. By using the technique of this work, let us define for the gases-reagents, which are formed during the pyrolysis, the number of places ($N^{C_nH_m} = p_{C_nH_m}^s/kT$) and the number of particles ($N_{C_nH_m} = p_{C_nH_m}/kT$) where, $p_{C_nH_m}^s$, $p_{C_nH_m}$ — pressure of the saturated vapors and partial pressure of the gas-reagent in the reactor.

The total number of the atoms of carbon and hydrogen in the system also remains constant. The laws of conservation of the atoms are described by the following equations:

$$\begin{aligned} \varphi_C &= N_C^{tot} - \sum_n N_{C_nH_m} - N_C; \\ \varphi_H &= N_H^{tot} - \sum_n m N_{C_nH_m} - N_H, \end{aligned} \quad (5)$$

where N_C^{tot} — full concentration of carbon including the carbon in the compounds; N_C — concentration of the free carbon in the reactor, which corresponds to the solution of the equation (4); N_H^{tot} — full concentration of hydrogen in the reactor; N_H — concentration of free hydrogen.

For calculation of the concentration of the hydrocarbons arising during the pyrolysis we will apply the method of minimization of the free energy of Gibbs of the system developed in the works [1, 9, 10]. The free energy of the system consists

of two components: the additive one, equal to the sum of the partial potentials of Gibbs of separate molecules multiplied by their number, and the configuration of the entropy determined by the thermodynamic probability.

It is convenient to introduce the partial energy of Gibbs for formation of molecule C_nH_m :

$$G_{nm} = g_{C_nH_m} + \mu_C^0 + \mu_H^0, \quad (6)$$

where $g_{C_nH_m}$ — excess partial energy for formation of a molecule; μ_C^0 and μ_H^0 — chemical potentials of pure carbon and hydrogen under standard conditions, which are the reference values. They serve as a reference level for the partial energy of Gibbs of a molecule, and this energy consists of the enthalpy and the thermal entropy connected by the following equation:

$$g_{C_nH_m} = H_{C_nH_m} - TS_{C_nH_m}, \quad (7)$$

where $H_{C_nH_m}$ — partial enthalpy; $S_{C_nH_m}$ — partial oscillatory (thermal) entropy of formation (disintegration) of a molecule.

We will present the further calculations for a fixed temperature. In this case the partial thermodynamic potential can be considered as a constant. The number of the laws for conservation of the number of places is equal to the number of the chemical components of the system, and for each of them it is possible to write down the law for conservation of the number of places:

$$\varphi_{nm} = N^{C_nH_m} - N_{C_nH_m} - N_{C_nH_m}^0 = 0, \quad (8)$$

where $N_{C_nH_m}^0$ — number of places in the gas phase which remain free.

As is known, the configuration entropy is defined by the thermodynamic probability of the system. The number of the methods, by means of which it is possible to place $N_{C_nH_m}$ particles in $N^{C_nH_m}$ nodes, is equal to the number of placements [9]:

$$A = \frac{N^{C_nH_m}!}{(N^{C_nH_m} - N_{C_nH_m})!}.$$

The thermodynamic states, in which only two molecules exchange their places, owing to the principle of identity do not differ, therefore, the number of independent methods of placement is so many times less, how many permutations can be made between the vacancies. That is, the number of the permutations decreases in $N_{C_nH_m}!$ number of times and is equal to the number of the combinations. Therefore, in this case

$$W = \frac{N^{C_nH_m}!}{(N^{C_nH_m} - N_{C_nH_m})! N_{C_nH_m}!}. \quad (9)$$

If in the system there are several types of molecules, then each of them is put in its place independently. Therefore, fi-

nally, the thermodynamic probability of all the system is equal to

$$W = \prod_{n,m} \frac{N^{C_nH_m}!}{(N^{C_nH_m} - N_{C_nH_m})! N_{C_nH_m}!}. \quad (10)$$

In order to calculate the equilibrium concentration of the molecules, we will use the following algorithm: we will make a functional of the equation for the free energy of Gibbs of the system; we will carry out a minimization of the free energy by the method of undetermined multipliers of Lagrange taking into account the conservation laws (5) and (8).

The functional for finding out of a conditional minimum has the following appearance:

$$\Phi = \sum_{n,m} g_{nm} N_{C_nH_m} - kT \ln W + \lambda_C \varphi_C + \lambda_H \varphi_H + \lambda_{nm} \varphi_{nm}, \quad (11)$$

where λ_{nm} , λ_C , λ_H — undetermined multipliers of Lagrange which arose from the conservation laws; λ_C — numbers of the carbon atoms; λ_H — numbers of the atoms of hydrogen. The number of the undetermined multipliers of Lagrange is equal to the number of the conservation laws.

After carrying out operations of search for the conditional extrema, according to the technique [1,9], we find expressions for the concentration of the reagents which resulted from the pyrolysis.

$$N_{C_nH_m} = \frac{N_{C_nH_m}^s}{(a_C^g)^n (a_H^g)^m} \exp\left(-\frac{g_{C_nH_m} - m\mu_H^0 - n\mu_C^0}{kT}\right), \quad (12)$$

where $g_{C_nH_m}$ — free energy of formation of compound C_nH_m ; a_C^g , a_H^g — activities of hydrogen and carbon in the gas phase.

Expression (12) shows that in the conditions of balance the number of the particles of hydrocarbons of various kinds can be calculated independently from each other. Their number is defined by the pressure of the saturating vapor and the partial potential of Gibbs. Both of these values are tabular, however, they should be specified during development of the modes of receiving of CNT.

We should point out that the concentration of vinylacetylene, which results from the pyrolysis, decreases in the presence of excess hydrogen and carbon, which agrees with the experimental results of the work [8]. These polymeric molecules can precipitate on the surface of the catalyst and slow down the growth of the nanotubes, therefore, their concentration should be reduced. This can be achieved by introduction of additional hydrogen into the reactor in the process of synthesis, which will reduce the concentration of vinylacetylene.

Thus, the results of the pyrolysis depend on the thermodynamic properties of a reagent, temperature and presence of hydrogen and carbon in the reactor. In case of increase of the total pressure in the system, or increase of the flow of the acetylene, the partial pressures of the reagents grow and the amount of free carbon grows, and so does the growth rate of the carbon nanotubes.

References

1. Bulyarskiy S. V., Saurov A. N. Doping of Carbon Nanotubes. Springer, International Publishing AG, 2017. DOI: 10.1007/978-3-319-55883-7.
2. Siegel D. J., Hamilton J. First-principles study of the solubility, diffusion, and clustering of C in Ni, *Phys. Rev. B.*, 2003, vol. 68 (9), p. 094105.
3. Medlin J. W., Allendorf M. D. Theoretical study of the adsorption of acetylene on the (111) surfaces of Pd, Pt, Ni, and Rh, *J. Phys. Chem. B.*, 2003, vol. 107 (1), pp. 217–23.
4. Hofmann S., Csányi G., Ferrari A. C., Payne M. C., Robertson J. Surface diffusion: the low activation energy path for nanotube growth, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, vol. 95 (3), p. 36101.
5. Norinaga K., Janardhanan V. M., Deutschmann O. Ethylene, Acetylene, and Propylene at 1073–1373 K with a Plug-Flow Reactor Model, *International Journal of Chemical Kinetics*, 2007, pp. 199–208.

6. Sugiyama M., Iwata H. Evaluation of Acetylene Vacuum Carburizing, *50th Japanese Heat Treat Conference*, May 2000, pp. 567–569.
7. Khan R. U., Bajohr S., Graf F., Reimert R. Modeling of acetylene pyrolysis under vacuum carburizing conditions of steel in a tubular flow reactor, *10th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (ECSOC-10)*, 1–30 November, 2006, pp. 1090–1094.
8. Khan R. U., Bajohr S., Graf F., Reimert R. Modeling of Acetylene Pyrolysis under Steel Vacuum Carburizing Conditions in a Tubular Flow Reactor, 2007, *Molecules*, no. 12, pp. 290–296.
9. Bulyarskiy S. V., Oleinikov V. P. Thermodynamics of defect interaction in compound semiconductors, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1988, vol. 146, pp. 439–453.
10. Bulyarskiy S. V., Basaev A. S. Thermodynamics and Kinetics of Adsorption of Atoms and Molecules by Carbon Nanotubes, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2009, vol. 108, no. 4, pp. 688–698.

УДК 620.3

DOI: 10.17587/nmst.21.457-464

Ю. В. Ануфриев^{1,2}, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., anufriev.u@inme-gas.ru,
Е. В. Зенова^{1,2}, д-р техн. наук, нач. отдела, М. С. Молоденский¹, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр.,
Д. А. Коива¹, мл. науч. сотр.,

¹ Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук, Москва

² Национальный исследовательский университет "МЭИ", Москва

ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАЗМОННЫХ ЭФФЕКТОВ В УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ КРЕМНИЕВЫХ СОЛНЕЧНЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ

Поступила в редакцию 25.04.2019

Описаны исследования механизма транспорта носителей заряда в углеродных нанотрубках (УНТ), полученных методом осаждения из газовой фазы. Показано, что в основном преобладает прыжковый механизм проводимости, в то же время анализ энергии активации указывает на металлические свойства УНТ.

Исследована спектральная характеристика поглощения и фотолюминесценции для массивов УНТ с различными временами и температурой синтеза. Показано, что оптимальной температурой синтеза УНТ для исследования плазмонных эффектов является 750 °С. Люминесценция возбуждалась коротковолновым лазером, переизлучение наблюдалось в видимом желтом свете.

В результате данной работы были получены тестовые солнечные элементы с покрытием из массива УНТ и эффективностью 50 % в коротковолновом диапазоне видимого спектра. При этом исходная характеристика эффективности в длинноволновом диапазоне снизилась незначительно.

Ключевые слова: солнечные элементы, углеродные нанотрубки, фотолюминесценция, плазмонные эффекты

Введение

Хорошо известно, что углеродные наноструктурированные материалы могут проявлять различные эффекты в зависимости от геометрических и морфологических особенностей. Например, углеродные нанотрубки (УНТ) могут быть как полупроводниковыми, так и металлическими. Их электрофизические свойства определяет ряд физических особенностей, таких как хиральность, дефектность, длина и толщина, а также число стенок [1, 2].

Массивы УНТ представляют собой материал с коэффициентом оптического поглощения в види-

мом диапазоне длин волн, близким к единице. Есть все основания полагать, что УНТ, подобно металлическим наночастицам, сами способны усиливать сигнал падающего излучения [3]. Эта возможность была продемонстрирована в эксперименте [4]. В этом эксперименте УНТ выращивали на кремниевой подложке методом химического осаждения паров (CVD).

В данной работе рассматриваются результаты экспериментальных исследований фотолюминесценции массивов УНТ и их интеграция в поликремневые солнечные батареи.

1. Механизм транспорта носителей и предпосылки для плазмонного резонанса

Поверхностный плазмонный резонанс наблюдается, как правило, на наночастицах металлов, нанесенных на поверхность изолятора, где важную роль играют как материал наночастицы, так и материал диэлектрика.

Рассматривая УНТ в качестве плазмонного резонатора, в первую очередь необходимо выяснить причины данного эффекта и научиться управлять его характеристиками.

Механизм транспорта носителей заряда в УНТ является предметом интенсивных дискуссий [5]. В этой связи следует отметить, что проблема транспорта носителей заряда в таких низкоразмерных системах, как нанотрубки, является в настоящее время недостаточно изученной. В трехмерных проводящих структурах, как и в кристаллических и аморфных полупроводниках, наблюдаются три режима транспорта носителей заряда (в зависимости от степени разупорядоченности): металлический, критический и диэлектрический. В диэлектриках проводимость осуществляется посредством тунне-

лирования носителей заряда между локализованными состояниями в запрещенной зоне. В ряде случаев проводимость описывается экспоненциальной температурной зависимостью, характерной для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка.

Результаты экспериментальных исследований. Для проведения экспериментальных исследований в широком диапазоне температур был изготовлен ряд образцов и подготовлена специализированная система измерений, позволяющая фиксировать большинство эффектов, характерных для полупроводниковых материалов.

Специализированные образцы (рис. 1, а) помещали в измерительную ячейку (рис. 1, б), которая позволяет проводить электрические измерения под воздействием сильных электрических и магнитных полей в широком диапазоне температур.

Нелинейность на вольт-амперной характеристике, полученная в результате четырехконтактного измерения, говорит о том, что контактные явления в данном случае можно исключить. Следовательно, нелинейность связана в основном со свойствами самой УНТ.

На рис. 2 (см. вторую сторону обложки) приведены вольт-амперные характеристики одинарной УНТ. На характеристиках явно просматривается нелинейность, которая может быть связана с разогревом УНТ протекающим током, а также с эффектами сильных полей. Однако сопротивление УНТ при увеличении тока и напряжения падает, что более характерно для полупроводникового диода.

В результате наших экспериментов было подтверждено, что вольт-амперные характеристики (ВАХ) одиночных УНТ имеют нелинейный характер, при этом нелинейность ВАХ возрастает при понижении температуры от 300 до 1,8 К.

На рис. 3, а приведена зависимость сопротивления УНТ от температуры. Характер зависимости в большей степени указывает на полупроводниковый тип проводимости.

На рис. 3, б приведен график зависимости логарифма проводимости от обратной температуры. На графике видно два прямолинейных участка, что соответствует экспоненциальной

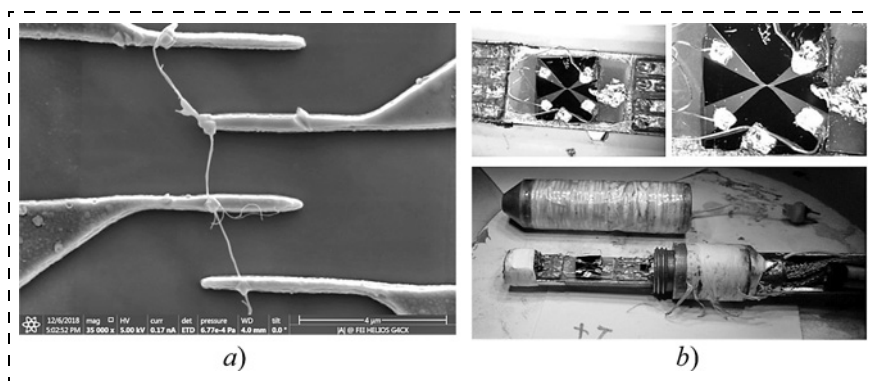


Рис. 1. Образец для измерения характеристик УНТ (а) и держатель образца (б)
Fig. 1. Sample for measuring the characteristics of CNT (a) and sample holder (b)

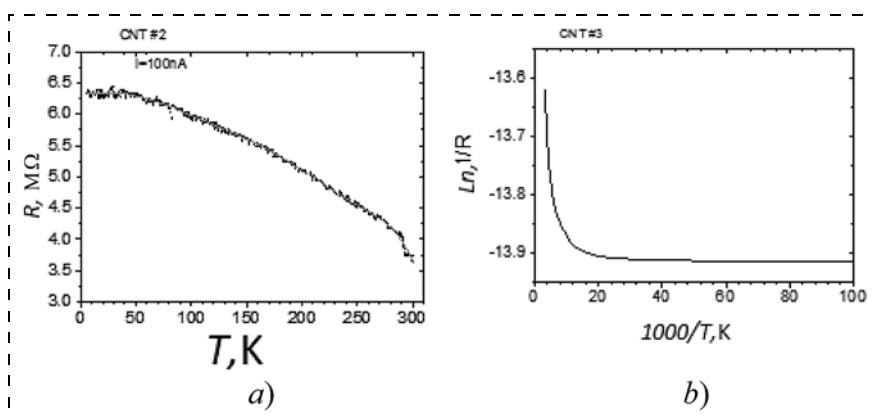


Рис. 3. Зависимость сопротивления структуры с УНТ от температуры (а), логарифм проводимости от обратной температуры (б)
Fig. 3. Dependence of the resistance of the structure with CNT on temperature (a), the logarithm of conductivity on the inverse temperature (b)

зависимости проводимости для разных интервалов температур. Определено, что зависимость $\sigma(T)$ для исследуемых нанотрубок является экспоненциальной и при относительно высоких температурах следует закону $\ln\sigma(T) \sim T^{-0,25}$, тогда как при низких температурах наблюдался переход к закону $\ln\sigma(T) \sim T^{-0,5}$. Такое поведение соответствует модели 3D-транспорта и свидетельствует о переходе от Моттовской прыжковой проводимости к проводимости с переменной длиной прыжка Эфроса—Шкловского при наличии кулоновской щели в спектре плотности состояний вследствие электрон-электронного взаимодействия [6]. Эти результаты означают, что характер транспорта в таких низкоразмерных системах, как нанотрубки, аналогичен транспорту в 3D-системах, что позволяет предположить высокую степень разупорядоченности, дефектности (аморфности) исследованных образцов. Малая энергия активации также свидетельствует о прыжковом механизме проводимости.

Данные, полученные при исследовании электрофизических характеристик УНТ, хорошо согласуются с результатами анализа морфологии УНТ с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

Изображения (рис. 4—6) получены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения.

Из рис. 4 видно, что при низкой температуре синтеза получаются "бамбукообразные" многостенные УНТ с большим количеством аморфного углерода на поверхности. Канал УНТ имеет множество перекрытий и дефектов оболочки.

На рис. 5 приведено изображение УНТ, полученное при оптимальной температуре синтеза. В данном случае толщина стенок достаточно однородна, однако, как видно из рисунка, канал УНТ также имеет перекрытия.

На рис. 6 приведен типичный вид углеродных нанотрубок, получаемых при высоких температурах. Структура состоит из чешуек, при этом канал полностью отсутствует.

Минимальное количество дефектов типа "бамбук" наблюдалось при температуре 650...750 °С. При температуре 750 °С средняя длина УНТ составляла 21 мкм. При температуре 700 и 800 °С толщина слоя УНТ оказалась в несколько раз меньше, поэтому температура 750 °С была выбрана в качестве оптимальной для процесса синтеза и дальнейшего исследования плазменных эффектов.

Таким образом, было показано, что структура УНТ, полученная методом осаждения из газовой фазы, имеет многостенную конфигурацию с периодическим перекрытием центрального канала. Это, в свою очередь, приводит к образованию изо-

лированных проводящих островков и вносит значительный вклад в проводимость. Такая структура может быть применима для создания плазменных резонаторов.

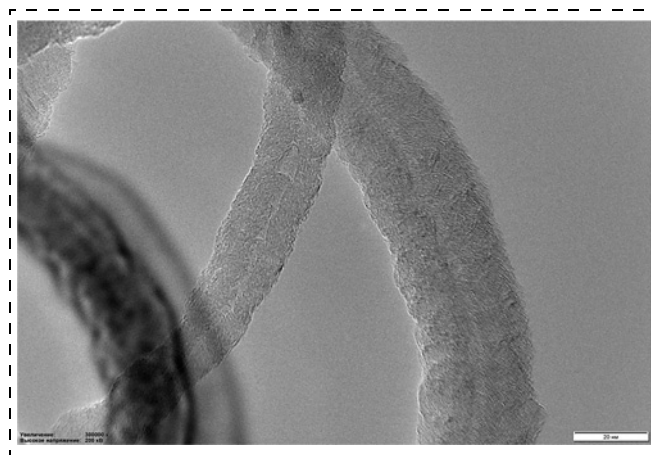


Рис. 4. ПЭМ-изображение УНТ, синтез при температуре 550 °С
Fig. 4. TEM image of CNT, synthesis at temperature of 550 °C

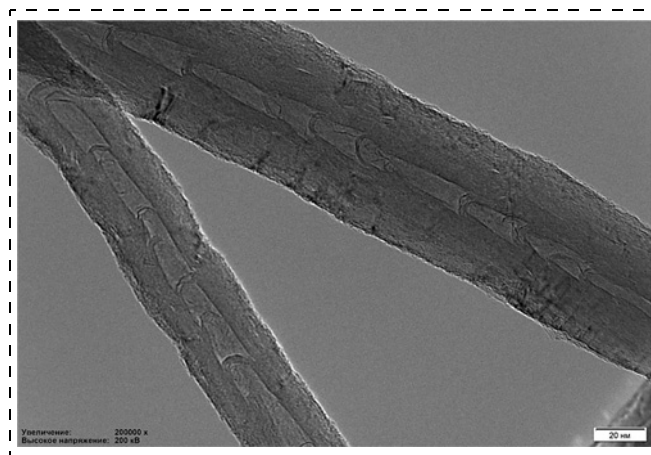


Рис. 5. ПЭМ-изображение УНТ, синтез при температуре 750 °С
Fig. 5. TEM image of CNT, synthesis at temperature of 750 °C

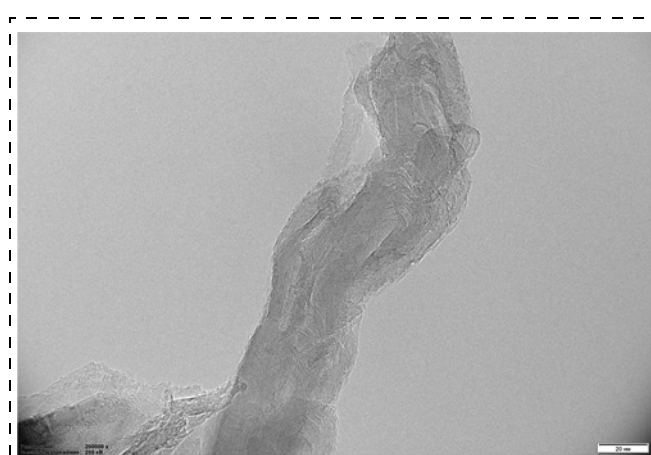


Рис. 6. ПЭМ-изображение УНТ, синтез при температуре 950 °С
Fig. 6. TEM image of CNT, synthesis at temperature of 950 °C

2. Интеграция массивов УНТ в структуру полупроводниковых солнечных элементов

Для исследования оптических свойств УНТ были проведены измерения спектров поглощения и люминесценции вертикально ориентированных массивов.

При возбуждении лазером с длиной волны 365 и 382 нм наблюдается люминесценция, представленная на рис. 7, однако интенсивность полосы возбуждения во много раз превышает интенсивность люминесценции, это в первую очередь связано с высокой поглощающей способностью УНТ, а также с геометрией измерительной установки. Было определено, что спектральное положение максимумов и интенсивности полос фотолюминесценции практически не изменяется при изменении длин волн возбуждающего ультрафиолетового диапазона излучения. На экспериментальной спектральной характеристике (рис. 7) обозначены максимумы интенсивности полос люминесценции. Видно, что переизлучение происходит в видимом диапазоне, близком к желтому цвету.

Следует отметить, что вопреки ожиданиям [7] при облучении УНТ лазером с длиной волны 590 нм (зеленый) фотолюминесценция вплоть до $\lambda = 1080$ нм в явном виде не наблюдается.

На рис. 8 приведены спектральные зависимости поглощения вертикально ориентированных массивов УНТ. В качестве критерия высоты массива было выбрано время синтеза УНТ, которое, как показали проводимые нами исследования, линейно зависит от длительности проведения процесса.

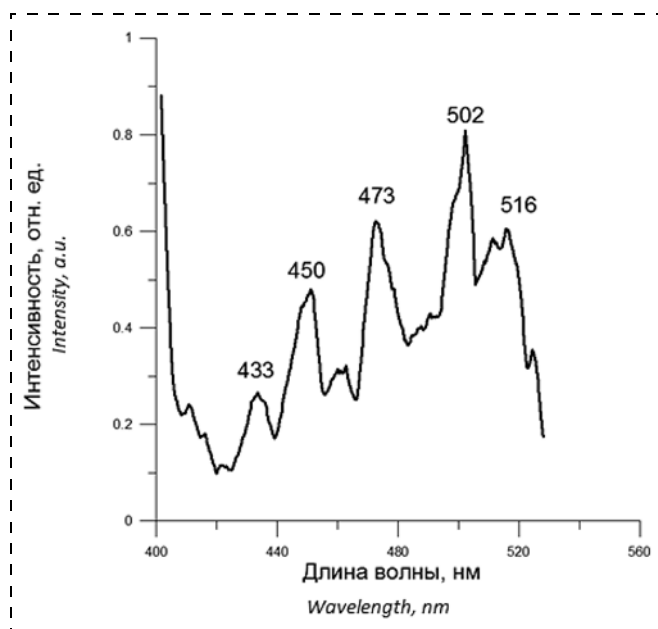


Рис. 7. Спектр фотолюминесценции УНТ при возбуждении лазером с длиной волны 365 нм

Fig. 7. Photoluminescence spectrum of CNTs when excited by a laser with a wavelength of 365 nm

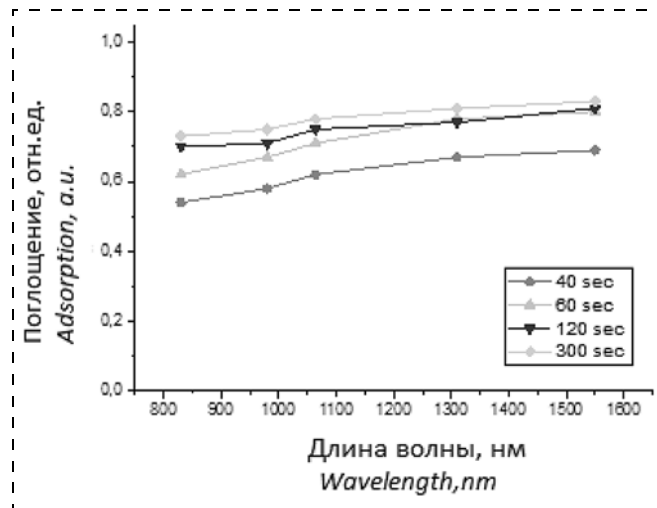


Рис. 8. Спектр поглощения вертикальных массивов низкотемпературных УНТ с разным временем синтеза

Fig. 8. Absorption spectrum of vertical arrays of low-temperature CNTs with different synthesis times

На рис. 8 показан спектр поглощения массива УНТ с разной средней длиной массива. В данном случае длина массива определялась временем синтеза. В результате исследований было определено оптимальное время синтеза (длина массива УНТ), при которой поглощение света в видимом диапазоне длин волн происходит не полностью. Это необходимо для отслеживания влияния УНТ на характеристики полупроводниковых солнечных элементов.

Для реализации интеграции УНТ в структуру кремниевой солнечной батареи была выбрана конструкция, представленная на рис. 9, а.

На рис. 9, б приведено изображение поверхности солнечного элемента после синтеза УНТ. Видно, что массив имеет сплошное заполнение, однако длина УНТ в массиве обеспечивает необходимое светопропускание для характеристики параметров солнечной батареи.

Образцы солнечных элементов с УНТ на поверхности имели ярко выраженную особенность при малых длинах волн, значительно отличающуюся от элемента без УНТ. С учетом источника излучения с очень маленьким числом фотонов в УФ области мы должны ожидать значение, близкое к нулю, даже в условиях низкой поверхностной рекомбинации. А при условии отсутствия на образцах какого-либо пассивирующего покрытия и энкапсулянта поверхностная рекомбинация должна "съесть" любую генерацию на поверхности (по закону Бугера, чем выше энергия кванта — тем ближе к поверхности происходит поглощение фотона и генерация электронно-дырочной пары). Нормирование спектральных характеристик фототока к числу падающих фотонов позволило определить спектральную эффективность солнечного элемен-

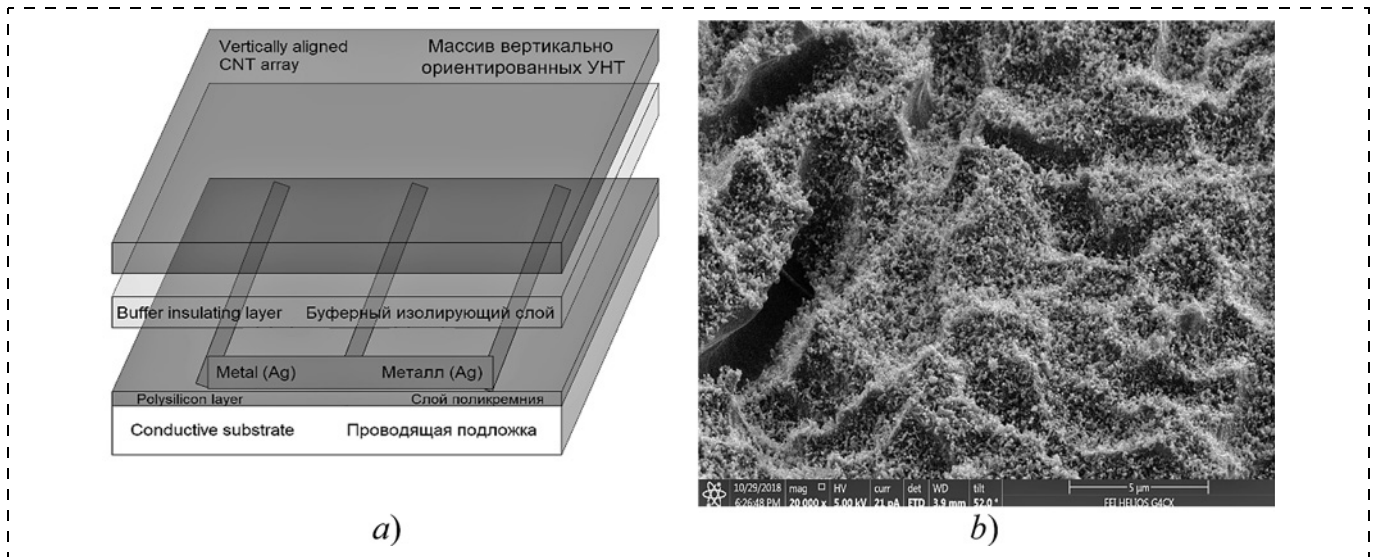


Рис. 9. Структура солнечной батареи с интегрированным массивом УНТ (а) и изображение поверхности солнечного элемента с УНТ (b)
Fig. 9. Structure of a solar battery with an integrated array of CNTs (a) and image of the surface of a solar cell with CNTs (b)

та с покрытием из УНТ (рис. 10, см. вторую сторону обложки).

На рис. 11 (см. вторую сторону обложки) приведены спектральные характеристики образца с УНТ с нормированием по числу падающих фотонов.

В исходной солнечной батарее эффективность в коротковолновом оптическом диапазоне ограничена поверхностной рекомбинацией. Из рис. 11 видно, что внедрение углеродных нанотрубок на поверхность солнечной батареи привело к значительному увеличению эффективности работы преобразователя в ультрафиолетовом диапазоне длин волн. При этом остается непонятным тот факт, что в "аномальном" диапазоне спектр не зависит от длины волны падающего излучения. Также не ясно, почему интенсивность (эффективность) солнечной батареи с барьерным слоем диоксида титана и солнечной батареи с массивом из УНТ практически одинаковы.

Заключение

Наиболее надежными и экономически выгодными на сегодняшний день являются солнечные преобразователи энергии на основе кремния. Недостатком монокристаллических солнечных элементов является их низкая эффективность по преобразованию солнечного спектра, ограниченная, с одной стороны, высокой поверхностной рекомбинацией в коротковолновой области излучения (ультрафиолет), а с другой стороны, шириной запрещенной зоны в области инфракрасного диапазона. Применение технологии поликристаллического кремния увеличивает эффективность СЭ за счет увеличения рабочей поверхности, однако приводит к увеличению числа дефектов. Поликремни-

евые, широкозонные и многокаскадные СЭ повышают эффективность и одновременно увеличивают стоимость изделия, понижают надежность, ухудшают эксплуатационные характеристики. В данной работе рассматривалась возможность создания солнечного элемента на базе кремниевого преобразователя с высокой спектральной эффективностью благодаря двойному преобразованию солнечного излучения.

В качестве источника переизлучения был выбран массив вертикально ориентированных углеродных нанотрубок. Коэффициент поглощения в таком массиве может достигать 100 % видимого спектра. Изначально предполагалось, что поглощение в УНТ будет происходить в широком диапазоне длин волн, а переизлучение только в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне, что по спектральной характеристике обеспечит высокую эффективность функционирования кремниевых солнечных батарей. Однако, как показали исследования, переизлучение в ИК наблюдается в основном в одностенных УНТ с малым количеством дефектов. Тем не менее, как показали эксперименты, применение низкотемпературных многостенных УНТ с высоким содержанием структурных дефектов может эффективно работать в ультрафиолетовом диапазоне.

В рамках данной работы были изготовлены тестовые образцы на основе поликремниевых солнечных элементов и исследованы их характеристики. В качестве барьерного слоя, разделяющего массив УНТ и поверхность СЭ, применялся диоксид титана. Влияние наличия барьерного слоя, а также технологических процессов синтеза УНТ на параметры и характеристики солнечных элементов отслеживали на каждом этапе. В результате были по-

лучены тестовые солнечные элементы с покрытием из массива УНТ и эффективностью 50 % в коротковолновом диапазоне видимого спектра.

Дальнейшее развитие данного направления даст возможность создавать смешанные массивы УНТ, позволяющие осуществлять эффективное преобразование как в ультрафиолетовом, так и в инфракрасном диапазонах. Кроме того, покрытие из УНТ будет одновременно обеспечивать защиту преобразователя от разрушающего воздействия солнечного излучения.

Список литературы

1. **Menon Reghu, Yoon C. O., Moses D., Heeger A. J.** Handbook of conducting polymers. Eds T. A. Skotheim, R. I. Elsenbaumer, J. R. Reynolds. N. Y.: Marcel Dekker, 1997.

2. **Kohlman R. S., Joo J., Epstein A. J.** In: Physical properties of polymers handbook / Ed. J. Mark. American Institute of Physics Press, Woodbury, CT. 1996. Ch. 34. 453 p.

3. **Avouris P., Freitag M., Perebeinos V.** Carbon-nanotube photonics and optoelectronics // Nature Photonics. 2008. Vol. 2, is. 6. P. 341–350.

4. **Елецкий А. В.** Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // Успехи физ. наук. 2002. № 172. С. 401.

5. **Алешин А. Н.** Квазиодномерный транспорт в проводящих полимерных нанопроводах // Физика твердого тела. 2007. Т. 49, вып. 11. С. 1921–1940.

6. **Mott N. F., Davis E. A.** Electronic processes in non-crystalline materials. Oxford: Clarendon Press, 1979.

7. **Miyauchi Y., Iwamura M., Mouri S., Kawazoe T., Ohtsu M., Matsuda K.** Brightening of excitons in carbon nanotubes on dimensionality modification // Nature Photonics. 2013. DOI: 10.1038/NPHOTON.2013.179

Yu. V. Anufriev^{1,2}, Ph. D., Senior Researcher, anufriev.u@inme-ras.ru,

E. V. Zenova^{1,2}, D. Sc., Head of Department, **M. S. Molodensky**¹, Ph. D., Senior Scientist,

D. A. Koiva¹, Junior researcher

¹ Institute of Nanotechnology Microelectronics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 115487, Russian Federation

² National Research University "Moscow Power Engineering Institute", Moscow, Russian Federation, anufriev.u@inme-ras.ru

Corresponding author:

Anufriev Yuriy V., Ph. D., Senior Researcher, Institute of Nanotechnology Microelectronics of the RAS, Moscow, 115487, Russian Federation, anufriev.u@inme-ras.ru

Using Plasmon Effects in Carbon Nanotubes to Increase the Efficiency of Silicon Solar Energy Converters

Received on April 25, 2019

Accepted on May 17, 2019

Charge carriers transport process of carbon nanotubes (CNT), produced by chemical vapor deposition, is investigated in this work. It was demonstrated, that hopping conductivity is dominating, but at the same time the analysis of the activation energy indicates that the properties of CNT are mainly metallic.

Spectral characteristics of absorption and photoluminescence of CNT, grown during different durations and at different temperatures, were investigated. It was revealed, that optimal temperature of CNT synthesis for plasmon effect investigation is 750 °C. Luminescence was excited by short-wavelength laser, reemission was observed in visible yellow light.

Examples of solar cells, coated with CNT and having 50 % efficiency in short-wavelength region of visible light, were obtained during this work. At the same time, efficiency in long-wavelength region is decreased insignificantly.

Keywords: solar cells, carbon nanotubes, photoluminescence, plasmon effects

For citation:

Anufriev Yu. V., Zenova E. V., Molodensky M. S., Koiva D. A. Using Plasmon Effects in Carbon Nanotubes to Increase the Efficiency of Silicon Solar Energy Converters, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2019, vol. 21, no. 8, pp. 457–464.

DOI: 10.17587/nmst.21.457-464

Introduction

It is well known that carbon nanostructured materials can exhibit various effects depending on the geometric and morphological features. For example, carbon nanotubes (CNTs) can be both semiconductor and metal. Their electrophysical properties determine a number of physical features, such as chirality, defects, length and thickness, as well as the number of walls [1, 2].

CNT arrays are the material with an optical absorption coefficient in the visible wavelength range close to unity. There is every reason to believe that CNTs, like metallic nanoparticles, are themselves capable of amplifying the incident radiation signal [3]. This possibility was demonstrated in experiment [4]. In this experiment, CNTs were grown on a silicon substrate by the method of chemical vapor deposition (CVD).

This paper discusses the results of experimental studies of the photoluminescence of CNT arrays and their integration into polysilicon solar cells.

1. The mechanism of carriers transport and the prerequisites for plasmon resonance

Surface plasmon resonance is usually observed on metal nanoparticles deposited on the surface of an insulator, where both the nanoparticle material and the dielectric material play an important role.

Considering CNTs as a plasmon resonator, it is first necessary to find out the reasons for this effect and learn how to control its characteristics.

The mechanism of charge carrier transport in CNTs is the subject of intense discussion [5]. In this regard, it should be noted that the problem of transport of charge carriers in such low-dimensional systems as nanotubes is currently even less studied. In three-dimensional conducting structures, as in crystalline and amorphous semiconductors, there are three modes of transport of charge carriers (depending on the degree of disorder): metallic, critical, and dielectric. In dielectrics, conductivity is carried out by tunneling charge carriers between localized states in the band gap. In some cases, the conductivity is described by the exponential temperature dependence characteristic of variable-length hopping conductivity.

Results of experiments. To carry out experimental studies in a wide range of temperatures, a number of samples were made and a specialized measurement system was prepared, allowing to record most of the effects characteristic of semiconductor materials.

Specialized samples (fig. 1, *a*) were placed into a measuring cell (fig. 1, *b*), which allows electrical measurements to be carried out under the influence of strong electric and magnetic fields in a wide temperature range.

The nonlinearity on the current-voltage characteristic, obtained as a result of four-contact measurement, indicates that contact phenomena in this case can be excluded. Consequently, nonlinearity is mainly associated with the properties of the CNT itself.

Fig. 2 (see the 2-nd side of cover) shows the current-voltage characteristics of a single CNT. Nonlinearity is clearly visible on the characteristics, which can be associated with heating of CNT by electric current flow, as well as with strong fields. However, the resistance of the CNT decreases with increasing current and voltage, which is more characteristic of a semiconductor diode.

As a result of our experiments, it was confirmed that the current-voltage characteristics (CVC) of single CNTs are non-linear, while the non-linearity of the CVC increases with decreasing temperature from 300 to 1.8 K.

Fig. 3, *a* shows the dependence of the resistance of CNT on temperature. The nature of the dependence is more indicative of the semiconductor type of conductivity.

Fig. 3, *b* shows a plot of the conductivity (log scale) versus the inverse temperature. This graph shows two straight sections, which corresponds to the exponential dependence of conductivity for different temperature ranges. It is definitely that the dependence $\sigma(T)$ for the researched nanotubes is exponential and at relatively high temperatures follows to the

law $\ln\sigma(T) \sim T^{-0.25}$, whereas at low temperatures a transition to the law $\ln\sigma(T) \sim T^{-0.25}$ was observed. Such behavior corresponds to the 3D transport model and indicates a transition from the Mott hopping conductivity to the Efros-Shklovsky variable-length hopping conduction in the presence of a Coulomb gap in the spectrum of the density of states due to electron-electron interaction [6]. These results mean that the character of transport in such low-dimensional systems as nanotubes is similar to that in 3D systems, which suggests a high degree of disorder and deformability (amorphism) of the samples studied. The low activation energy also indicates a hopping mechanism of conductivity.

The data obtained in the study of the electrophysical characteristics of CNTs are in good agreement with the results of the analysis of the morphology of CNT using transmission electron microscopy.

Images (figs. 4–6) were obtained by high resolution transmission electron microscopy (TEM).

From fig. 4, it can be seen that at low synthesis temperatures, "bamboo-like" multi-walled CNTs with a large amount of amorphous carbon on the surface are obtained. The CNT channel has many overlaps and shell defects.

Fig. 5 shows the image of CNT obtained at the optimal synthesis temperature. In this case, the wall thickness is fairly uniform, however, as can be seen from the figure, the CNT channel also has overlaps.

Fig. 6 shows a typical form of carbon "nanotubes" obtained at high temperatures. The structure consists of scales, while the channel is completely absent.

The minimum number of "bamboo" defects was observed at temperature of 650...750 °C, while at a temperature of 750 °C the average length of a CNT was 21 μm. At a temperature of 700 and 800 °C, the thickness of the CNT layer turned out to be several times smaller; therefore, the temperature of 750 °C was selected as optimal for the synthesis process and further investigation of plasmon effects.

Thus, it was shown that the CNT structure obtained by the method of deposition from the gas phase has a multiwall configuration with periodic overlapping of the central channel. This in turn leads to the formation of insulated conducting islands and contributes significantly to conductivity. Such a structure can be applied to create plasmon resonators.

2. Integration of CNT arrays into the structure of semiconductor solar cells

To study the optical properties of CNTs, the absorption and luminescence spectra of vertically oriented arrays were measured.

When excited by a laser with a wavelength of 365 and 382 nm, luminescence is observed, which is shown in fig. 7, however, the intensity of the excitation band is many times higher than the luminescence intensity, this is primarily due to the high absorption capacity of the CNT, as well as to the geometry of the measuring setup. It was determined that the spectral position of the maxima and intensity of the photoluminescence bands does not practically change with a change in the wavelengths of the exciting ultraviolet radiation range. On the experimental spectral characteristic (fig. 7), the maxima of the luminescence band intensity are indicated. It is seen

that the re-radiation occurs in the visible range, close to the yellow color.

It should be noted that, contrary to expectations [7], when CNT is irradiated by a laser with a wavelength of 590 nm (green), photoluminescence up to $\lambda = 1080$ nm is not observed explicitly.

Fig. 8 shows the spectral dependence of the absorption of vertically oriented arrays of CNTs. As a criterion for the height of the array, we chose the time of the synthesis of CNT, which, as shown by our research, linearly depends on the duration of the process.

Fig. 8 shows the absorption spectrum of an array of CNTs with different average lengths of the array. In this case, the length of the array was determined by the synthesis time. As a result of the research, there was definitely an optimal synthesis time (the length of the CNT array), in which the absorption of light in the visible wavelength range does not occur completely. This is necessary to track the effect of CNT on the characteristics of semiconductor solar cells.

To implement the integration of CNTs into the structure of a silicon solar cell, the design presented in fig. 9, *a* was chosen.

Fig. 9, *b* shows an image of the surface of a solar cell after the synthesis of CNTs. It can be seen that the array has a solid filling. However, the length of the CNT in the array provides the necessary light transmission for characterizing the solar cell parameters.

Samples of solar cells with CNT on the surface had a pronounced feature at small wavelengths, significantly different from the element without CNT. Taking into account the radiation source with a very small number of photons in the UV region, we should expect a value close to zero, even under conditions of low surface recombination. And provided there is no passivating coating and encapsulant on the samples, surface recombination should "eat" any generation on the surface (according to the Bouguer law, the higher the quantum energy — the closer to the surface the photon is absorbed and the electron-hole pair is generated). Rationing of the spectral characteristics of the photocurrent to the number of incident photons allowed us to determine the spectral efficiency of a solar cell coated with CNT (fig. 10, see the 2-nd side of cover).

Fig. 11 (see the 2-nd side of cover) shows the spectral characteristics of a sample with a CNT with rationing by the number of incident photons.

In the original solar battery, the efficiency in the short-wave optical range is limited by surface recombination. From fig. 11 it is seen that the introduction of carbon nanotubes on the surface of the solar battery has led to a significant increase in the efficiency of the converter in the ultraviolet wavelength range. At the same time, the fact that in the "anomalous" range the spectrum does not depend on the wavelength of the incident radiation remains unclear. It is also not clear why the intensity (efficiency) of a solar cell with a barrier layer of titanium dioxide and a solar cell with an array of CNTs is almost the same.

Conclusion

The most reliable and cost-effective today are silicon-based solar energy converters. The disadvantage of monoc-

rySTALLINE solar cells is their low efficiency of solar spectrum conversion, limited on the one hand with high surface recombination in the short-wave radiation region (ultraviolet), and on the other hand the bandgap width in the infrared range. The use of polycrystalline silicon technology increases the efficiency of solar cells by increasing the working surface, but leads to an increase in the number of defects. Polysilicon, wide-gap and multi-stage SCs increase efficiency and at the same time increase the cost of the product, reduce reliability, degrade performance. This paper considered the possibility of creating a solar cell based on a silicon transducer with high spectral efficiency due to double conversion of solar radiation.

An array of vertically oriented carbon nanotubes was chosen as the source of re-radiation. The absorption coefficient in such an array can reach 100 % of the visible spectrum. Initially it was assumed that absorption in CNTs would occur in a wide range of wavelengths, and reemission only in the near infrared (IR) range, which by spectral characteristics would ensure high efficiency of the operation of silicon solar cells. However, studies have shown that re-radiation in IR is mainly observed in single-walled CNTs with a small number of defects. Nevertheless, as experiments have shown, the use of low-temperature multi-walled CNTs with a high content of structural defects can work effectively in the ultraviolet range.

As part of this work, test samples were made on the basis of polysilicon solar cells and their characteristics were investigated. Titanium dioxide was used as a barrier layer separating the array of CNTs and the surface of the SC. The influence of the presence of the barrier layer, as well as the technological processes of the synthesis of CNT on the parameters and characteristics of solar cells was monitored at each stage. As a result, test solar cells with a coating of a CNT array and an efficiency of 50 % in the shortwave range of the visible spectrum were obtained.

Further development of this direction will give the opportunity to create mixed arrays of CNT, allowing for efficient conversion in both the ultraviolet and infrared ranges. In addition, a coating of carbon nanotubes will simultaneously protect the converter from the damaging effects of solar radiation.

References

1. **Menon R., Yoon C. O., Moses D., Heeger A. J.** Handbook of conducting polymers / Eds. T. A. Skotheim, R. I. Elsenbaumer, J. R. Reynolds. N. Y., Marcel Dekker. 1997.
2. **Kohlman R. S., Joo J., Epstein A. J.** Physical properties of polymers handbook / Ed. J. Mark. American Institute of Physics Press, Woodbury, CT, 1996, Ch. 34. 453 p.
3. **Avouris P., Freitag M., Perebeinos V.** Carbon-nanotube photonics and optoelectronics, *Nature Photonics*, 2008, vol. 2, is. 6, pp. 341—350.
4. **Eletsky A. V.** Carbon nanotubes and their emission properties, *Advances of physical sciences*, 2002, no. 172, p. 401.
5. **Aleshin A. N.** Quasi-one-dimensional transport in conducting polymer nanowires, *Solid State Physics*, 2007, vol. 49, is. 11, pp. 1921—1940.
6. **Mott N. F., Davis E. A.** Electronic processes in non-crystalline materials. Oxford, Clarendon Press, 1979.
7. **Miyauchi Y., Iwamura M., Mouri S., Kawazoe T., Ohtsu M., Matsuda K.** Brightening of excitons in carbon nanotubes on dimensionality modification, *Nature Photonics*, 2013. DOI: 10.1038/NPHOTON.2013.179.

В. С. Белов^{1,2}, мл. науч. сотр., belovvs@list.ru, **К. И. Литвинова**¹, инженер,
А. М. Тагаченков¹, ст. науч. сотр., **А. П. Сиротина**¹, мл. науч. сотр., **Е. П. Кириленко**¹, инженер;
М. С. Молоденский¹, канд. физ.-мат. наук, науч. сотр., **М. В. Шибалов**¹, мл. науч. сотр.,
Е. А. Першина^{1,3}, канд. физ.-мат. наук, науч. сотр., **Е. В. Зенова**^{1,4}, д-р техн. наук, нач. отдела

¹ Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук (ИНМЭ РАН), Москва

² Национальный исследовательский университет МИЭТ, Зеленоград, Москва

³ Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, МО

⁴ Научно-исследовательский университет Московский энергетический институт (НИУ МЭИ), Москва

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ РАБОТЫ ВЫХОДА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ ОЖЕ-ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОСЛЕ НАНЕСЕНИЯ ТОНКОГО СЛОЯ ОКСИДА ГАФНИЯ

Поступила в редакцию 25.04.2019

Авторами статьи была отработана методика, позволяющая определять работу выхода электронов с поверхности материалов методом Оже-электронной спектроскопии. Для реализации данной методики были проведены исследования влияния тонкого слоя оксида гафния, нанесенного на массив УНТ методом атомно-слоевого осаждения, на работу выхода электронов из УНТ. При этом были определены работы выхода электронов углеродных нанотрубок до осаждения и после осаждения оксида гафния толщиной 2 нм и слоя оксида гафния толщиной 40 нм.

Ключевые слова: Оже-электронная спектроскопия, атомно-слоевое осаждение, работа выхода, оксид гафния, углеродные нанотрубки, просвечивающая электронная микроскопия

Введение

Уникальные электрические и механические свойства УНТ делают их перспективным материалом для приборов и элементов вакуумной микро- и нанoeлектроники, принцип действия которых основан на использовании эмиссии электронов под действием электрического поля в вакууме.

Эффективность эмиссии электронов с УНТ обусловлена их высокой проводимостью и большим отношением длины к поперечным размерам, способствующим усилению электрического поля вблизи конца нанотрубки.

Однако применение УНТ в качестве компонента устройств с автоэлектронной эмиссией является нетривиальной задачей. Одно из перспективных направлений — это понижение работы выхода электронов с катодов на основе УНТ. Ключом к решению данной проблемы является изменение характеристик УНТ путем модификации их поверхности.

Одним из наиболее перспективных способов модификации поверхности УНТ с помощью наночастиц и нанопокровов является метод атомно-слоевого осаждения (АСО) металлоорганических соединений. Основные преимущества метода АСО — отсутствие необходимости высокого вакуума; низкие температуры осаждения; широкий выбор металлоорганических соединений-прекурсоров; возможность контроля параметров синтеза и, соответственно, толщины и качества покрытия.

В литературе встречаются данные, что осаждение оксида гафния на углеродные нанотрубки по-

нижает работу выхода и повышает стабильность тока электронной эмиссии [1—5].

В качестве материала покрытия для УНТ был выбран оксид гафния (IV) ввиду стабильного химического состава, высокой температуры плавления (3056 К), высокой диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 15...25$), низкого сродства к электрону ($E_A = 2$) и большой запрещенной зоны (6 эВ). Углеродные нанотрубки, покрытые оксидом гафния, обладают превосходными электрическими свойствами. Пассивация поверхности нанотрубок HfO_2 позволяет еще больше снизить прикладываемое напряжение для исследования эмиссионных свойств, обеспечивает высокий коэффициент усиления и исключительную стабильность тока [6—8]. Повышенная эффективность эмиссии объясняется уменьшением работы выхода и увеличением концентрации электронов в углеродной нанотрубке на уровне Ферми, ближайшему к минимуму зоны проводимости оксида гафния [9, 10]. Кроме того, повышенная стабильность тока объясняется способностью оксида гафния защищать углеродные нанотрубки от ионов и свободных радикалов, создаваемых в процессе эмиссии.

Экспериментальная часть

Для получения массива УНТ была подготовлена структура $Si-NbN-NiO_x$. Массив УНТ получился разряженным, диаметр трубок варьировался от 40 до 60 нм. На полученный массив УНТ был нанесен диэлектрический слой HfO_x методом атомно-слоевого осаждения.

Процесс осаждения HfO_x проходил при температуре столика 290°C и стенок камеры 130°C . Для обеспечения необходимого давления насыщенных паров температура прекурсора ТЕМАН составляла 70°C . Так как ТЕМАН представляет собой металлоорганическое жидкое и липкое вещество, во избежание налипания его на газовые трубки осуществлялся нагрев трубок подачи прекурсора. Температура емкости с водой составляла 20°C , трубку для подачи воды подогревали до 120°C . Пленка HfO_2 осаждалась при повторении реакционных серий двух предшественников: ТЕМАН $\text{Hf}[(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_3)]_4$ и воды. Длительность импульсов подачи металлоорганического прекурсора $\text{Hf}[(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_3)]_4$ и подачи воды составляли 1 и 0,020 с соответственно. Процесс осаждения состоял из нескольких этапов. Пластины загружали в процессную камеру и прогревали в ней 180 с для термостабилизации. После термостабилизации камеру откачивали и подавали импульс прекурсора ТЕМАН. Далее камеру реактора продували аргоном в течение 3 с для удаления продуктов реакции и непрореагировавшего прекурсора. После продувки камеру откачивали в течение 3 с. На следующем шаге в камере устанавливали необходимое давление для подачи импульса воды, после чего подавали импульс воды. Далее следовала продувка от остатков воды, и цикл повторялся необходимое число раз для достижения необходимой толщины. Число циклов составляло 15.

Анализ структуры осажденной пленки проводили на просвечивающем электронном микроскопе. Элементный анализ осуществляли методом Оже-электронной спектроскопии (ОЭС).

Методика определения работы выхода методом Оже-электронной спектроскопии

Авторы работ [11–13] предложили определять работу выхода различных материалов по энергии начала вторичной эмиссии электронов, определяемой по точке перегиба пика вторичной эмиссии. Электроны, преодолевшие потенциальный барьер для выхода в вакуум, имеют энергию от близкой к нулю до энергии первичного пучка, а вследствие контактной разности потенциалов происходит смещение энергетического спектра на значение $\Phi_s - \Phi_a$, где Φ_a — работа выхода анализатора, а Φ_s — работа выхода исследуемого образца. Для наблюдения явного начала вторичной эмиссии электронов на столик с образцом подается постоянный потенциал смещения, равный -5 В . В результате этого весь спектр сдвинут на величину $\Phi_s - \Phi_a + 5$. Так как работа выхода анализатора Φ_a является величиной постоянной для конкретного анализатора, то по смещению спектра можно судить о работе выхода образца.

Экспериментальные измерения работы выхода проводили на Оже-электронном спектрометре с минимальным диаметром электронного зонда 3 нм при 25 кВ, оснащенном полусферическим анализатором электронов и ионной пушкой. Энергия первичного электронного пучка составляла 10 кэВ, ток электронного пучка $4 \cdot 10^{-10} \dots 10^{-9}$ А, угол падения электронного пучка на образец составлял 35° от поверхности образца. Спектры вторичных электронов измеряли в диапазоне энергий от 0 до 25 эВ в режиме работы анализатора с постоянным потенциалом (отношение $\Delta E/E$ между энергией прохождения в спектрометре и кинетической энергией измеряемых электронов является постоянным и равно 0,6), шаг по энергиям равен 0,1 эВ, время анализа на энергетический шаг составляет 10 мс. При проведении анализа детектор вторичных электронов и вакуумметр в камере анализа были отключены, с объективной магнитной линзы снята остаточная намагниченность для исключения влияния на поток вторичных электронов. Работу вы-

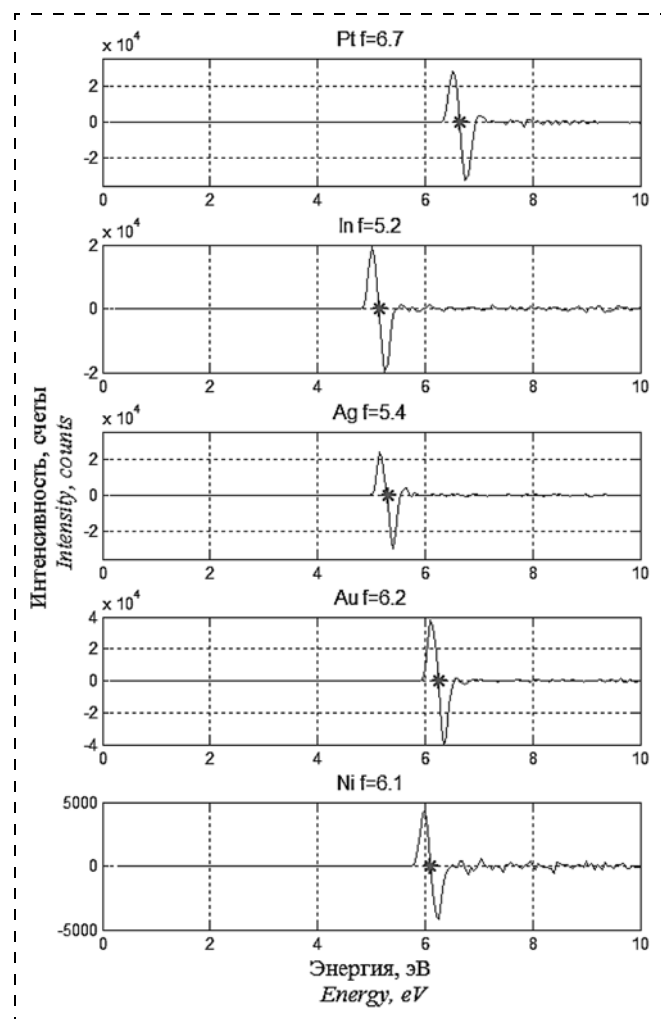


Рис. 1. Вторая производная энергетических спектров платины, индия, серебра, золота и никеля
 Fig. 1. The second derivative of the energy spectra of platinum, indium, silver, gold and nickel

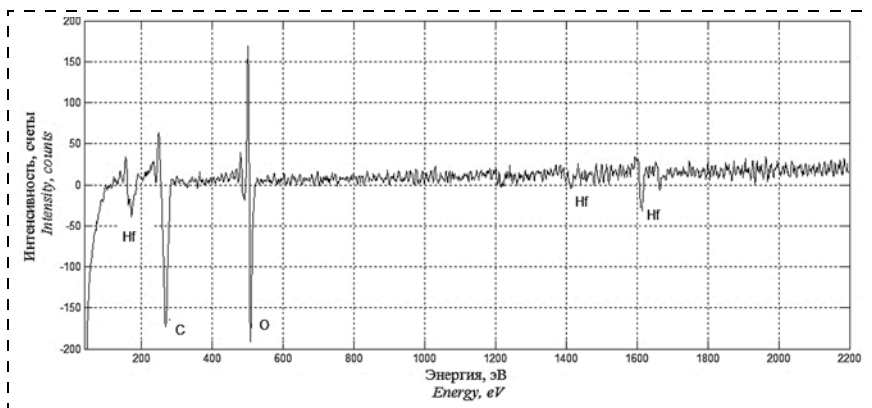


Рис. 2. Обзорный ОЭС-спектр в дифференциальной форме поверхности образца
Fig. 2. Wide AES-spectrum in the differential form of the sample's surface

хода электронов определяли из энергетического положения, в котором вторая производная энергетического спектра равна нулю (точка перегиба спектра). Поверхность всех исследуемых образцов перед анализом работы выхода электронов была подвержена непродолжительному (15...30 с) травлению ионами аргона с энергией 1000 эВ для удаления поверхностных углеродных загрязнений и естественного окисла. Для калибровки энергетической шкалы были выбраны следующие материалы: серебро, золото, индий, платина, никель — так как эти материалы имеют различные работы выхода.

На рис. 1 показана вторая производная энергетических спектров серебра, золота, индия, платины и никеля. Значения работ выхода и экспериментальные значения начала вторичной эмиссии исследуемых материалов представлены в табл. 1.

По экспериментальным данным определено, что работа выхода анализатора равна примерно $3,9 \pm 0,1$ эВ.

Результаты и обсуждения

На поверхности массива УНТ обнаружены только атомы углерода, кислорода и гафния. На рис. 2 представлен обзорный ОЭС-спектр.

Определить, является ли слой сплошным или островковым, не представляется возможным ввиду малой толщины слоя и сложной морфологии УНТ.

Изменения структурных характеристик нанотрубок в результате напыления слоя HfO_x на массив УНТ исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Микрофотографии отдельных трубок до и после процесса напыления представлены на рис. 3.

Согласно рис. 3, а, исходные нанотрубки многостенные с сильно дефектной структурой. Диаметр трубок неодинаков по всей длине. По краям трубок хорошо видны многочисленные обрывы стенок. Канал трубки имеет непостоянное сечение, содержит дефекты типа "бамбук". Также в канале и стенках трубок присутствуют остатки метал-

ла катализатора, которым соответствует темный контраст на микрофотографии (рис. 3, а).

После напыления слоя HfO_x массив УНТ также исследовали методом ПЭМ. Микроструктура отдельных трубок после напыления представлена на рис. 3, б. Видно, что на поверхности трубок наблюдается пятнистый контраст. Однако ввиду малой толщины напыленного слоя и сложной морфологии исходных УНТ точно установить, каким образом HfO_x осаждается на нанотрубки (сплошным слоем или отдельными кластерами), не удалось. Так как в методе ПЭМ более темный контраст соответствует более плотным областям, то можно предположить, что темные пятна на поверхности трубок отвечают либо отдельным кластерам, содержащим Hf, либо большей толщине напыленной пленки в данных областях. В том случае, если напыление HfO_x происхо-

Таблица 1
Table 1

Табличные и экспериментально полученные значения работ выхода электронов
Tabular and experimentally obtained values of the work function of electrons

Элемент Element	Табличные значения работы выхода, эВ Table values of work output, eV	Экспериментальные значения начала вторичной эмиссии, эВ Experimental values of the onset of secondary emission, eV	Разница между табличными значениями и экспериментальными, эВ Difference between table values and experimental values, eV
Ag	4,26 [14]	$5,4 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$
Au	5,1 [14]	$6,2 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$
In	4,12 [14]	$5,2 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$
Pt	5,65 [14]	$6,7 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$
Ni	5,15 [14]	$6,1 \pm 0,1$	$1 \pm 0,1$

Таблица 2
Table 2

Табличные и экспериментально полученные значения работ выхода электронов
Tabular and experimentally obtained values of the work function of electrons

Элемент Element	Табличные значения работы выхода, эВ Table values of the work function, eV	Экспериментальные значения начала вторичной эмиссии, эВ Experimental values of the onset of secondary emission, eV	Экспериментальные значения работы выхода, эВ Experimental values of the work function, eV
CNT	4,6—5,6 [15, 18—20]	$5,8 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,1$
HfO_2	2,5—2,9 [16, 17]	3,9—4,3	2,8—3,2
CNT/ HfO_2	—	$5,4 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,1$

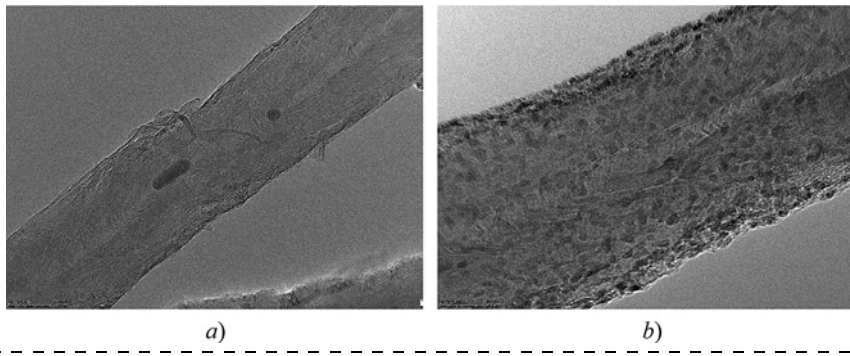


Рис. 3. Микрофотографии нанотрубок: *a* — до нанесения HfO_x ; *b* — после напыления HfO_x
Fig. 3. TEM — image of the nanotubes: a — before HfO_x deposition; b — after HfO_x deposition

дит в виде отдельных кластеров, такое неоднородное их распределение по поверхности трубки свидетельствует о том, что осаждение происходит, вероятнее всего, на дефектах УНТ.

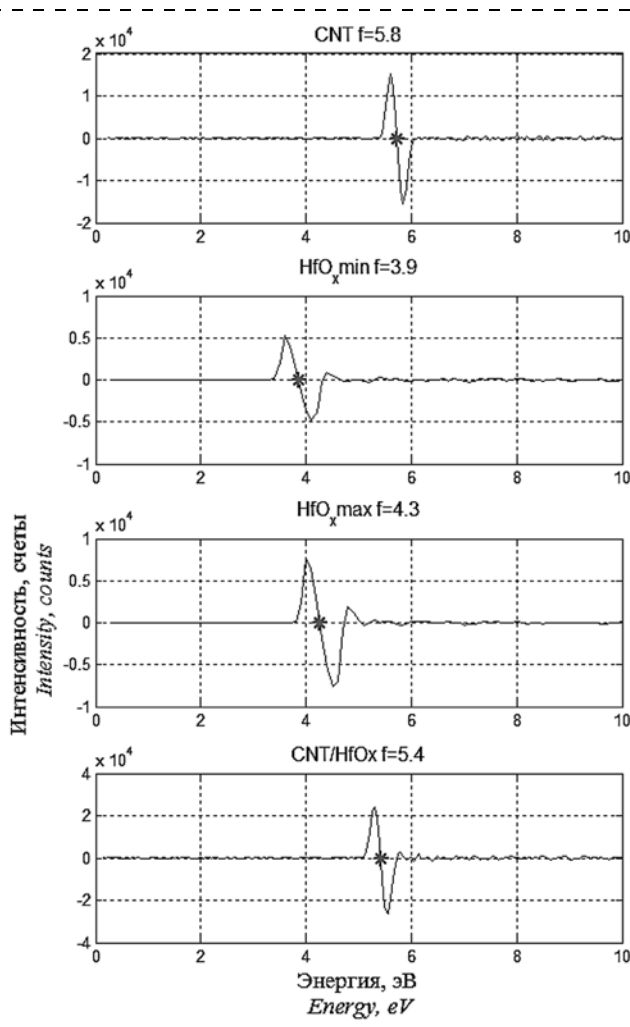


Рис. 4. Вторая производная энергетических спектров углеродных нанотрубок до осаждения и после осаждения оксида гафния (2 нм) и слоя оксида гафния толщиной 40 нм
Fig. 4. The second derivative of the energy spectra of carbon nanotubes before deposition and after deposition of hafnium oxide (2 nm) and the layer of hafnium oxide of 40 nm thick

На рис. 4 показана вторая производная энергетических спектров углеродных нанотрубок до осаждения и после осаждения оксида гафния и слоя оксида гафния, табличные и экспериментально полученные значения работ выхода электронов этих материалов представлены в табл. 2.

Работа выхода оксида гафния изменялась со временем, что, предположительно, связано с подзарядкой образца, так как оксид гафния является диэлектриком и имеет большую толщину (40 нм).

Заключение

Показано, что метод атомно-слоевого осаждения способствует получению тонкой пленки HfO_x на поверхности УНТ. В ходе исследований качественного состава методом Оже-электронной спектроскопии на массиве УНТ были обнаружены только атомы углерода, кислорода и гафния. На микрофотографиях, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии, обнаружено, что на поверхности трубок наблюдается пятнистый контраст, появляющийся после осаждения оксида гафния и, вероятнее всего, отвечающий оксиду гафния. По результатам измерения работы выхода УНТ до и после осаждения оксида гафния толщиной 2 нм методом атомно-слоевого осаждения определено, что работа выхода УНТ уменьшилась не менее чем на 0,2 эВ.

Список литературы

1. Song Y., Yang C. Atomic layer coating of hafnium oxide on carbon nanotubes for high-performance field emitters // Applied physics letters. 2011. Vol. 99, N. 15. P. 3115.
2. Sneh O., Clark-Phelps R., Londergan A., Winkler J., Seidel T. Thin film atomic layer deposition equipment for semiconductor processing // Thin solid films. 2002. Vol. 402, N. 1–2. P. 248–261.
3. Leskela M., Ritala M. Atomic layer deposition chemistry: recent developments and future challenges // Angewandte Chemie International Edition. 2003. Vol. 42. N. 45. P. 5548–5554.
4. Niinisto L., Päivasaari J., Niinisto J., Putkonen M., Nieminen M. Advanced electronic and optoelectronic materials by Atomic Layer Deposition: An overview with special emphasis on recent progress in processing of high-k dielectrics and other oxide materials // Physica status solidi (a). 2004. Vol. 201. N. 7. P. 1443–1452.
5. Knez M., Nielsch K., Niinisto L. Synthesis and surface engineering of complex nanostructures by atomic layer deposition // Advanced Materials. 2007. Vol. 19, N. 21. P. 3425–3438.
6. Puurunen R. L. Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process // Journal of applied physics. 2005. Vol. 97, N. 12. — P. 9.
7. Kim H. Atomic layer deposition of metal and nitride thin films: Current research efforts and applications for semiconductor device processing // Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. 2003. Vol. 21, N. 6. P. 2231–2261.

8. Javey A., Zhiyong F., Chih-Yen C., Li-Jen C. Nano Lett // ASAP article. 2004.

9. Guo J., Goasguen S., Lundstrom M., Datta S. Metal—insulator—semiconductor electrostatics of carbon nanotubes // Applied Physics Letters. 2002. Vol. 81. N. 8. P. 1486—1488.

10. Guo J., Lundstrom M., Datta S. Performance projections for ballistic carbon nanotube field-effect transistors // Applied physics letters. 2002. Vol. 80. N. 17. P. 3192—3194.

11. Bundaleski N., Trigueiro J., Silva A. G. Influence of the patch field on work function measurements based on the secondary electron emission // Journal of applied physics. 2013. Vol. 113. P. 183720.

12. Yoshitake M., Song W. Interface potential measurement with electron spectroscopic method // Journal of Surface Analysis. 2006. Vol. 13, N. 2. P. 185—189.

13. Sakai Y., Kudo M. Surface potential measurement with high spatial resolution using a scanning Auger electron microscope // Journal of Vacuum Science and Technology. 2001. Vol. 19. P. 1037.

14. Halas S. 100 years of work function // Materials Science — Poland. 2006. Vol. 24. N. 4. P. 4—10.

15. Ping R., Zhengwei P., Wang Z. L. Work function at the tips of multiwalled carbon nanotubes // Applied Physics Letters. 2001. Vol. 78. N. 12. P. 1757.

16. Robertson J. Limits to doping in oxides // Physical Review. 2011. Vol. 83. P. 075205 — 1.

17. Nakane H., Kawakubo T. Work function measurement of Hf-oxide / W(100) surface by using of photoemission electron microscope // 29th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC). 2016. P. 1—2.

18. Булярский С. В., Булярская С. А., Лакалин А. В. и др. Работа выхода пучков углеродных нанотрубок // Нано- и микросистемная техника. 2015. № 6 (179). С. 3—7.

19. Булярский С. В., Дудин А. А., Лакалин А. В. и др. Разогрев одиночной углеродной нанотрубки при протекании эмиссионного тока // Нано- и микросистемная техника. 2018. Т. 20, № 1. С. 10—18.

20. Shiraishi M., Ata M. Work function of carbon nanotubes // Carbon. 2001. Vol. 39, N. 12. P. 1913—1917.

V. S. Belov^{1,2}, Junior researcher, belovvs@list.ru; K. I. Litvinova¹, Engineer,

A. M. Tagachenkov¹, Senior Researcher; A. P. Sirotnina¹, Junior Researcher; E. P. Kirilenko¹, Engineer;

M. S. Molodensky¹, Researcher; M. V. Shibalov¹, Junior Researcher; E. A. Pershina^{1,3}, Researcher;

E. V. Zenova^{1,4}, Head of Department,

¹ Institute of Nanotechnology Microelectronics of Russian Academy of Sciences, Moscow, 115487, Russian Federation

² National Research University of Electronic Technology — MIET, Zelenograd, Moscow, 124498, Russian Federation

³ Institute of Solid State Physics, Chernogolovka, 142432, Russian Federation

⁴ National Research University "Moscow Power Engineering Institute", Moscow, 111250, Russian Federation

Corresponding author:

Belov V. S., Junior Researcher, Institute of Nanotechnology Microelectronics of Russian Academy of Sciences, Moscow, 115487, Russian Federation, National Research University of Electronic Technology — MIET, Zelenograd, Moscow, 124498, Russian Federation, belovvs@list.ru

Determination of Changes in Workfunction of Carbon Nanotubes by Auger Electron Spectroscopy after Deposition of Thin Hafnium Oxide by Ald

Received on April 25, 2019

Accepted on May 23, 2019

The authors of the article were implemented a technique that allows determining the work function of materials by the Auger electron spectroscopy. Change in work function of CNT with thin film of hafnium oxide, deposited by atomic-layered deposition, was determine. Work function of CNT with and without thin film of hafnium oxide and film of hafnium oxide were determined as a result.

Keywords: Auger electron spectroscopy, atomic layer deposition, work function, hafnium oxide, carbon nanotubes, transmission electron microscopy

For citation:

Belov V. S., Litvinova K. I., Tagachenkov A. M., Sirotnina A. P., Kirilenko E. P., Molodensky M. S., Shibalov M. V., Pershina E. A., Zenova E. V. Determination of Changes in Workfunction of Carbon Nanotubes by Auger Electron Spectroscopy after Deposition of thin Hafnium Oxide by ALD, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2019, vol. 21, no. 8, pp. 465—471.

DOI: 10.17587/nmst.21.465-471

Introduction

The unique electrical and mechanical properties of CNTs make them a promising material for devices and elements of vacuum micro- and nanoelectronics, the principle them of

action is based on the use of electron emission under the action of an electric field in a vacuum.

The efficiency of the emission of electrons from CNTs is due to their high conductivity and a large ratio of length to

transverse dimensions, which contribute to the enhancement of the electric field near the end of the nanotube.

However, the use of CNTs as a component of devices with field emission is a non-trivial task. One of the promising areas is the reduction of the electrons work function of cathodes based on CNTs. The key to solving this problem is to change the characteristics of CNTs by modifying their surface.

One of the most promising methods for modifying the surface of CNTs with the help of nanoparticles and nanocoatings is the method of atomic layer deposition (ALD) of organometallic compounds. The main advantages of the ALD method are the absence of the need for high vacuum, low deposition temperatures, a wide choice of organometallic precursor compounds, the ability to control the synthesis parameters and, accordingly, the thickness and quality of the coating.

There are some articles which confirm that hafnium oxide deposition on carbon nanotubes reduces the work function and increases the stability of the electron emission current [1–5].

Hafnium oxide was chosen as the coating material for CNT because of its stable chemical composition, high melting point (3056 K), high permittivity constant ($\epsilon = 15...25$), low electron affinity ($EA = 2$), and a large band gap (6 eV). Carbon nanotubes coated with hafnium oxide have excellent electrical properties. Passivation of the nanotubes surface by the HfO_2 , allows further reduction of the applied voltage for the study of emission properties, provides high gain and exceptional current stability [6–8]. The increased emission efficiency is explained by a decrease in the work function and an increase in the electron concentration in a carbon nanotube at the Fermi level, which is closest to the minimum of the conduction band of hafnium oxide [9–10]. In addition, the increased current stability is due to the ability of hafnium oxide to protect carbon nanotubes from ions and free radicals created during the emission process.

Experimental part

Si–NbN–NiO_x structure was prepared to obtain a CNT array. The CNT array was discharged, the tubes diameter ranged from 40 to 60 nm. An insulator layer of HfO_x was deposited on the CNTs array by atomic layer deposition.

The HfO_x deposition process took place at a table temperature of 290 °C and a chamber wall of 130 °C. The temperature of the TEMAH precursor was 70 °C to provide the required saturated vapor pressure. Since TEMAH is an organometallic liquid and sticky substance, in order to avoid sticking it to the gas tubes, the precursor supply tubes were heated. The temperature of the water tank was 20 °C, the water supply tube was heated to 120 °C. The HfO₂ film was deposited by repeating the reaction series of two precursors: TEMAN $Hf[N(CH_2CH_3)(CH_3)]_4$ and water. The duration of the pulses for the supply of an organometallic precursor $Hf[N(CH_2CH_3)(CH_3)]_4$ and the supply of water was 1 and 0.020 s, respectively. The deposition process consisted of several stages. The plate was loaded into the process chamber and heated there for 180 s for thermal stabilization. After thermal stabilization, the chamber was pumped out and the TEMAH precursor impulse was applied. Next, the reactor chamber was flushed with argon for 3 s to remove the reaction products and the unreacted precursor. After purging, the chamber was pumped out for 3 s. In the next step, the required

pressure was set in the chamber to supply a pulse of water, after which a pulse of water was applied. A purge from the remaining water followed, and the cycle was repeated as many times as necessary to achieve the required thickness. The number of cycles was 15.

The structure of the deposited film was analyzed using a transmission electron microscope. Elemental analysis was performed by Auger electron spectroscopy (AES).

Method for determining the work function by Auger electron spectroscopy

The authors of [11–13] proposed to determine the work function of various materials by the onset energy of secondary emission of electrons, determined from the inflection point of the peak of the secondary emission. The electrons that have overcome the potential barrier to the exit to the vacuum level have energy from close to zero to the primary beam energy, and due to the contact potential difference, the energy spectrum shifts to the value of $\Phi_s - \Phi_a$, where Φ_a is the work function of the analyzer, and Φ_s is the work function of the studied sample. A constant potential offset of -5 V is applied to the sample table to observe the apparent onset of secondary electron emission. As a result, the entire spectrum is shifted by $\Phi_s - \Phi_a + 5$, since the analyzer output function Φ_a is a constant value for a particular analyzer, then by offset spectrum can be estimated the work function of the sample.

Experimental measurements of the work function were carried out on an Auger electron spectrometer with a minimum electron probe diameter of 3 nm at 25 kV, equipped with a hemispherical electron analyzer and an ion gun. The energy of the primary electron beam was 10 keV, the electron beam current was $4 \cdot 10^{-10}...10^{-9}$ A, the angle of incidence of the electron beam on the sample was 35° from the sample surface. The spectra of the secondary electrons were measured in the energy range from 0 to 25 eV in the analyzer's operating mode with a constant potential (the ratio $\Delta E/E$ between the passage energy in the spectrometer and the kinetic energy of the measured electrons is constant 0.6), the energy step is 0.1 eV, the analysis time for the energy step is 10 ms. During the analysis, the secondary electron detector and the vacuum gauge in the analysis chamber were turned off, the residual magnetization was removed from the objective magnetic lens to eliminate the effect on the flow of secondary electrons. The electron work function was determined from the energy position, in which the second derivative of the energy spectrum is zero (the inflection point of the spectrum). Before analyzing the electron work function, the surface of all the studied samples was subjected to a short (15...30 s) etching with argon ions with an energy of 1000 eV to remove surface carbon contaminants and natural oxide. To calibrate the energy scale, the following materials were chosen: silver, gold, indium, platinum, nickel — since these materials have different work functions.

Fig. 1 shows the second derivative of the energy spectra of silver, gold, indium, platinum, and nickel; the values of the work functions and the experimental values of the onset of the secondary emission of the materials studied are given in tab 1.

According to experimental data, it was determined that the work function of the analyzer is approximately equal to 3.9 ± 0.1 eV.

Results and discussions

On the surface of the CNT array, only carbon, oxygen, and hafnium atoms are found. Fig. 2 presents the wide AES spectrum.

It is not possible to determine whether the layer is solid or insular because of the small thickness of the layer and the complex morphology of CNTs.

Changes in the structural characteristics of nanotubes as a result of the HfO_x deposition layer on an array of CNTs were investigated by transmission electron microscopy (TEM). TEM-image of individual tubes before and after the deposition process are shown in fig. 3.

According to fig. 3, *a*, the original multi-walled nanotubes with a strongly defective structure. The diameter of the tubes varies throughout the length. Along the edges of the tubes are numerous visible breaks in the walls. The channel of the tube has a non-constant cross section and contains "bamboo"-type defects. Also in the channel and the walls of the tubes there are remnants of the metal of the catalyst, which corresponds to the dark contrast in the TEM-image (fig. 3, *a*).

After deposition of the HfO_x layer, the array of CNTs was also investigated by the TEM method. The microstructure of individual tubes after deposition is shown in fig. 3, *b*. It can be seen that spotted contrast is observed on the surface of the tubes. However, due to the small thickness of the deposited layer and the complex morphology of the original CNT, it was not possible to establish exactly how HfO_x is deposited on the nanotubes: with a continuous layer or individual clusters. Since the dark contrast in the TEM method corresponds to denser regions, it can be assumed that the dark spots on the surface of the tubes correspond either to individual clusters containing Hf or to a greater thickness of the deposited film in these regions. In the event that HfO_x deposition occurs in the form of individual clusters, their non-uniform distribution over the tube surface indicates that deposition most likely occurs on CNT defects.

Fig. 4 shows the second derivative of the energy spectra of carbon nanotubes before deposition and after the deposition of hafnium oxide and the layer of hafnium oxide; the tabular and experimentally obtained values of the electron work function of these materials are presented in tab. 2.

The work function of hafnium oxide changed with time, which is presumably associated with the charging of the sample, since hafnium oxide is an insulator and has a greater thickness (40 nm).

Conclusion

It is shown that the method of atomic-layer deposition contributes to the preparation of a thin HfO_x film on the surface of CNTs. During studies of the qualitative composition by the Auger electron spectroscopy method, only carbon, oxygen and hafnium atoms were detected on the CNT array. On TEM-image obtained by transmission electron microscopy, it was found that a spotted contrast is observed on the surface of the tubes, which appears after the deposition of hafnium oxide and, most likely, corresponds to hafnium oxide. According to the results of measuring the work function of CNTs before and after deposition of hafnium oxide with a thickness of 2 nm by atomic layer deposition, it was determined that the work function of CNTs decreased by at least 0.2 eV.

References

1. Song Y., Yang C. Atomic layer coating of hafnium oxide on carbon nanotubes for high-performance field emitters, *Applied Physics Letters*, 2011, vol. 99, no. 15, pp. 3115.
2. Sneh O., Clark-Phelps R., Londergan A., Winkler J., Seidel T. Thin film atomic layer deposition equipment for semiconductor processing, *Thin solid films*, 2002, vol. 402, no. 1–2, pp. 248–261.
3. Leskela M., Ritala M. Atomic layer deposition chemistry: recent developments and future challenges, *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, vol. 42, no. 45, pp. 5548–5554.
4. Niinisto L., Päiväsäari J., Niinistö J., Putkonen M., Nieminen M. Advanced electronic and optoelectronic materials by Atomic Layer Deposition: An overview with special emphasis on recent progress in processing of high-k dielectrics and other oxide materials, *Physica status solidi*, 2004, vol. 201, no. 7, pp. 1443–1452.
5. Knez M., Nielsch K., Niinisto L. Synthesis and surface engineering of complex nanostructures by atomic layer deposition, *Advanced Materials*, 2007, vol. 19, no. 21, pp. 3425–3438.
6. Puurunen R. L. Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process, *Journal of applied physics*, 2005, vol. 97, no. 12, pp. 9.
7. Kim H. Atomic layer deposition of metal and nitride thin films: Current research efforts and applications for semiconductor device processing, *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 2003, vol. 21, no. 6, pp. 2231–2261.
8. Javey A., Zhiyong F., Chih-Yen C., Li-Jen C. Nano Lett, *ASAP article*, 2004.
9. Guo J., Goasguen S., Lundstrom M., Datta S. Metal–insulator–semiconductor electrostatics of carbon nanotubes, *Applied Physics Letters*, 2002, vol. 81, no. 8, pp. 1486–1488.
10. Guo J., Lundstrom M., Datta S. Performance projections for ballistic carbon nanotube field-effect transistors, *Applied physics letters*, 2002, vol. 80, no. 17, pp. 3192–3194.
11. Bundaleski N., Trigueiro J., Silva A. G. Influence of the patch field on work function measurements based on the secondary electron emission, *Journal of applied physics*, 2013, vol. 113, pp. 183720.
12. Yoshitake M., Song W. Interface potential measurement with electron spectroscopic method, *Journal of Surface Analysis*, 2006, vol. 13, no. 2, pp. 185–189.
13. Sakai Y., Kudo M. Surface potential measurement with high spatial resolution using a scanning Auger electron microscope, *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2001, vol. 19, pp. 1037.
14. Halas S. 100 years of work function, *Materials Science — Poland*, 2006, vol. 24, no. 4, pp. 4–10.
15. Ping R., Zhengwei P., Wang Z. L. Work function at the tips of multiwalled carbon nanotubes, *Applied Physics Letters*. 2001, vol. 78, no. 12, pp. 1757.
16. Robertson J. Limits to doping in oxides, *Physical Review*, 2011, vol. 83, pp. 075205 — 1.
17. Nakane H., Kawakubo T. Work function measurement of HF-oxide / W(100) surface by using of photoemission electron microscope, *29th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC)*, 2016, pp. 1–2.
18. Bulyarsky S. V. Bulyarskaya S. A. Lakalin A. V. et al. Rabota vykhoda puchkov uglerodnykh nanotrubok, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2015, no. 6 (179), pp. 3–7 (in Russian).
19. Bulyarsky S. V., Dudin A. A., Lakalin A. V. et al. Razogrev odinochnoy uglerodnoy nanotrubki pri protekaniy emisсионного тока, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2018, vol. 20, no. 1, pp. 10–18 (in Russian).
20. Shiraiishi M., Ata M. Work function of carbon nanotubes, *Carbon*, 2001, vol. 39, no. 12, pp. 1913–1917.

А. П. Сиротина¹, мл. науч. сотр., ansire@mail.ru, Ю. П. Шаман², канд. физ.-мат. наук, нач. сектора, А. В. Сыса^{1,2}, инженер I кат., С. Ю. Переверзева², мл. науч. сотр., Е. А. Першина^{1,3}, канд. физ.-мат. наук, науч. сотр., П. А. Неклюдова¹, канд. физ.-мат. наук, науч. сотр., А. А. Клименко¹, мл. науч. сотр., В. С. Белов^{1,4}, мл. науч. сотр., М. И. Базарова², мл. науч. сотр.,

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук, Москва

² Федеральное государственное бюджетное научное учреждение "Научно-производственный комплекс "Технологический центр", Москва, Зеленоград

³ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка, МО

⁴ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский университет "Московский институт электронной техники", Москва, Зеленоград

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОРФОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Co—Mo—MgO НА СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Поступила в редакцию 25.04.2019

Реализована методика исследования морфологии каталитической системы для синтеза УНТ вида Co—Mo—MgO, которая может быть применена и для других типов металлов и носителей. Представлен методологический подход определения степени покрытия носителя катализатором. Определено влияние морфологии исходной каталитической системы на форму образующихся УНТ.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, синтез, катализаторы, композиты, исследование морфологии

Введение

Одним из наиболее перспективных способов улучшения механических, электрических и теплопроводных свойств материалов является создание композитов на основе углеродных нанотрубок (УНТ) [1, 2]. Благодаря уникальным физико-химическим свойствам УНТ находят все новые области применения. Создание композитов с заданными характеристиками требует не только получения УНТ определенной длины и диаметра, но и возможности синтезировать УНТ в достаточно большом количестве: от единиц до сотен граммов. Одним из способов выполнения приведенных выше требований является синтез УНТ методом химического осаждения из газовой фазы на порошкообразном носителе. В качестве каталитической системы наибольший интерес представляет Co—Mo—MgO [3—8], где MgO не только является носителем катализатора, но и участвует в химических превращениях на стадии формирования системы. В зависимости от морфологии и состава каталитической системы изменяется морфология синтезированных УНТ, поэтому умение управлять характеристиками каталитической системы является необходимым условием для получения УНТ с заданными свойствами.

Постановка задачи

Целью данной работы является исследование влияния морфологии каталитической системы Co—Mo—MgO на синтез углеродных нанотрубок.

Описание эксперимента

Для формирования различной морфологии системы Co—Mo—MgO использовали MgO производства Sigma-Aldrich (тип 1) и MgO марки ЧДА по ГОСТ 4526—75 (тип 2). Каталитическую систему синтезировали посредством перемешивания порошка оксида магния массой 4 г в 70 мл воды при температуре 70 °С в течение 60 мин, затем добавляли 50 мл водного раствора, содержащего 3,53 г парамолибдата аммония, и перемешивали полученный раствор в течение 30 мин при температуре 70 °С. На завершающем этапе к полученной смеси приливали раствор, содержащий нитрат кобальта массой 1,46 г, и перемешивали в течение 15 мин при температуре 70 °С. Жидкость удаляли с помощью роторного испарителя в течение 60 мин при температуре 40 °С и давлении 20 мбар. Полученный сухой остаток извлекали из колбы и тщательно растирали в агатовой ступке.

Синтез УНТ проводили при температуре 900 °С на двух типах каталитической системы. Для этого в течение первых 5 мин синтеза в реактор подавали газовую смесь аргона, водорода и метана с расходами 250, 250 и 250 см³/мин соответственно. По прошествии 5 мин отключали подачу водорода, увеличивали расход аргона до 500 см³/мин и проводили синтез УНТ в течение 55 мин. После завершения синтеза отключали нагрев реактора и прекращали подачу метана. Продукты реакции извлекали из реактора при температуре ниже 500 °С.

Изучение морфологии УНТ и каталитической системы проводили с помощью методов растровой электронной микроскопии (РЭМ) и растровой просвечивающей электронной микроскопии (РПЭМ) с энергодисперсионным элементным анализом.

Результаты и обсуждение

Изображения, полученные с помощью РЭМ, обоих порошков приведены на рис. 1. На рис. 1, *a* представлен снимок порошка MgO (тип 1), который состоит из частиц с размерами 150...250 нм. Часть частиц порошка образует агломераты. Порошок MgO марки ЧДА (тип 2) (рис. 1, *b*) с точки зрения морфологии представляет собой агломераты с размерами 2...6 мкм, которые состоят из расположенных параллельно друг другу "блоков" толщиной ≈ 150 нм и имеют неправильную форму. Кроме того, встречаются отдельные частицы с размерами 100...2000 нм.

Исследование морфологии каталитической системы сначала проводили с помощью РЭМ. Изображения катализаторов, полученных с использованием MgO (типа 1 и типа 2), представлены на рис. 2 и рис. 3 соответственно. На рис. 2, *a* и рис. 3, *a* представлено РЭМ-изображение во вторичных электронах для готовой каталитической системы, полученной с использованием MgO — тип 1 и тип 2 соответственно.

Из представленных изображений видно, что в каталитической системе имеются различные фракции: агломераты мелких продолговатых частиц (≈ 100 нм) наряду с более крупными частицами (≈ 300 ...500 нм) прямоугольной формы со скругленными краями, вне зависимости от типа используемого MgO при получении каталитической системы.

На рис. 2, *b* и рис. 3, *b* представлено РЭМ-изображение тех же областей, что и на рис. 2, *a* и рис. 3, *a*, но в режиме регистрации обратнорассеянных электронов. На изображениях видно, что частицы различной морфологии имеют отличный друг от друга контраст, который зависит как от среднего атомного веса, так и от плотности материала. Если предположить, что плотность различных частиц одинакова, то более светлые частицы представляют собой фазу катализатора, содержащую более тяжелые атомы (кобальт, молибден) по сравнению с атомами носителя (магний, кислород).

Для получения более полной информации о том, что представляет собой катализатор, был подготовлен образец Co—Mo—MgO (тип 2) после отжига в смеси $\text{Ar}(\text{H}_2)$, при котором происходит формирование частиц катализатора для последующего роста УНТ. После восстановления данной системы в водород на поверхности появились частицы ок-

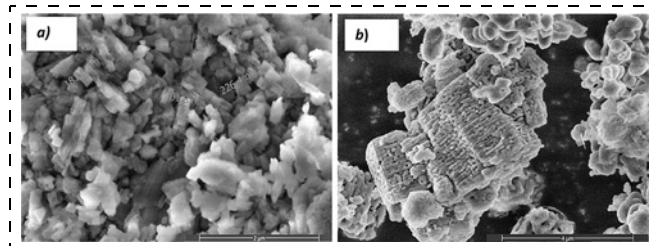


Рис. 1. РЭМ-изображения порошка MgO типа 1 (*a*) и типа 2 (*b*)
Fig. 1. SEM images of MgO powder type 1 (*a*) and type 2 (*b*)

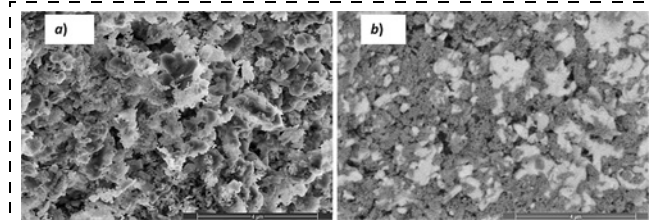


Рис. 2. РЭМ-изображения для Co—Mo—MgO (тип 1) во вторичных электронах (*a*) и в обратнорассеянных электронах (*b*)
Fig. 2. SEM images of Co—Mo—MgO (type 1) obtained in SE mode (*a*) and in BSE mode (*b*)

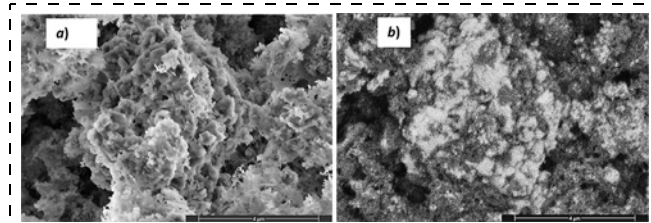


Рис. 3. РЭМ-изображения для Co—Mo—MgO (тип 2) во вторичных электронах (*a*) и в обратнорассеянных электронах (*b*)
Fig. 3. SEM images of Co—Mo—MgO (type 2) obtained in SE mode (*a*) and in BSE mode (*b*)

руглой формы диаметром ≈ 30 нм и меньше, имеющие более светлый оттенок в обратнорассеянных электронах, предположительно содержащие кобальт и непосредственно являющиеся катализатором роста УНТ (рис. 4, *a—c*).

Изображения частиц катализатора и карты распределения концентрации химических элементов по образцу были получены с помощью РПЭМ и энергодисперсионного элементного анализа (рис. 5, см. четвертую сторону обложки). Из сравнения карт распределения концентраций Co (рис. 5, *e, f*) и Mo (рис. 5, *g, h*) видно, что образующиеся частицы размером ~ 30 нм на поверхности более крупных частиц катализатора преимущественно состоят из соединений Co—Mo или Mo. Таким образом, с помощью сопоставления представленных методик анализа возможно оценивать однородность покрытия носителя катализатором, тем самым контролируя плотность и морфологию итогового массива УНТ.

Далее был проведен синтез УНТ при температуре 900 °C на двух типах каталитической системы

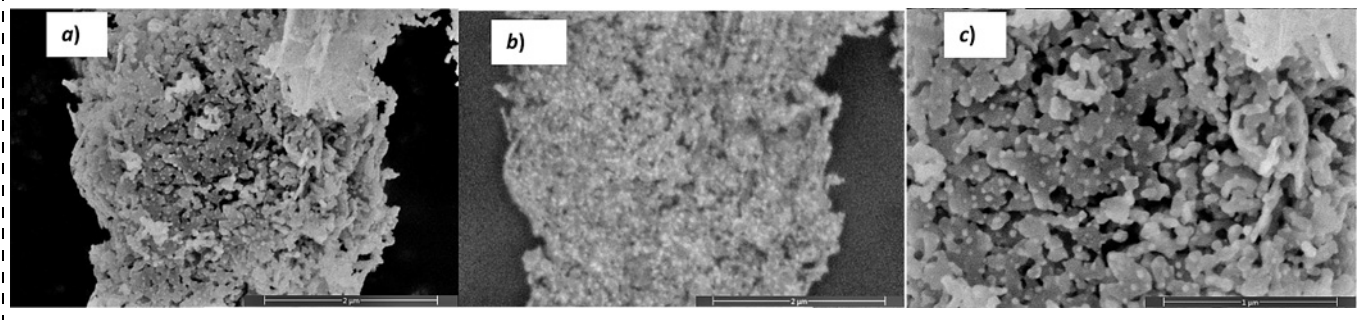


Рис. 4. РЭМ-изображения для Co—Mo—MgO (тип 2) после отжига в Ar (H_2) во вторичных электронах (a, c) и в обратнорассеянных электронах (b)

Fig. 4. SEM images of Co—Mo—MgO (type 2) annealed in Ar (H_2) obtained in SE mode (a, c) and in BSE mode (b)

по ранее приведенной методике. На рис. 6, a, b представлено РЭМ-изображение полученных УНТ с применением катализатора Co—Mo—MgO типа 1 и типа 2 соответственно. Морфология полученных образцов отличается: в случае использования катализатора Co—Mo—MgO (тип 2) более характерен рост УНТ из пластинок с образованием плотного двустороннего массива (рис. 6, d), а для катализатора Co—Mo—MgO типа 1 для синтеза УНТ в образце присутствуют как прямые УНТ, так и искривленные, спутанные (рис. 6, c). Диаметр УНТ составлял ~ 30 нм и меньше в обоих случаях, что соответствует размерам частиц катализатора Co_xMo_y , которые видны на РПЭМ-изображениях (см. рис. 5).

Заключение

В результате проведенной работы реализована методика исследования морфологии каталитической системы для синтеза углеродных нанотрубок вида Co—Mo—MgO, которая может быть применена и для других типов металлов и носителей. Также представлен методологический подход определе-

ния степени покрытия носителя катализатором. Определено влияние морфологии исходной каталитической системы на форму образующихся углеродных нанотрубок. Согласно полученным данным можно сделать вывод, что отличие в сформированных структурах углеродных нанотрубок для двух типов носителей MgO связано с различием в его морфологии, которая непосредственно влияет на фракцию и морфологию исходной системы. Установлено, что формирование наночастиц катализатора округлой формы диаметром ~ 30 нм и меньше происходит после восстановления каталитической системы в водородсодержащей среде на поверхности частиц носителя катализатора. Частицы катализатора преимущественно состоят из соединения Co_xMo_y или Mo. Диаметр УНТ составлял ~ 30 нм и меньше в обоих случаях, что сопоставимо с размерами частиц катализатора Co_xMo_y .

Список литературы

1. Agarwal A., Bakshi S. R., Lahiri D. Carbon nanotubes: reinforced metal matrix composites. CRC press, 2018.
2. O'connell M. J. Carbon nanotubes: properties and applications. CRC press, 2018. 360 p.
3. Núñez J. D., Maser W., Mayoral M., Andrés J., Benito A. Platelet-like catalyst design for high yield production of multi-walled carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition // Carbon. 2011. Vol. 49, N. 7. P. 2483—2491.
4. Lobiak E. V. Shlyakhova E., Bulusheva L. et al. Ni—Mo and Co—Mo alloy nanoparticles for catalytic chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes // Journal of Alloys and Compounds. 2015. Vol. 621. P. 351—356.
5. Ni L., Kuroda K., Ling-Ping Z. et al. Kinetic study of carbon nanotube synthesis over Mo/Co/MgO catalysts // Carbon. 2006. Vol. 44, N. 11. P. 2265—2272.
6. Yeoh W.-M., Lee K.-Y., Chai S.-P. et al. Synthesis of high purity multi-walled carbon nanotubes over Co—Mo/MgO catalyst by the catalytic chemical vapor deposition of methane // New Carbon Materials. 2009. Vol. 24, N 2. P. 119—123.
7. Shajahan M., Mo Y. H., Fazle Kibria A. K.M., et al. High growth of SWNTs and MWNTs from C_2H_2 decomposition over Co—Mo/MgO catalysts // Carbon. 2004. Vol. 42, N. 11. P. 2245—2253.
8. Rashidi A. M., Akbarnejad M. M., Khodadadi A. A. et al. Single-wall carbon nanotubes synthesized using organic additives to Co—Mo catalysts supported on nanoporous MgO // Nanotechnology. 2007. Vol. 18, N. 31. P. 315605.

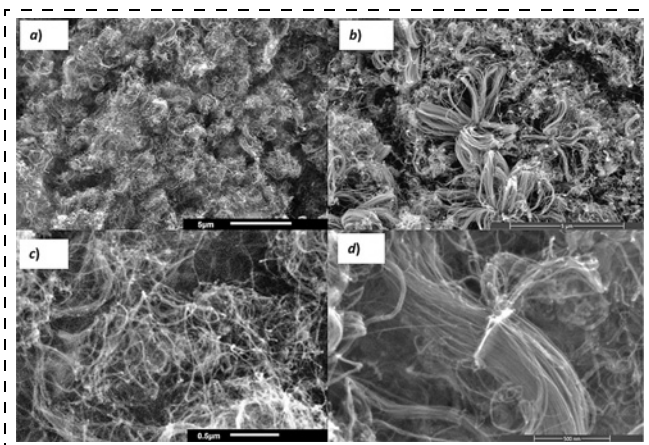


Рис. 6. РЭМ-изображение синтезированных УНТ с использованием катализатора Co—Mo—MgO (тип 1) (a, c) и Co—Mo—MgO (тип 2) (b, d)

Fig. 6. SEM image of the synthesized CNT using the catalyst Co—Mo—MgO (type 1) (a, c) and Co—Mo—MgO (type 2) (b, d)

A. P. Sirotina¹, Junior Researcher; Ju. P. Shaman², Ph. D., Head of R & D Sector; A. V. Sysa^{1,2}, Engineer; S. Ju. Pereverzeva², Junior Researcher; E. A. Pershina^{1,3}, Ph. D., Researcher; P. A. Nekljudova¹, Ph. D., Researcher; A. A. Klimenko¹, Junior Researcher; V. S. Belov^{1,4}, Junior researcher; M. I. Bazarova², Junior Researcher

¹ Institute of Nanotechnology of Microelectronics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russian Federation

² Scientific-Manufacturing Complex "Technological Centre", Moscow, Zelenograd, 124498, Russian Federation

³ Institute for Solid State Physics, g. Chernogolovka, Moskovskaya obl., 142432, Russian Federation

⁴ National Research University of Electronic Technology, Moscow, Zelenograd, 124498, Russian Federation

Corresponding author:

Sirotina Anna P., Junior Research Associate, Institute of Nanotechnology of Microelectronics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russian Federation, ansipe@mail.ru

The Influence of the Morphology of the Co—Mo—MgO Catalytic System on the Synthesis of Carbon Nanotubes

Received on April 25, 2019

Accepted on May 22, 2019

An investigation method to study the morphology of the catalytic system for the synthesis of carbon nanotubes (CNT) of the Co—Mo—MgO type has been carried out. This technique can also be applied to other types of metals and carriers. A methodological approach to determine the coverage degree of the carrier by a catalyst is presented. The influence of the initial catalytic system morphology on the shape of the synthesized CNTs is determined.

Keywords: carbon nanotubes, synthesis, catalysts, composites, morphology study

For citation:

Sirotina A. P., Shaman Ju. P., Sysa A. V., Pereverzeva S. Ju., Pershina E. A., Nekljudova P. A., Klimenko A. A., Belov V. S., Bazarova M. I. The influence of the morphology of the Co—Mo—MgO catalytic system on the synthesis of carbon nanotubes, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2019, vol. 21, no. 8, pp. 472—476.

DOI: 10.17587/nmst.21.472-476

Introduction

One of the most promising ways to improve the mechanical, electrical and thermally conductive properties of materials is to create composites based on carbon nanotubes (CNT) [1, 2]. Due to the unique physicochemical properties of CNT, all new applications are found. Creating composites with specified characteristics requires not only obtaining CNTs of a certain length and diameter, but also the ability to synthesize CNTs in a sufficiently large amount: from units to hundreds of grams. One of the ways to fulfill the above requirements is the synthesis of CNTs by chemical vapor deposition on powdered media. As a catalytic system, Co—Mo—MgO [3—8] is of the greatest interest, where MgO is not only a catalyst carrier, but also participates in chemical transformations at the stage of system formation. Depending on the morphology and composition of the catalytic system, the morphology of the synthesized CNTs changes, therefore the ability to control the characteristics of the catalytic system is a necessary condition for obtaining of CNTs with desired properties.

The aim of this work is to study the influence of the morphology of the catalytic system Co—Mo—MgO on the synthesis of carbon nanotubes.

Experimental procedure

For the formation of different morphology of the Co—Mo—MgO system, MgO produced by Sigma-Aldrich (type 1) and MgO of analytical grade by GOST 4526—75 (type 2)

were used. The catalytic system was synthesized by stirring magnesium oxide powder weighing 4 g in 70 ml of water at 70 °C for 60 min, then 50 ml of an aqueous solution containing 3.53 g of ammonium paramolybdate was added and the resulting solution was stirred for 30 minutes at a temperature of 70 °C. At the final stage, a solution containing cobalt nitrate weighing 1.46 g was poured into the mixture and stirred for 15 min at 70 °C. The liquid was removed using a rotary evaporator for 60 min at a temperature of 40 °C and a pressure of 20 mbar. The obtained dry residue was removed from the flask and carefully triturated in an agate mortar.

The synthesis of CNT was carried out at a temperature of 900 °C on two types of catalytic system. To this end, during the first 5 minutes of the synthesis, a gas mixture of argon, hydrogen and methane was supplied to the reactor at rates of 250, 250 and 250 cm³/min, respectively. After 5 minutes, the hydrogen supply was turned off, argon consumption was increased to 500 cm³/min, and CNT was synthesized for 55 min. After the synthesis was completed, the heating of the reactor was turned off and the methane supply was stopped. The reaction products were removed from the reactor at a temperature below 500 °C.

The study of the morphology of CNT and the catalytic system was performed using the methods of scanning electron microscopy (SEM) and scanning transmission electron microscopy (STEM) with energy dispersive elemental analysis (EDX).

Results and discussion

The images obtained using SEM of both powders are shown in fig. 1, *a* is a snapshot of MgO powder (type 1), which consists of particles with sizes of 150...250 nm. Part of the powder particles form agglomerates. The powder with MgO of analytical grade (type 2) (fig. 1, *b*) in terms of morphology is agglomerates with sizes of 2...6 μm , which consist of "blocks" parallel to each other with a thickness of ≈ 150 nm and have an irregular shape. In addition, there are individual particles with sizes of 100...2000 nm.

The study of the morphology of the catalytic system was first carried out using SEM. Images of catalysts obtained using MgO (type 1 and type 2) are shown in fig. 2 and fig. 3, respectively. Fig. 2, *a* and Fig. 3 present the SEM image obtained in the secondary electrons (SE) mode for the final catalytic system obtained using MgO (type 1 and type 2), respectively.

From the presented images it can be seen that there are various fractions in the catalytic system: agglomerates of small oblong particles (≈ 100 nm) along with larger particles (≈ 300 ...500 nm) of rectangular shape with rounded edges, regardless of the type of MgO used to obtain the catalytic system.

Fig. 2, *b* and fig. 3, *b* show the SEM image of the same areas as in fig. 2, *a* and 3, *a*, but in the backscattered electrons (BSE) mode. The images show that particles of different morphology have a different contrast, which depends on both the average atomic weight and the density of the material. If we assume that the density of different particles is the same, then the brighter particles are a catalyst phase containing heavier atoms (cobalt, molybdenum) as compared to the support atoms (magnesium, oxygen).

To obtain more complete information on what constitutes a catalyst, a sample of Co—Mo—MgO (type 2) was prepared after annealing in an Ar(H₂) mixture, during which the formation of catalyst particles for the subsequent growth of CNTs takes place. After the reduction of this system in hydrogen, particles with a diameter of ≈ 30 nm and less appeared on the surface, having a brighter shade in BSE mode, supposedly containing cobalt and directly catalyzing the growth of CNT (fig. 4, *a—c*).

Images of catalyst particles and maps of the distribution of the concentration of chemical elements in the sample were obtained using STEM and EDX analysis (fig. 5, see the 4-th side of cover). A comparison of the maps of the distribution of Co (fig. 5, *e, f*) and Mo (fig. 5, *g, h*) shows that the formed particles ≈ 30 nm in size on the surface of larger catalyst particles mainly consist of Co—Mo or Mo compounds. Thus, by comparing the presented analysis methods, it is possible to assess the homogeneity of the coating of the carrier with a catalyst, thereby controlling the density and morphology of the final CNT array.

Next, CNT was synthesized at 900 °C on two types of the catalytic system according to the previously described method. In fig. 6, *a, b* is an SEM image of the obtained CNTs using the Co—Mo—MgO type 1 and type 2 catalyst, respectively. The morphology of the obtained samples is different, namely: in the case of using the Co—Mo—MgO catalyst (type 2), the growth of CNT from plates is more characteristic with the

formation of a dense two-sided array (fig. 6, *d*), and for the Co—Mo—MgO catalyst of type 1 for the synthesis of CNTs the sample contains both straight CNTs and curved, tangled ones (fig. 6, *c*). The diameter of the CNT was 30 nm and less in both cases, which corresponds to the size of the Co_xMo_y catalyst particles, which are visible on STEM images (see fig. 5).

Conclusion

As a result of this work, a method of studying the morphology of the catalytic system for the synthesis of carbon nanotubes of the form Co—Mo—MgO, which can be applied to other types of metals and carriers, is implemented. Also presented is a methodological approach for determining the coverage degree of the carrier with a catalyst. The influence of the morphology of the initial catalytic system on the shape of the formed carbon nanotubes is determined. According to the obtained data, we can conclude that the difference in the formed structures of carbon nanotubes for the two types of MgO carriers is due to the difference in its morphology, which directly affects the fraction and morphology of the original system. It has been established that the formation of nanoparticles of a catalyst of a round shape with a diameter of 30 nm and less occurs after the reduction of the catalytic system in a hydrogen-containing medium on the surface of particles of the catalyst carrier. The catalyst particles are predominantly composed of the compound Co_xMo_y or Mo. The diameter of the CNT was ≈ 30 nm and less in both cases, which is comparable with the particle size of the Co_xMo_y catalyst.

References

1. Agarwal A., Bakshi S. R., Lahiri D. Carbon nanotubes: reinforced metal matrix composites. CRC press, 2018.
2. O'connell M. J. Carbon nanotubes: properties and applications. CRC press, 2018.
3. Núñez J. D., Maser W., Mayoral M., Andrés J., Benito A. Platelet-like catalyst design for high yield production of multi-walled carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition, *Carbon*, 2011, vol. 49, no. 7, pp. 2483—2491.
4. Lobiak E. V. Shlyakhova E., Bulusheva L., Plyusnin P., Shubin Yu. V., Okotrub A. Ni—Mo and Co—Mo alloy nanoparticles for catalytic chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes, *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 621, pp. 351—356.
5. Ni L., Kuroda K., Ling-Ping Z., Kizuka T., Ohta K., Matsuishi K., Nakamura J. Kinetic study of carbon nanotube synthesis over Mo/Co/MgO catalysts, *Carbon*, 2006, vol. 44, no. 11, pp. 2265—2272.
6. Yeoh W.-M., Lee K.-Y., Chai S.-P., Lee K.-T., Mohamed A. R. Synthesis of high purity multi-walled carbon nanotubes over Co-Mo/MgO catalyst by the catalytic chemical vapor deposition of methane, *New Carbon Materials*, 2009, vol. 24, no. 2, pp. 119—123.
7. Shajahan M., Mo Y. H., Fazle Kibria A. K. M., Kim M. J., Nahm K. High growth of SWNTs and MWNTs from C₂H₂ decomposition over Co—Mo/MgO catalysts, *Carbon*, 2004, vol. 42, no. 11, pp. 2245—2253.
8. Rashidi A. M., Akbarnejad M. M., Khodadadi A. A., Mortazavi Y., Ahmadpour A. Single-wall carbon nanotubes synthesized using organic additives to Co—Mo catalysts supported on nanoporous MgO, *Nanotechnology*, 2007, vol. 18, no. 31, pp. 315605.

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ MNST SCIENCE OF MATERIALS AND TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST

УДК 621.3.049.77.002

DOI: 10.17587/nmst.21.477-488

Р. Д. Тихонов, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., С. А. Поломошнов, канд. техн. наук, нач. лаб.,
А. А. Черемисинов, канд. техн. наук, нач. лаб., Д. В. Горелов, мл. науч. сотр.,
ГУ НПК "Технологический центр", Москва, e-mail: R.Tikhonov@tcen.ru

ПЛЕНОЧНЫЕ КОНЦЕНТРАТОРЫ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ОСНОВЕ ПЕРМАЛЛОЯ

Поступила в редакцию 20.05.2019

Исследованы свойства пленочного концентратора магнитного поля, полученного методом электрохимического осаждения пермаллоя с использованием фоторезистивной маски на металлизированной поверхности кремниевой пластины. Электроосаждение сплавов NiFe осуществлено гальваностатически из раствора хлоридного электролита с $pH = 1,5...2,5$ при $70^\circ C$. Определение механизма осаждения проведено с учетом устранения коллоидных частиц гидрооксидов железа с помощью фильтрации и подавления образования ионов трехвалентного железа Fe^{3+} соляной кислотой. Обеспечиваются стабильность электролита, исключается аномальность соосаждения и достигается конгруэнтное осаждение NiFe с соответствующими молярными составами осадка и электролита. Установлена зависимость магнитных параметров получаемого концентратора от температуры. Разработана технология локального электрохимического осаждения из хлоридного электролита и получены пленки пермаллоя $Ni_{81}Fe_{19}$ с магнитными свойствами, аналогичными объемным образцам. Концентраторы могут быть использованы для усиления магнитного поля благодаря низкой коэрцитивной силе и высокой магнитной проницаемости для снижения нижней границы диапазона чувствительности магнитного поля. Выбор хлоридного электролита с отношением $C_{Ni}/C_{Fe} = 4,26$, разработка технологии приготовления электролита и определение оптимальной температуры электролита позволили установить механизм аномального осаждения вследствие неполной ионизации атомов железа.

Ключевые слова: пермаллой, концентраторы магнитного поля, хлоридный электролит, электрохимическое осаждение, спектрофотометрический контроль

Введение

Концентраторы магнитного поля позволяют снизить нижнюю границу диапазона измеряемых магниточувствительными элементами значений напряженности внешнего магнитного поля за счет намагничивания. Основной задачей при проектировании концентраторов магнитного потока является достижение высоких значений коэффициентов усиления магнитного поля при уменьшении геометрических размеров самого концентратора. Материал концентратора должен обеспечивать низкую коэрцитивную силу и высокую магнитную проницаемость [1]. Таким требованиям соответствует магнитомягкий материал — пермаллой. Физические свойства пленок пермаллоя определяются методом их получения. Физико-химические свойства сплавов при электрохимическом осаждении отличаются от сплавов, полученных термическим методом (например, ионно-лучевым напылением).

1. Исследование времени созревания сульфатно-хлоридного электролита

Это исследование проводили на 12 образцах, изготовленных в стандартном режиме осаждения [2]. На 8—11-й день использования двух литров электролита с отбором порции на каждый процесс осаждения в электрохимической ячейке на пластинах были измерены магнитные свойства, представленные на рис. 1 в виде зависимости намагниченности и коэрцитивной силы от времени выдержки электролита. На пластине с выдержкой 9 дней получены: магнитный поток намагничивания — 81 нВб, коэрцитивная сила менее 1 Э. Высокая намагниченность связана не с толщиной, а с составом пленки. Эта зависимость показывает нестабильность сульфатно-хлоридного электролита.

2. Зависимость состава и магнитных свойств пленок пермаллоя от условий осаждения в электрохимической установке

Электролит в гальванической ванне перемешивали магнитной мешалкой, а температура поддер-

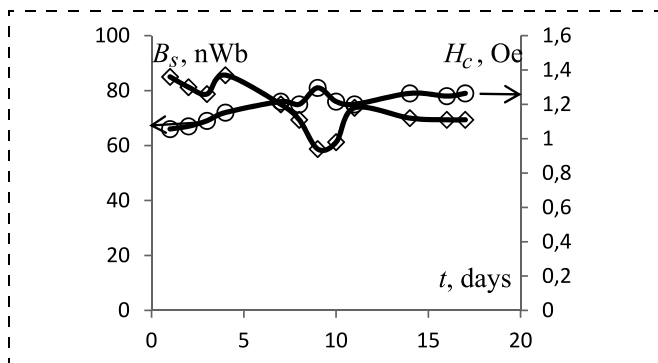


Рис. 1. Магнитные свойства (намагниченность B , коэрцитивная сила H_c) пленок концентраторов, полученных при разном времени t хранения сульфатно-хлоридного электролита перед проведением процесса осаждения пленки пермаллоя

Fig. 1. Magnetic properties (magnetization B , coercive force H_c) of the films of the concentrators received at different times t of storage of the sulfate-chloride electrolyte before carrying out of the process of deposition of a permalloy film

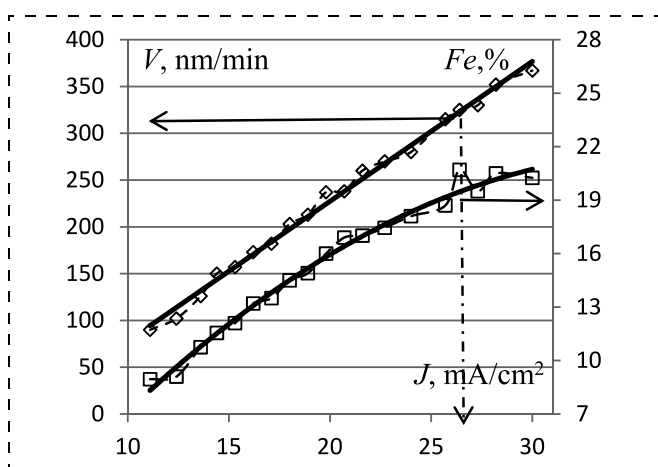


Рис. 3. Зависимость скорости V электрохимического осаждения и содержания железа Fe пленок пермаллоя от плотности тока J в хлоридном электролите с $C_{Ni}/C_{Fe} = 4,26$ при температуре 70°C , $pH = 1,9$

Fig. 3. Dependence of the speed V of the electrochemical deposition and content of iron Fe of the permalloy films on the density of current J in the chloride electrolyte with $C_{Ni}/C_{Fe} = 4.26$ at the temperature of 70°C , $pH = 1.9$

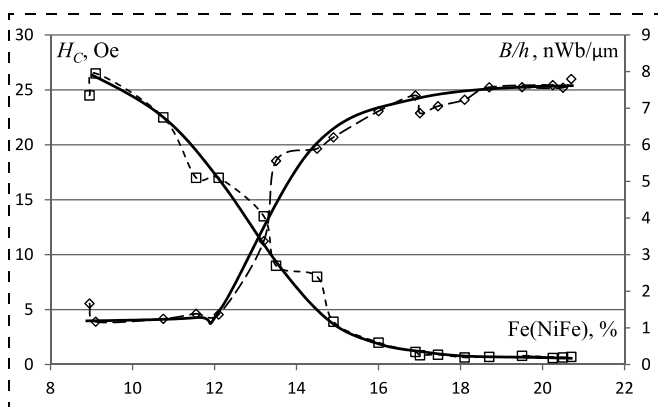


Рис. 4. Зависимости удельной намагниченности пленок B/h и коэрцитивной силы H_c от содержания железа Fe в пленке пермаллоя

Fig. 4. Dependences of the specific magnetization of films of B/h and the coercive force of H_c on the content of iron Fe in a permalloy film

живалась автоматически [3]. Анод из никелевой фольги и катод с никелевым кольцевым электродом, контактирующим с металлизированной никелем площадкой кремниевой пластины, располагаются вертикально. При составлении раствора хлоридного электролита отношение атомов никеля и железа в нем выбрано равным 4,26, что соответствует отношению тех же элементов в сплаве $Ni_{81}Fe_{19}$. Регулировку pH проводят добавлением соляной кислоты в состав электролита. Осаждение из хлоридного электролита с соляной кислотой показало, что электролит при $pH = 1,7$ не содержит шлама и пленка не загрязняется осадками железа и серы, электролит стабильный и дает высокую скорость роста пленок. Скорость осаждения и состав пермаллоевой пленки зависят от плотности тока, протекающего через области катода, ограниченные фоторезистивной маской.

На рис. 2 (см. четвертую сторону обложки) приведена фотография концентраторов магнитного поля с толщиной пленки пермаллоя 15 мкм. Электрохимическое осаждение пленки проводилось из электролита с отношением доз никеля и железа 4,26, добавкой соляной кислоты и перемешиванием при температуре 70°C . Фотография показывает, что пленки пермаллоя имеют однородную структуру, ровную поверхность без дефектов и механических напряжений, с хорошей адгезией к подложке.

Изменение скорости осаждения при высокой температуре электролита уменьшает зависимость состава пленок от плотности тока (рис. 3), что позволяет регулировать состав в достаточно узком диапазоне изменения тока для получения пленок, близких по составу к пермаллою $Ni_{81}Fe_{19}$.

В соответствии с изменением состава пленки происходит изменение магнитных свойств. На рис. 4 представлены зависимости удельной намагниченности B/h (h — толщина пленки пермаллоя) и коэрцитивной силы H_c от содержания железа Fe в пленке пермаллоя. Наилучшие магнитные параметры пленок пермаллоя получаются при содержании железа 18...20 %.

Отработан [4—6] технологический процесс локального осаждения из хлоридного электролита и получены пленки пермаллоя $Ni_{81}Fe_{19}$ с магнитными свойствами, аналогичными объемным образцам, равномерные по толщине и с малыми напряжениями без высокотемпературного отжига.

3. Методика приготовления хлоридного электролита

Приготовление хлоридного электролита исследовано с помощью спектрофотометра В-1100 в 10-миллиметровых кюветах [7]. При последовательном введении в воду навесок $FeCl_2$ получены спектральные коэффициенты направленного про-

пускания растворов с хлористым железом. Зависимость оптического пропускания на длинах волн 315...1050 нм водного раствора от концентрации FeCl_2 представлена на рис. 5.

Раствор имеет желто-коричневый цвет. Желтый цвет смотрится основным, а коричневый — отблеском от плавающих в жидкости коллоидных частиц. Спектральные коэффициенты направленного пропускания при последовательном добавлении навесок гидрата хлорида железа в раствор характеризуются пиками поглощения света при длинах волн 345 и 945 нм. После добавки борной кислоты спектрограмма изменяется в областях вдали от пиков поглощения. Раствор имеет слабую кислотность $\text{pH} = 5,6$. После отстоя в течение семи дней цвет раствора изменился на желто-зеленоватый и выпал красновато-коричневый осадок. Раствор фильтровали, и состав осадка проанализирован. Выпадает в осадок гидроксид трехвалентного железа.

Спектральные коэффициенты направленного пропускания при последовательном добавлении навесок гидрата хлорида никеля в раствор характеризуются пиками поглощения света на длинах волн 395, 725 и 985 нм. Раствор с добавкой 40 г/л борной кислоты H_3BO_3 имеет желто-зеленый цвет и темнеет при увеличении концентрации хлорида никеля, но практически не изменяет спектральную характеристику. После отстоя в течение семи дней цвет не изменяется и осадок не выпадает.

Смешивание одинаковых объемов растворов с железом, никелем и борной кислотой дает хлоридный электролит со спектрофотограммой, представленной на рис. 6. Спектральные коэффициенты направленного пропускания при смешивании растворов хлорида железа и никеля характеризуются пиками поглощения света на длинах волн 395, 725 и 985 нм, которые соответствуют никелю, имеющему в 4,26 раза большую концентрацию, чем железо. Растворы солей никеля и железа имеют значения $\text{pH} = 5,5$ и $3,6$ соответственно.

Добавка сахараина 1,6 г/л в этот электролит изменяет характеристику, уменьшая пропускание на длинах волн 500 и 900 нм в областях хорошего пропускания света для раствора хлорида никеля. Кислотность повышается, и $\text{pH} = 3,17$.

Добавка соляной кислоты 2 г/л в этот электролит изменяет характеристику, уменьшая поглощение света на длинах волн 540 и 860 нм. Эти области находятся вне пика поглощения света для растворов хлорида железа и никеля. Электролит становится заметно светлее. Коллоидные частицы растворяются. Кислотность хлоридного электролита $\text{pH} = 1,73$.

Нестабильность двухвалентного железа и переход в трехвалентное определяет все сложности получения заданного состава пленок пермаллоя, так

как трехвалентное железо осаждается с большой скоростью за счет заряда иона и увеличивает содержание железа в пленке. После фильтрации электролита в нем нет $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и добавка соляной кислоты понижает pH и просветляет электролит.

На процесс осаждения пленок пермаллоя существенное влияние оказывает методика приготовления хлоридного электролита, учитывающая взаимодействие основных и вспомогательных составляющих химикатов. Подавление образования ионов железа Fe^{3+} и очистка фильтрацией электролита от преципитатов трехвалентного железа обеспечивают конгруэнтное осаждение и дают основание утверждать, что аномальное осаждение определяется наличием у железа свойства изменять валентность с двух до трех. Удаление гидратов

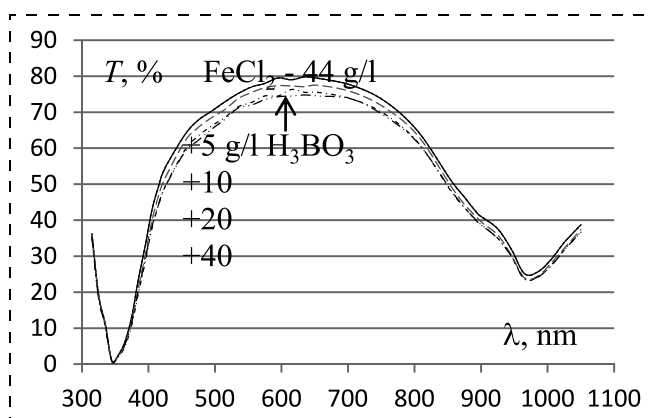


Рис. 5. Зависимость оптического пропускания T на длинах волн 315...1050 нм водного раствора с концентрацией FeCl_2 44 г/л с добавками борной кислоты 5; 10; 20; 40 г/л

Fig. 5. Dependence of the optical transmission of T in the wavelengths of 315...1050 nm of the water solutions with concentration of FeCl_2 44 g/l with additives of boric acid 5; 10; 20; 40 g/l

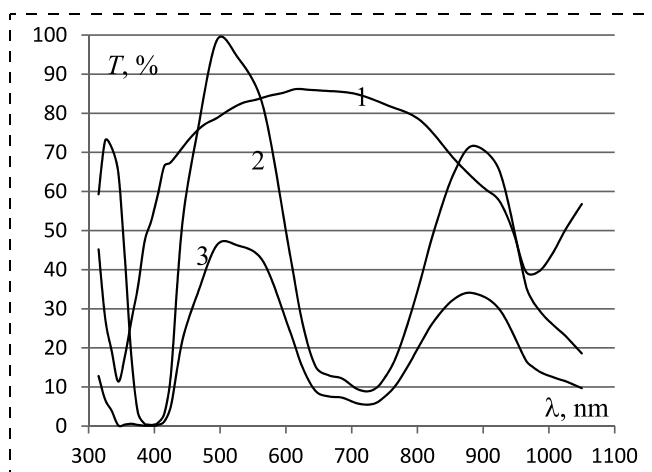


Рис. 6. Зависимость оптического пропускания T на длинах волн 315...1050 нм растворов с концентрациями, г/л: 1 — $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — 22; 2 — $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 112; 3 — FeCl_2 (22) + NiCl_2 (112) + H_3BO_3 (40)

Fig. 6. Dependence of the optical transmission of T in the wavelengths of 315...1050 nm of the solutions with concentrations, g/l: 1 — $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — 22; 2 — $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 112; 3 — FeCl_2 (22) + NiCl_2 (112) + H_3BO_3 (40)

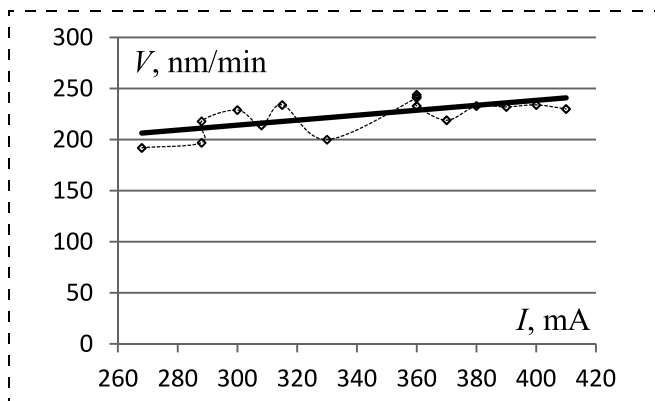


Рис. 7. Зависимость скорости осаждения пленок пермаллоя от тока процесса осаждения из хлоридного электролита

Fig. 7. Dependence of the speed of deposition of the permalloy films on the current of the process of deposition from the chloride electrolyte

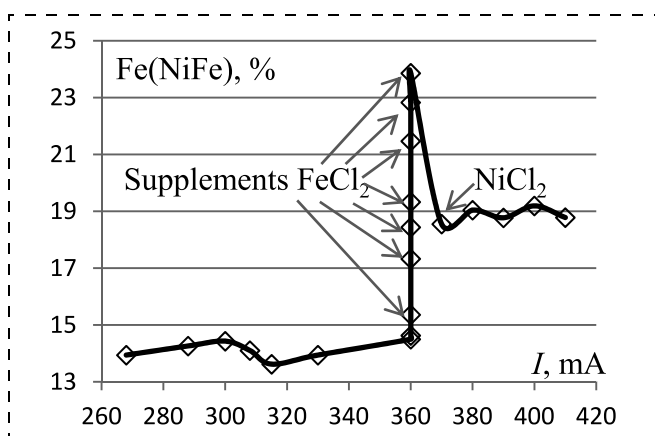


Рис. 8. Зависимость состава пленок пермаллоя от тока процесса осаждения из электролита типа I с добавками хлоридов железа и никеля

Fig. 8. Dependence of the composition of the permalloy films on the current of the process of deposition from type I electrolyte with additives of the chlorides of iron and nickel

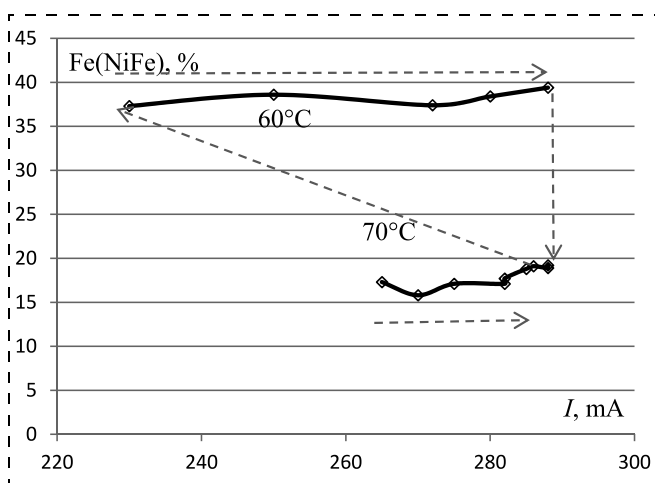


Рис. 9. Зависимость содержания железа Fe в пленках пермаллоя от тока I в хлоридном электролите с $C_{Ni}/C_{Fe} = 4,26$ при температуре 60 и 70 °C, pH = 1,9

Fig. 9. Dependence of the content of iron Fe in the permalloy films on the value of current I in the chloride electrolyte with $C_{Ni}/C_{Fe} = 4.26$ at the temperature of 60 and 70 °C, pH = 1.9

железа Fe^{3+} из раствора с помощью борной кислоты и фильтрации позволяет решить проблему аномального осаждения и обеспечить воспроизводимое получение пленок с составом, соответствующим заданному составу электролита, — конгруэнтное электрохимическое осаждение [8].

4. Электрохимическое осаждение пленок пермаллоя

Хлоридный электролит дает скорость осаждения 0,22 мкм/мин пленки пермаллоя с составом $Ni_{81}Fe_{19}$ после добавления хлорида железа для компенсации преимущественного осаждения никеля, как показано на рис. 7.

Состав пленок определяется, как показано на рис. 8, составом электролита и мало зависит от режима осаждения по значению тока. За два месяца использования электролита проведено 24 процесса осаждения с общей толщиной пленок 167 мкм. Электролит не истощается и не изменяет своих свойств. Хлоридный электролит с очисткой от трехвалентного железа и со стабилизацией соляной кислотой обеспечивает воспроизводимый процесс осаждения.

Зависимость состава пленок на рис. 9 получена при осаждении с температурой 70 °C из фильтрованного хлоридного электролита. Проведение 12 процессов при температурах электролита 60 и 70 °C сильно изменяет содержание железа в пленке. Оптическое пропускание за время проведения процессов осаждения и при выдержке не изменяется.

По данным рис. 9 видно, что последовательность проведения процессов и ток не влияли на состав, который определяется только температурой. В составе осажденных при температуре электролита 60 °C пленок пермаллоя содержится 39,4 % железа. В составе осажденных при температуре электролита 70 °C пленок пермаллоя содержится 19,2 % железа. По результатам рентгеноспектрального анализа при осаждении из одного и того же электролита при разных значениях тока получено различие содержания железа в 2 раза.

При растворении $FeCl_2$ pH уменьшается, значит, в результате диссоциации соли в воде образуются ионы гидроксила OH^- . При полной диссоциации образуются $Fe(OH)_2$ и $2HCl$ без изменения pH. При однократной ионизации $FeCl_2$ в виде $(Fe^{2+}Cl^-)^+$ второй ион хлора во взаимодействии с водой $Cl^- + H_2O$ образует HCl и избыток гидроксила OH^- . По принципу Ле-Шателье уменьшение концентрации ионов должно приводить к дальнейшему распаду молекул воды на ионы. Если один из ионов участвует в образовании электролита, то другой ион накапливается в растворе и изменяет pH среды.

Электрохимические эквиваленты для металлов с двойной валентностью дают закономерное изменение отношения скорости осаждения, соответствующего отношению их валентности. Прохождение тока при электрохимическом осаждении определяется зарядом ионов, поэтому трехвалентное железо, никель и кобальт осаждаются в 1,5 раза медленнее двухвалентных.

Изменение содержания железа в пленке в 2 раза можно связать с изменением в 2 раза заряда иона железа, из которого происходит осаждение, при более высокой температуре электролита — это ион Fe^{2+} . Ион с единичным зарядом — это $(\text{Fe}^{2+}\text{Cl}^-)^+$. В области около катода происходит передача одного электрона комплексу, осаждение железа на катоде и выделение иона Cl^- в электролит с изменением pH электролита в этой области.

5. Ионный баланс в электролите

В работе [9] рассматриваются ионные равновесия в электролите FeCl_2 по результатам термодинамических расчетов констант равновесия с учетом сложных реакций, а также уравнений баланса массы и заряда. Раствор FeCl_2 с концентрацией 4 моль/л при комнатной температуре содержит больше всего однократно заряженных ионов $(\text{Fe}^{2+}\text{Cl}^-)^+$, меньше ионов Fe^{2+} , немного нейтральных молекул и совсем мало ионов гидроксида $(\text{Fe}^{2+}\text{OH}^-)^+$. Добавление в раствор соляной кислоты увеличивает содержание однократно заряженных ионов $(\text{Fe}^{2+}\text{Cl}^-)^+$, нейтральной молекулы FeCl_2^0 , но уменьшает количество двукратно заряженных ионов Fe^{2+} .

При используемой [10] для осаждения пермаллоя концентрации FeCl_2 , равной порядка 0,1 моль/л, раствор содержит близкие значения концентраций однократно заряженных ионов $(\text{Fe}^{2+}\text{Cl}^-)^+$ и меньше ионов Fe^{2+} , причем при добавлении соляной кислоты разница между этими концентрациями увеличивается. Содержание нейтральной молекулы FeCl_2^0 и ионов гидроксида $(\text{Fe}^{2+}\text{OH}^-)^+$ значительно меньше, чем ионов $(\text{Fe}^{2+}\text{Cl}^-)^+$ и Fe^{2+} . По этим расчетам существенного влияния гидроксид $(\text{Fe}^{2+}\text{OH}^-)^+$ на осаждение не должен оказывать.

При нагреве электролита происходит усиление ионизации, и потому количество однократно заряженных ионов $(\text{Fe}^{2+}\text{Cl}^-)^+$ может стать меньше количества ионов Fe^{2+} , а нейтральных молекул становится совсем мало. Можно заключить, что установлено новое явление полной ионизации хлорида железа в электролите при температуре 70 °С.

При таком соотношении составляющих электролита концепция аномальности осаждения изменяется из подавления осаждения никеля гидроксидом железа на концепцию удвоения скорости осаждения железа из однозарядных ионов $(\text{FeCl})^+$

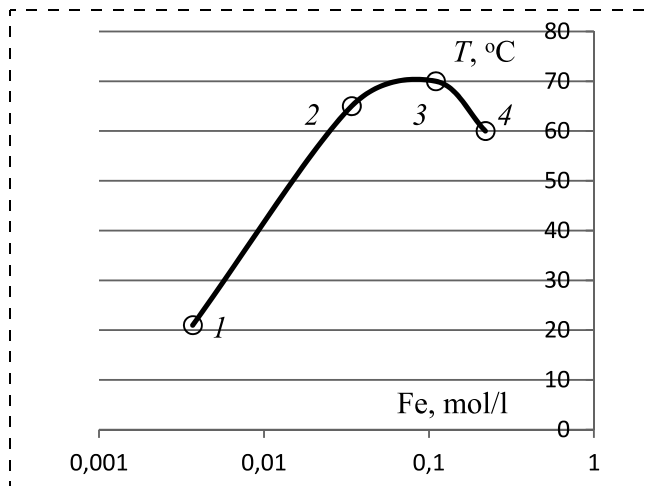


Рис. 10. Электрохимическое осаждение пленок сплава FeNi, содержащих 19 % железа, из электролитов с концентрацией атомов железа Fe: 1 — 0,0037 моль/л при температуре 21 °С; 2 — 0,034 моль/л при температуре 65 °С; 3 — 0,11 моль/л при температуре 70 °С; 4 — 0,22 моль/л при температуре 60 °С

Fig. 10. Electrochemical deposition of films of FeNi alloy containing 19 % of iron from the electrolytes with the concentration of atoms of iron Fe: 1 — 0.0037 mol/l at the temperature of 21 °C; 2 — 0.034 mol/l at the temperature of 65 °C; 3 — 0.11 mol/l at the temperature of 70 °C; 4 — 0.22 mol/l at the temperature of 60 °C

по сравнению с двухзарядными Fe^{2+} . При температуре 70 °С происходит изменение соотношения концентраций ионов за счет полной ионизации однозарядных ионов $(\text{FeCl})^+$. Осаждение из электролита с двухзарядными Fe^{2+} соответствует нормальному, общепринятому понятию об осаждении сплава никель—железо.

6. Электроосаждение при комнатной температуре

Заряд ионов в электролите зависит не только от температуры, но и от концентрации железа. Уменьшение концентрации, как хорошо известно, приводит к усилению электролитической диссоциации солей [11].

Из зависимости содержания железа в пленках пермаллоя от разбавления хлоридного электролита следует, что пленки пермаллоя с составом $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ получаются при электрохимическом осаждении из простого хлоридного электролита с отношением $C_{\text{Ni}}/C_{\text{Fe}} = 4,26$ и концентрации $\text{Fe}^{+2} = 0,004$ моль/л. Следовательно, при этих концентрациях хлоридов никеля и железа в электролите заряды ионов никеля и железа Ni^{2+} , Fe^{+2} имеют при разряде на катоде одинаковое значение 2 и позволяют получать при комнатной температуре пленки с составом, конгруэнтным составу электролита.

Изменение pH электролита соответствует переходу в электролите однозарядных ионов железа в двухзарядные ионы. В разбавленных простых хлоридных электролитах для осаждения сплава NiFe с отношением $C_{\text{Ni}}/C_{\text{Fe}} = 4,26$ подтверждается принцип влияния заряда ионов железа на состав пленок пермаллоя.

Зависимость температуры электролита для получения пленок пермаллоя, содержащих 19 % железа, представлена для выбранных концентраций атомов железа в растворе на рис. 10. При малых концентрациях хлоридов никеля, железа и комнатной температуре скорость осаждения значительно меньше, чем при больших концентрациях и температуре 70 °С.

7. Модель разряда ионов железа и никеля на катоде

Экспериментальные результаты получения пленок пермаллоя заданного состава [2—6] находят научное обоснование в виде исключения осаждения на катоде из хлоридного электролита однократно заряженных ионов двухвалентного и трехвалентного железа.

Условно механизм разряда ионов никеля и железа на катоде представлен на рис. 11 с указанием заряда ионов и особенностей хлоридного электролита с нагревом, очисткой или с малой концентрацией соли хлорида железа.

В литературе не рассматривалось задание соотношения компонентов в электролите, равное заданному составу компонентов в пленке. Не прово-

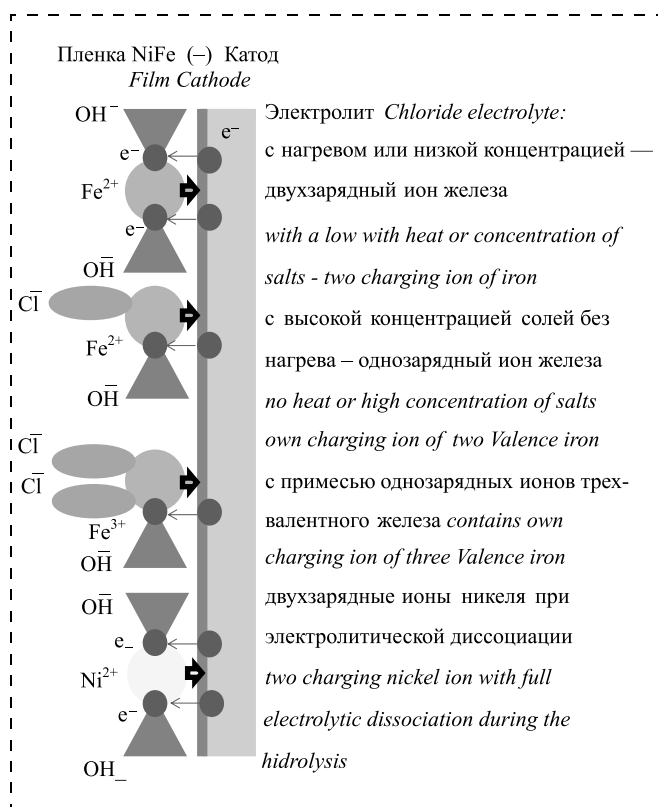


Рис. 11. Разряд ионов железа и никеля на катоде при электрохимическом осаждении NiFe из хлоридного электролита с нагревом, очисткой фильтрацией или с малой концентрацией соли хлорида железа

Fig. 11. Discharge of the ions of iron and nickel on the cathode during the electrochemical deposition of NiFe from the chloride electrolyte with heating, cleaning by filtration or with a small concentration of the salt of the iron chloride

дилась стабилизация электролита; никто из исследователей не связал аномальность осаждения с зарядом ионов железа, поэтому получение пленок пермаллоя являлось невозможным процессом. Последовательное изучение особенностей хлоридного электролита при спектрофотометрическом контроле [13] ранее не проводили. Проведенные исследования позволили создать следующую модель разряда ионов на катоде, определяющую электрохимическое осаждение пермаллоя.

При выбранной плотности тока вероятность разряда ионов зависит от их концентрации, а вклад в ток — от их заряда. При изменении плотности тока происходит изменение вклада разных ионов и изменение состава осадка. Разряд ионов на катоде определяет ток катода. Содержание ионов в электролите задает состав осадка. Однозарядные ионы дают больший осадок, чем двухзарядные. Изменение тока изменяет соотношение ионов в осадке. Это определяет зависимость состава осадка от тока.

При одинаковых зарядах ионов никеля и железа происходит конгруэнтное осаждение пермаллоя. Состав пленки не зависит от тока.

Результаты исследования доложены на 6-й Международной научно-технической конференции "Технологии микро- и нанoeлектроники в микро- наносистемной технике" [14].

Заключение

Подводя итоги анализа химических особенностей гидролиза хлорида железа, следует отметить, что исследователи в течение 65 лет [12] проводили электроосаждение сплава NiFe и получали преимущественное осаждение железа по отношению к никелю при всех составах электролита. Применяемые электролиты [15—27] характеризуются широким диапазоном молярного отношения никеля и железа. Причина аномальности электроосаждения преимущественно железа ранее в источниках не связывалась с главной особенностью ионов железа — существованием переменной валентности железа, одного и двух значений заряда ионов при гидролизе солей железа.

Выбор хлоридного электролита с отношением $C_{Ni}/C_{Fe} = 4,26$, разработка технологии приготовления электролита с фильтрацией и определение оптимальной температуры электролита позволили установить механизм аномального осаждения вследствие неполной ионизации атомов железа и обеспечить получение в пленке отношения $C_{Ni}/C_{Fe} = 4,26$ при комнатной температуре, без механических напряжений, при равномерной структуре и высоких магнитных параметрах без высокой температуры отжига. Установленное конгруэнтное осаждение при учете заряда ионов в электролите позволяет получать воспроизводимое электрохи-

мическое осаждение пермаллоя с преимущественным осаждением никеля, как это и должно быть при нормальном конгруэнтном осаждении.

Исследования параметров концентраторов магнитного поля проводили с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Функциональный контроль и диагностика микро- и наносистемной техники" на базе НПК "Технологический центр". Толщину пленок концентраторов измеряли с помощью анализатора микросистем MSA-500. Исследование магнитных характеристик — коэрцитивной силы и потока магнитного поля, определяемого намагниченностью концентраторов в составе пластин, проводили с использованием установки MESA-200. Исследование состава пленочных концентраторов магнитного поля проведено с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора Philips XL 40.

Список литературы

1. Амеличев В. В., Аравин В. В., Белов А. Н., Красюков А. Ю., Резнев А. А., Сауров А. Н. Создание интегральных компонентов усиления магнитного сигнала в беспроводной МЭМС на основе магниторезистивных элементов // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 3 (152). С. 29—33.
2. Тихонов Р. Д., Черемисинов А. А., Генералов С. С., Горелов Д. В., Поломошнов С. А., Казаков Ю. В. Получение концентраторов магнитного поля с помощью электрохимического осаждения пермаллоя // Нано- и микросистемная техника. 2015. № 3 (176). С. 51—57.
3. Тихонов Р. Д., Поломошнов С. А., Горелов Д. В., Казаков Ю. В., Черемисинов А. А. Варьирование магнитных свойств пленок пермаллоя // Нано- и микросистемная техника. 2016. Т. 18. № 9. С. 563—568.
4. Тихонов Р. Д. Способ электрохимического локального осаждения пленок пермаллоя $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ для интегральных микросистем: Патент РФ № 2623536 от 27.06.2017.
5. Tikhonov R. Congruent electrochemical deposition of NiFe alloy. Lambert Academic Publishing, 2019. 193 с.
6. Tikhonov R. D. Magnetic properties of permalloy films deposited electrochemically by the Tikhonov method // British Open Journal of Chemical Sciences. October 2018. Vol. 2, N. 2. P. 1—10, Available online at <http://borpub.com/Journals.php>.
7. Тихонов Р. Д., Поломошнов С. А., Амеличев В. В., Николаева Н. Н., Горелов Д. В., Казаков Ю. В., Зыбина Ю. С., Клиничкова Н. П. Исследование химических процессов приготовления хлоридного электролита для электроосаждения пленок пермаллоя // Нано- и микросистемная техника. 2018. Т. 20, № 1. С. 26—39.
8. Tikhonov R. D. Normal Electrochemical Deposition of NiFe Films // Advances in Research. 2017. Vol. 11 (2). P. 1—10.
9. Man-Seung Lee. Use of the Bromley Equation for the Analysis of Ionic Equilibria in Mixed Ferric and Ferrous Chloride Solutions at 25 °C // Metallurgical and materials transactions B. 2006. Vol. 37B. P. 173—179.
10. Tikhonov R. D. The effect of ion charge on ferric chloride hydrolysis during electrochemical deposition of NiFe alloy // British Open Journal of Chemical Sciences. 2018. Vol. 2, N. 1. P. 1—14. Available online at <http://borpub.com/Journals.php>
11. Коровин Н. В. Общая химия. М.: Высшая школа, 1998. 559 с.
12. Коровин Н. В. Катодные процессы при электроосаждении сплава никеля и железа // Журнал неорганической химии. 1957. № 2, 2259.

13. Тихонов Р. Д., Поломошнов С. А., Костюк Д. В. Спектрофотометрический контроль хлоридного электролита для электрохимического осаждения пермаллоя // Известия вузов. Электроника. 2019. № 2. С. 129—136.

14. Тихонов Р. Д., Поломошнов С. А., Амеличев В. В., Костюк Д. В., Черемисинов А. А. Электрохимическое осаждение пермаллоя со спектрофотометрическим контролем хлоридного электролита // Доклад на 6-й Международной научно-технической конференции "Технологии микро- и нанoeлектроники в микро- наносистемной технике", Москва, 20—22 февраля 2019 г.

15. Zh Li, Sun X., Zheng Y., Zhang H. Microstructure and magnetic properties of micro NiFe alloy arrays for MEMS application // J. Micromech. Microeng. 2013. Vol. 23 (8). P. 1—6.

16. Moniruzzaman M., Shorowordi K. M., Ashraf A., Taufique M. F. N. Fe—Ni alloy electrodeposition from simple and complex type sulfate electrolytes containing Ni/Fe ratio of 1 and 12 // Journal of Mechanical Engineering (The Institution of Engineers, Bangladesh), 2014. Vol. 44 (1). P. 50—56.

17. Cao Y., Wei G. Y., Ge H. L., Meng X. F. Study on preparation of NiFe films by galvanostatic electrodeposition // Surface Engineering. 2014. Vol. 30 (2). P. 97—101.

18. Tabakovic I., Gong J., Riemer S., Kautzky M. Influence of Surface Roughness and Current Efficiency on n Gradients of Thin NiFe Films Obtained by Electrodeposition // J. Electrochem. Soc. 2015. Vol. 162 (3). P. 102—108.

19. Dragos O., Chiriac H., Lupu N., Grigoras M., Tabacovic I. Anomalous Codeposition of *fcc* NiFe Nanowires with 5—55 % Fe and Their Morphology, Crystal Structure and Magnetic Properties // J. Electrochem. Soc. 2016. Vol. 163 (3). P. 83—94.

20. Schiavone G., Murray J., Perry R., Mount A. R., Desmulliez M. P. Y., Walton A. J. Integration of Electrodeposited Ni-Fe in MEMS with Low-Temperature Deposition and Etch Processes // Materials (Basel). 2017. Vol. 10 (3). P. 323—331. Published online 2017 Mar 22.

21. Wang F., Li L., Qiu Sh., Wang H. Ferronickel preparation using Ni—Fe co-deposition process // Journal of Central South University, 26 January 2017.

22. Torabinejad V., Aliofkhazraei M., Assareh S., Allahyarzadeh M. H., Rouhaghdam S. Electrodeposition of Ni—Fe alloys, composites, and nano coatings — A review // Journal of Alloys and Compounds. 2017. Vol. 691. P. 841—859.

23. Bialostocka A., Klekotka U., Kalska-Szostko B. Modulation of iron—nickel layers composition by an external magnetic field // Chemical Engineering Communications. 2019. Vol. 206, N. 6. P. 804—814.

24. Kashiwa Yu., Nagano N., Takasu T., Kobayashi Sh., Fukuda K., Nakano Hi. Effects of Electrolyte Composition and Additives on the Formation of Invar Fe—Ni Alloys with Low Thermal Expansion Electrodeposited from Sulfate Bath // The Iron and Steel Institute of Japan, J-STAGE home Tetsu-to-Hagane, 2018. Vol. 104, N. 10.

25. Zubar T. I., Fedosyuk V. M., Trukhanov A. V., Kovalova N. N., Astapovich K. A., Vinnik D. A., Trukhanova E. L., Kozlovskiy A. L., Zdorovets M. V., Solobai A. A., Tishkevich D. I., Trukhanov S. V. Control of Growth Mechanism of Electrodeposited Nanocrystalline NiFe Films // J. Electrochem. Soc. 2019. Vol. 166 (6). P. 173—180.

26. Deepthi K. A., Balachandran R., Ong B. H., Tan K. B., Wong H. Y., Yow H. K., Srimala S. Physical and electrical characteristics of NiFe thin films using ultrasonic assisted pulse electrodeposition // Applied Surface Science, 2016. Vol. 360 (1). P. 519—524.

27. Cesiulis H., Tsytaru N., Podlaha E. J., Li D., Sort J. Electrodeposition of Iron-Group Alloys into Nanostructured Oxide Membranes: Synthetic Challenges and Properties // Current Nanoscience. 2019. Vol. 15 (1). P. 84—99.

R. D. Tikhonov, Ph. D., Professor, Senior Researcher, R.Tikhonov@tcen.ru,
S. A. Polomoshnov, Ph. D., Head of Laboratory, **A. A. Cheremisinov**, Ph. D., Head of Department,
D. V. Gorelov, Junior Researcher,
Scientific-Manufacturing Complex "Technological Centre", Moscow, Zelenograd, 124498, Russian Federation

Corresponding author:

Tikhonov Robert D., Ph. D., Professor, Senior Researcher, Scientific-Manufacturing Complex "Technological Centre", Moscow, Zelenograd, 124498, Russian Federation, R.Tikhonov@tcen.ru

Permalloy-based Film Concentrators of the Magnetic Field

Received on May 20, 2019

Accepted on June 07, 2019

The authors investigated the properties of the film magnetic field concentrator obtained by the method of the electrochemical deposition of permalloy using a photoresist mask on the metallized surface of a silicon wafer. Deposition of NiFe alloys was carried out galvanostatically from a chloride electrolyte solution with $\text{pH} = 1.5\text{--}2.5$ at $70\text{ }^\circ\text{C}$. Definition of the deposition mechanism was done taking into account the removal of the ferric colloidal particles of iron by filtering and suppressing formation of the ions of the trivalent iron Fe^{3+} by the hydrochloric acid. The method ensured stability of the electrolyte, eliminated anomalous codeposition and achieved a congruent deposition of NiFe with the corresponding molar compounds of the sediment and electrolyte. The dependence of the magnetic parameters of the obtained concentrator on temperature was established. Technology was developed for local electrochemical deposition from chloride electrolyte and the permalloy films of $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ were obtained with the magnetic properties similar to 3-d sample. The concentrators can be used to enhance the magnetic field due to a low coercive force and high magnetic permeability, to reduce the lower limit of the range of the magnetosensitivity. Selection of the chloride electrolyte with ratio $C_{\text{Ni}}/C_{\text{Fe}} = 4.26$, development of the technology for preparation of the electrolyte and determination of the optimal electrolyte temperature allowed us to establish a mechanism for an abnormal deposition due to incomplete ionization of the atoms of iron.

Keywords: permalloy, magnetic field concentrators, chloride electrolyte, electrochemical deposition, spectrophotometric monitoring

For citation:

Tikhonov R. D., Polomoshnov S. A., Cheremisinov A. A., Gorelov D. V. Permalloy-based Film Concentrators of the Magnetic Field, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2019, vol. 21, no. 8, pp. 477—488.

DOI: 10.17587/nmst.21.477-488

Introduction

Concentrators of the magnetic field allow us to lower the bottom limit of the range of the values of intensity of the external magnetic field measured by the magnetosensitive elements due to magnetization. The main objective in designing of the concentrators of the magnetic flux is achievement of high values of the coefficients of strengthening of the magnetic field at a simultaneous reduction of the geometrical sizes of the concentrator itself. The material of the concentrator should ensure a low coercive force and high magnetic permeability [1]. Such requirements are met by the magnetosoft material — permalloy. The physical properties of the permalloy films are defined by the method for their receiving. In case of the electrochemical deposition the physical and chemical properties of the alloys differ from the alloys received by the thermal method (for example, the ion-beam deposition).

1. Research of the time of maturing of the sulfate-chloride electrolyte

This research was carried out on 12 samples made in the standard mode of deposition [2]. On the 8—11th days of the use of two liters of the electrolyte with selection of a portion for each process of the deposition, in the electrochemical cell on the plates the magnetic properties were measured presented in fig.1 in the form of the dependence of the magnetization and the coercive force on the hold-up time of the electrolyte. On the plate with the hold-up time of 9 days: the received magnetic flux of magnetization was 81 nWb, the coercive force was less than 1 Oe. High magnetization was connected not with its thickness, but with the composition of the film. This dependence demonstrates instability of the sulfate-chloride electrolyte.

2. Dependence of the composition and the magnetic properties of the permalloy films on the conditions of deposition in an electrochemical installation

The electrolyte was mixed by a magnetic mixer in a galvanic bathtub, while the temperature was maintained automatically [3]. The anode from a nickel foil and the cathode with a nickel ring electrode contacting with the platform of a silicon plate metallized by nickel, were fixed vertically. During preparation of the solution of the chloride electrolyte, the correlation of the atoms of nickel and iron in it was selected as equal to 4.26, which corresponded to the correlation of the same elements in $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ alloy. Adjustment of pH was carried out by addition of the hydrochloric acid to the composition of the electrolyte. The deposition from the chloride electrolyte with the hydrochloric acid showed that at $\text{pH} = 1.7$ the electrolyte did not contain slime and the film was not soiled by the precipitations of iron and sulfur, the electrolyte was stable and ensured a high growth rate of the films. The speed of deposition and composition of a permalloy film depended on the density of the current proceeding through the areas of the cathode, limited by a photoresistive mask.

Fig. 2 (see the 4-th side of cover) presents a photo of the concentrators of the magnetic field with the thickness of the permalloy film of 15 μm . The electrochemical deposition of the film was carried out from the electrolyte with the correlation of the doses of nickel and iron of 4.26, and the hydrochloric acid was added with hashing at the temperature of $70\text{ }^\circ\text{C}$. The photo shows that the permalloy film has a uniform composition, a plain surface free of the defects and mechanical stresses, with a good adhesion to the substrate.

Variation of the speed of deposition at a high temperature of the electrolyte reduces the dependence of the composition of the films on the current density (fig. 3), which allows us to control the composition in a rather narrow range of variation of the current for receiving films close by composition to $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ permalloy.

In accordance with the change of the composition of a film there is a change of the magnetic properties. Fig. 4 presents the dependences of the specific magnetization B/h (h — permalloy film thickness) and the coercive force of H_C on the content of iron Fe in a permalloy film. The best magnetic parameters of the permalloy films are obtained at the content of iron of 18...20 %.

A technological process [4—6] was developed for a local deposition of the chloride electrolyte, and $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ permalloy films were obtained with the magnetic properties similar to the volume samples, with a uniform thickness and small stresses without a high-temperature annealing.

3. Method for preparation of the chloride electrolyte

Preparation of the chloride electrolyte was investigated by means of V-1100 spectrophotometer in 10-millimeter ditches [7]. At a consecutive introduction of FeCl_2 hinge plates into water the spectral coefficients of the regular transmission of the solutions with the chloride iron were received. The dependence of the optical transmission on the wavelengths of 315...1050 nm of the water solution on the concentration of FeCl_2 is presented in fig. 5.

The solution has a yellow-brown color. The yellow color looks like the basic, and the brown color — as a reflection from the colloidal particles floating in the liquid. The spectral coefficients of the regular transmission at a consecutive addition of the hinge plates of the hydrate of the chloride of iron in the solution were characterized by the peaks of absorption of light in the wavelengths of 345 and 945 nm. After an additive of the boric acid the spectrogram changed in the areas, far from the absorption peaks. The solution had a weak acidity — $\text{pH} = 5.6$. After a seven-day sediment the color of the solution changed to the yellow-greenish one and a henna-red deposit appeared. The solution was filtered, and the composition of the deposit was analyzed. The deposit was the hydroxide of the trivalent iron.

In case of consecutive addition of the hinge plates of the hydrate of chloride of nickel in the solution, the spectral coefficients of the regular transmission were characterized by the peaks of absorption of light in the wavelengths of 395, 725 and 985 nm. The solution with an additive of 40 g/l of the boric acid H_3BO_3 had a yellow-green color, and it darkened at the increase of the concentration of the chloride of nickel, but it practically did not change the spectral characteristic. After the seven day sediment the color did not change and the deposit did not appear.

Mixing of the identical volumes of the solutions with iron, nickel and boric acid produced the chloride electrolyte with the spectrogram presented in fig. 6. The spectral coefficients of the regular transmission during mixing of the solutions of the chloride of iron and nickel were characterized by the peaks of absorption of light in the wavelengths of 395, 725 and 985 nm, which corresponded to the nickel with the concentration 4.26 times bigger than that of iron. The solutions of the salts of nickel and iron had the values of $\text{pH} = 5.5$ and 3.6, respectively.

An additive of 1.6 g/l of saccharin into this electrolyte changed the characteristic, reducing the transmission in the wavelengths of 500 and 900 nm in the areas of good trans-

mission of light for the nickel chloride solution. Acidity increased and $\text{pH} = 3.17$.

An additive of 2 g/l of the hydrochloric acid to this electrolyte changed its characteristic, reducing the absorption of light in the wavelengths of 540 and 860 nm. These areas were out of the peak of absorption of light for the solutions of the chloride of iron and nickel. The electrolyte became much lighter. The colloidal particles were dissolved. The acidity of the chloride electrolyte $\text{pH} = 1.73$.

The instability of the bivalent iron and the transition to the trivalent one defined all the problems with receiving the set composition of the permalloy films, because the trivalent iron due to the ion charge was deposited with a high speed and increased the content of the iron in the film. After filtration of the electrolyte there was no $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in it and an additive of the hydrochloric acid lowered pH and clarified the electrolyte.

The process of deposition of the permalloy films was significantly effected by the method of preparation of the chloride electrolyte considering interaction of the main and auxiliary components—chemicals. Suppression of formation of the ions of iron Fe^{3+} and cleaning of the electrolyte of the precipitates of the trivalent iron by filtration ensured a congruent deposition and gave grounds to assert that the abnormal deposition was defined by the property of iron to change its valence from two to three. Removal of the hydrates of iron Fe^{3+} from the solution by means of the boric acid and filtration allowed us to solve the problem of the abnormal deposition and ensure a reproducible obtaining of films with the composition corresponding to the set composition of the electrolyte — congruent electrochemical deposition [8].

4. Electrochemical deposition of the permalloy films

The chloride electrolyte ensures the speed of deposition of $0.22 \mu\text{m}/\text{min}$ for the permalloy film with the composition of $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ after addition of the iron chloride for compensation of the predominantly deposition of nickel, as is shown in fig. 7.

As it is demonstrated in fig. 8, the composition of the films is defined, by the composition of the electrolyte and depends little on the deposition mode by the value of the current. In two months of the use of the electrolyte 24 processes of deposition with the total thickness of films of $167 \mu\text{m}$ were carried out. The electrolyte was not exhausted and did not change its properties. The chloride electrolyte, cleaned of the trivalent iron and using stabilization due to the hydrochloric acid, ensured the reproducible deposition process.

The dependence of the composition of the films in fig. 9 was received during deposition at the temperature of 70°C from the filtered chloride electrolyte. Carrying out of 12 processes at the electrolyte temperatures of 60 and 70°C changed radically the content of the iron in the film. The optical transmission during the deposition processes and during the hold-up time did not change.

As is visible in fig. 9, the sequence of carrying out of the processes and the current did not influence the composition, which was determined only by the temperature. The composition of the permalloy films deposited at the electrolyte temperature of 60°C contained 39.4 % of iron. The composition of the permalloy films deposited at the electrolyte temperature of 70°C contained 19.2 % of iron. According to an X-ray spectral analysis, as a result of the deposition from the same electrolyte at different values of the current, the content of the received iron differed in 2 times.

During dissolution of FeCl_2 pH decreases, and that means, as a result of the dissociation of the salt the hydroxyl

ions of OH^- are formed in the water. At a full dissociation, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ and 2HCl are formed without a change of pH. In case of a single ionization of FeCl_2 in the form of $(\text{Fe}^{2+}\text{Cl}^-)^+$ the second ion of chlorine in interaction with $\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ forms HCl and a surplus of hydroxyl OH^- . According to Le-Chatelier's principle, a reduction of the concentration of ions should lead to a further disintegration of the molecules of water into ions. If one of the ions participates in formation of the electrolyte, then another ion is accumulated in the solution and changes pH of the environment.

The electrochemical equivalents for metals with a double valence ensure a natural variation of the correlation of the speed of the deposition, corresponding to the correlation of their valence. Passing of the current during the electrochemical deposition is defined by the charge of the ions, therefore, the trivalent iron, nickel and cobalt are deposited 1.5 times slower than the bivalent ones.

The change of the content of iron in a film can be connected with the change in two times of the charge of the iron ion, from which a deposition occurs, at a higher temperature of the electrolyte this is the ion of Fe^{2+} . The ion with a single charge is $(\text{Fe}^{2+}\text{Cl}^-)^+$. In the area near the cathode a transfer occurs of one electron to the complex, deposition of iron on the cathode and emission of an ion of Cl^- into the electrolyte with a change of pH of the electrolyte in this area.

5. Ion balance in the electrolyte

In the work [9] the ion balances in FeCl_2 electrolyte are considered by the results of the thermodynamic calculations of the constants of balance, taking into account complex reactions and also the equations of balance of the weight and the charge. FeCl_2 solution with the concentration of 4 mol/l at the room temperature contains mostly the singly loaded ions $(\text{Fe}^{2+}\text{Cl}^-)^+$, less amount of Fe^{2+} ions, a few of the neutral molecules and very few of the ions of the hydroxide $(\text{Fe}^{2+}\text{OH}^-)^+$. Addition of the hydrochloric acid to the solution increases the content of the singly loaded ions $(\text{Fe}^{2+}\text{Cl}^-)^+$, the neutral molecule FeCl_2^0 , but reduces the quantity of the doubly charged Fe^{2+} ions.

At the concentration used for deposition [10] of the permalloy FeCl_2 equal to about 0.1 mol/l the solution contains the values close of the singly charged ions $(\text{Fe}^{2+}\text{Cl}^-)^+$ and less of ions of Fe^{2+} , at that, in case of addition of the hydrochloric acid the difference between these concentrations increases. The content of the neutral molecule of FeCl_2^0 and ions of the hydroxide $(\text{Fe}^{2+}\text{OH}^-)^+$ is considerably less, than that of the ions $(\text{Fe}^{2+}\text{Cl}^-)^+$ and Fe^{2+} . According to these calculations, the hydroxide $(\text{Fe}^{2+}\text{OH}^-)^+$ should not render a significant effect on the deposition.

Heating of the electrolyte causes strengthening of the ionization and, therefore, the quantity of the singly charged ions $(\text{Fe}^{2+}\text{Cl}^-)^+$ can become less than the quantity of the ions of Fe^{2+} , while the neutral molecules become very few. It is possible to conclude that a new phenomenon was discovered of a full ionization of the chloride of iron in the electrolyte at the temperature of 70 °C.

At such a correlation of the components of the electrolyte the concept of anomaly of deposition changes from the suppression of the nickel deposition by iron hydroxide to the concept of doubling of the speed of the deposition of iron from the singly charged ions $(\text{FeCl})^+$ in comparison with the doubly charged ions of Fe^{2+} . At the temperature of 70 °C there is a change in the correlation of the concentrations of the ions due to a full ionization of the doubly charged ions $(\text{FeCl})^+$. The deposition from the electrolyte with the doubly charged

Fe^{2+} corresponds to the normal, accepted concept about deposition of the nickel-iron alloy.

6. Electrodeposition at the room temperature

The charge of the ions in the electrolyte depends not only on the temperature, but also on the concentration of iron. As it is well known, a reduction of the concentration leads to strengthening of the electrolytic dissociation of the salts [11].

From the dependence of the content of iron in the permalloy films on the dilution of the chloride electrolyte it follows that the permalloy films with the composition of $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ are obtained during an electrochemical deposition from a simple chloride electrolyte with correlation of $C_{\text{Ni}}/C_{\text{Fe}} = 4.26$ and concentration of $\text{Fe}^{2+} = 0.004$ mol/l. Therefore, at these concentrations of the chlorides of nickel and iron in the electrolyte the charges of ions of nickel and iron, Ni^{2+} and Fe^{2+} , during a discharge on the cathode have the identical value of 2, which allows us to receive films with the composition congruent to the composition of the electrolyte at the room temperature.

Variation of pH of the electrolyte corresponds to the transition of the singly charged ions of iron to the doubly charged ions in the electrolyte. In the diluted simple chloride electrolytes for deposition of NiFe alloy with the correlation of $C_{\text{Ni}}/C_{\text{Fe}} = 4.26$ the principle of the influence of the charge of ions of iron on the composition of the permalloy films is confirmed.

The dependence of the temperature of the electrolyte for receiving of the permalloy films, containing 19 % of iron, for selected concentrations of the atoms of iron in the solution, is presented in fig. 10. In case of small concentrations of the chlorides of nickel and iron, and at the room temperature the speed of deposition is considerably less, than in case of high concentrations and temperature of 70 °C.

7. Model of a discharge of ions of iron and nickel on the cathode

The experimental results of receiving of the permalloy films of the set composition [2–6] find their scientific justification in the form of exception of a deposition on the cathode from the chloride electrolyte of the singly charged ions of the bivalent and trivalent iron.

Schematically, the mechanism of the discharge of the ions of nickel and iron on the cathode is presented in fig. 11 with indication of the charge of the ions and features of the chloride electrolyte with heating, cleaning or with a small concentration of the salt of the chloride of iron.

In literature, setting of the correlation of the components in the electrolyte equal to the set composition of the components in a film was not considered. Electrolyte stabilization was not carried out. None of the researchers connected the anomaly of the deposition with the charge of the ions of iron. Therefore, receiving of the permalloy films was not a reproducible process. A consecutive studying of the features of the chloride electrolyte under a spectrophotometric control [13] was not carried out earlier. The conducted research works allowed us to create the following model of the discharge of the ions on the cathode defining the electrochemical deposition of the permalloy.

At the selected current density the probability of the discharge of the ions depends on their concentration, and the contribution to the current — on their charge. At a change of the density of the current there is a change of the contribution of different ions and change of the composition of the deposit. The discharge of the ions on the cathode defines the cathode current. The content of the ions in the electrolyte sets the com-

position of the deposit. The singly charged ions produce a bigger deposit, than the doubly charged ones. Variation of the current changes the correlation of the ions in the deposit. This defines the dependence of the composition of a deposit on the current.

At the identical charges of the ions of nickel and iron there is a congruent deposition of the permalloy. The composition of a film does not depend on the current.

The results of the research were presented at the 6th international scientific and technical conference "Technologies of Micro and Nanoelectronics in the Micro Nanosystem Equipment" [14].

Conclusion

Summing up the results of the analysis of the chemical features of the hydrolysis of the chloride of iron we should point out that within 65 years the researchers [12] carried out electrodeposition of NiFe alloy and received primary deposition of iron in relation to nickel at all the compositions of the electrolyte. The applied electrolytes [15–27] were characterized by a wide range of the molar correlation of nickel and iron. The reason for the anomaly of the electrodeposition was that the primary deposition of iron in the sources earlier was not connected with the main feature of the ions of iron — existence of a variable valence of iron, one and two values of the charge of ions at the hydrolysis of the salts of iron.

Selection of the chloride electrolyte with the correlation of $C_{Ni}/C_{Fe} = 4.26$, development of the technology for preparation of the electrolyte with filtration and determination of the optimal temperature of the electrolyte allowed us to discover the mechanism of the abnormal deposition owing to an incomplete ionization of the atoms of iron, and to ensure the correlation of $C_{Ni}/C_{Fe} = 4.26$ in the film at the room temperature, without mechanical stresses, at a uniform structure and high magnetic parameters, without a high temperature of annealing. The established congruent deposition with account of the charge of the ions in the electrolyte allows us to receive a reproducible electrochemical deposition of the permalloy with a primary deposition of nickel, as it should be at a normal congruent deposition.

The research of the parameters of the concentrators of the magnetic field were conducted with the use of the equipment of the Center of Collective Use "Functional Control and Diagnostics of the Micro and Nanosystem Technologies" on the basis of NPK Technological Center. The thickness of the films of the concentrators was measured by means of MSA-500 analyzer of microsystems. The research of the magnetic characteristics — the coercive force and flux of the magnetic field determined by the magnetization of the concentrators as parts of the plates, was carried out with the use of the MESA-200 installation. The research of the composition of the film concentrators of the magnetic field was done by means of PhilipsXL 40 energy-dispersive x-ray microanalyzer.

References

1. Amelichev V. V., Aravin V. V., Belov A. N., Krasjukov A. Ju., Reznev A. A., and Saurov A. N. Sozdanie integral'nyh komponentov usileniya magnitnogo signala v besprovodnoj MEMS na osnove magniterezistivnyh elementov, *Nano- i microsistemnay tekhnika*, 2013, no. 3 (152), pp. 29–33 (in Russian).
2. Tikhonov R. D., Cheremisinov A. A., Generalov S. S., Gorelov D. V., Polomoshnov S. A., Kazakov Ju. V. Obtaining of Magnetic Field Concentrators with the Use of Electrochemical Deposition of Permalloy, *Nano- i microsistemnay tekhnika*, 2015, no. 3 (176), pp. 51–57 (in Russian).

3. Tikhonov R. D., Polomoshnov S. A., Gorelov D. V., Kazakov Ju. V., and Cheremisinov A. A. Var'irovanie magnitnih svoystv plenok permalloy, *Nano- i microsistemnay tekhnika*, 2016, vol. 18, no. 9, pp. 563–568 (in Russian).
4. Tikhonov R. D. Sposob elektrohimicheskogo lokalnogo osajdeniy plenok permalloy Ni81Fe19 dly integralnykh microschem, *Patent RF № 2623536*, 27.06.2017.
5. Tikhonov R. Congruent electrochemical deposition of NiFe alloy, *Lambert Academic Publishing*, P. 193, 2019.
6. Tikhonov R. D. Magnetic properties of permalloy films deposited electrochemically by the Tikhonov method, *British Open Journal of Chemical Sciences*, 2018, vol. 2, no. 2, October 2018, pp. 1–10, available online at <http://borpub.com/Journals.php>.
7. Tikhonov R. D., Polomoshnov S. A., Amelichev V. V., Nikolaeva N. N., Gorelov D. V., Kazakov Ju. V., Klinchikova N. P., and Zybina Iu. S., Varyirovanie magnitnich svoystv plenok permalloy, *Nano- i microsistemnay tekhnika*, 2018, vol. 20, no. 1, pp. 26–39.
8. Tikhonov R. D. Normal Electrochemical Deposition of NiFe Films, *Advances in Research*, 2017, vol. 11, no. 2, pp. 1–10.
9. Man-Seung Lee. Use of the Bromley Equation for the Analysis of Ionic Equilibria in Mixed Ferric and Ferrous Chloride Solutions at 25 °C, *Metallurgical and materials transactions B*, 2006, vol. 37B, pp. 173–179.
10. Tikhonov R. D. The effect of ion charge on ferric chloride hydrolysis during electrochemical deposition of NiFe alloy, *British Open Journal of Chemical Sciences*, 2018, vol. 2, no. 1, August 2018, pp. 1–14, available online at <http://borpub.com/Journals.php>.
11. Korovin N. V. General chemistry, Moscow, Vysshay shkola Publ, 1998, 559 p. (in Russian).
12. Korovin N. V. O katodnom processe pri elektroosajdenii splava jelezo-nikel, *Journal neorganicheskoy khimii*, 1957, vol. 2, no. 9, pp. 2259–2263 (in Russian).
13. Tikhonov R. D., Polomoshnov S. A., Kostuk D. V. Spektrofotograficheskiy kontrol khlorid elektrolit dly elektrohimicheskogo osajdeniy permalloy, *Izvestiy vuzov. Elektronika*, 2019, no. 2, pp. 129–136 (in Russian).
14. Tikhonov R. D., Polomoshnov S. A., Amelichev V. V., Kostuk D. V., Cheremisinov A. A. Spektrofotograficheskiy kontrol khlorid elektrolit dly elektrohimicheskogo osajdeniy permalloy, *Doklad na 6 MNTK "Tehnologii mikro- i nanoelektroniki"*, Moscow, 2019.
15. Li Zh., Sun X., Zheng Y., Zhang H. Microstructure and magnetic properties of micro NiFe alloy arrays for MEMS application, *J. Micromech. Microeng.*, 2013, vol. 23, no. 8, pp. 1–6.
16. Moniruzzaman M., Shorowordi K. M., Ashrafal A., and Taufique M. F. N. Fe–Ni alloy electrodeposition from simple and complex type sulfate electrolytes containing Ni/Fe ratio of 1 and 12, *Journal of Mechanical Engineering (The Institution of Engineers, Bangladesh)*, 2014, vol. 44, no. 1, pp. 50–56.
17. Cao Y., Wei G. Y., Ge H. L., Meng X. F. Study on preparation of NiFe films by galvanostatic electrodeposition, *Surface Engineering*, 2014, vol. 30, no. 2, pp. 97–101.
18. Tabakovic I., Gong J., Riemer S. and Kautzky M. Influence of Surface Roughness and Current Efficiency on n Gradients of Thin NiFe Films Obtained by Electrodeposition, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, no. 3, pp. 102–108.
19. Dragos O., Chiriac H., Lupu N., Grigoras M., Tabacovic I. Anomalous Codeposition of fcc NiFe Nanowires with 5–55 % Fe and Their Morphology, Crystal Structure and Magnetic Properties, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, no. 3, pp. 83–94.
20. Schiavone G., Murray J., Perry R., Mount A. R., Marc Desmulliez P. Y., and Walton A. J. Integration of Electrodeposited Ni–Fe in MEMS with Low-Temperature Deposition and Etch Processes, *Materials (Basel)*, 2017, vol. 10, no. 3, pp. 323–331. Published online 2017 Mar 22.
21. Wang F., Li L., Qiu Sh., Wang H. Ferronickel preparation using Ni–Fe co-deposition process, *Journal of Central South University*, 26 January 2017.
22. Torabinejad V., Aliofkhazraei M., Assareh S., Allahyarzadeh M. H., and Rouhaghdam S. Electrodeposition of Ni–Fe

alloys, composites, and nano coatings- A review, *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 691, pp. 841–859.

23. Bialostocka A., Klekotka U., Kalska-Szostko B. Modulation of iron–nickel layers composition by an external magnetic field, *Chemical Engineering Communications*, 2019, vol. 206, no. 6, pp. 804–814.

24. Kashiwa Yu., Nagano N., Takasu T., Kobayashi Sh., Fukuda K., Nakano Hi. Effects of Electrolyte Composition and Additives on the Formation of Invar Fe–Ni Alloys with Low Thermal Expansion Electrodeposited from Sulfate Bath, *Japan, The Iron and Steel Institute of Japan, J-STAGE home Tetsu-to-Hagane*, 2018, vol. 104, no. 10, pp. 585–593.

25. Zubar T. I., Fedosyuk V. M., Trukhanov A. V., Kovalova N. N., Astapovich K. A., Vinnik D. A., Trukhanova E. L.,

Kozlovskiy A. L., Zdorovets M. V., Solobai A. A., Tishkevich D. I., and Trukhanov S. V. Control of Growth Mechanism of Electrodeposited Nanocrystalline NiFe Films, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, no. 6, pp. 173–180.

26. Deepthi K. A., Balachandran R., Ong B. H., Tan K. B., Wong H. Y., Yow H. K., and Srimala S. Physical and electrical characteristics of NiFe thin films using ultrasonic assisted pulse electrodeposition, *Applied Surface Science*, 2016, vol. 360, no. 1, pp. 519–524.

27. Cesiulis H., Tsytsaru N., Podlaha E. J., Li D., and Sort J. Electrodeposition of Iron–Group Alloys into Nanostructured Oxide Membranes: Synthetic Challenges and Properties, *Current Nanoscience*, 2019, vol. 15, no. 1, pp. 84–99.

УДК 53.06

DOI: 10.17587/nmst.21.488-493

Д. А. Коива, мл. науч. сотр., dkoiva616@gmail.com,

Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук (ИНМЭ РАН), Москва, Национальный исследовательский университет "МИЭТ", Зеленоград

Г. Д. Дюдьбин, мл. науч. сотр., В. С. Белов, мл. науч. сотр., Г. А. Рудаков, науч. сотр.,

С. В. Булярский, д-р физ.-мат. наук, проф., гл. науч. сотр.,

Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук (ИНМЭ РАН), Москва

ВЛИЯНИЕ МОЩНОСТИ МАГНЕТРОНА И ПОТОКА КИСЛОРОДА НА МОРФОЛОГИЮ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА

Поступила в редакцию 25.04.2019

Проведена серия экспериментов по формированию тонких пленок диоксида титана при различных параметрах. Исследована морфология тонких пленок TiO_2 методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Проведены исследования морфологии и стехиометрии структур, проведена оценка изменения скорости роста тонких пленок при заданном времени осаждения. Было выявлено влияние параметров осаждения на морфологию структуры.

Ключевые слова: оксид титана, тонкие пленки, атомно-силовая микроскопия, Оже-электронная спектроскопия, дефектообразование

Введение

За последние 20 лет в областях физики и химии твердого тела, связанных с оксидами металлов, было сделано множество открытий, например высокотемпературная сверхпроводимость, гигантское магнетосопротивление [1–7], двумерный электронный газ. Большое количество публикаций по данной теме свидетельствует об интенсивных работах по исследованию методов получения тонких пленок оксидных металлов и изучению их физико-химических свойств. Данные исследования связаны не только с развитием фундаментальных научных идей в области физики твердого тела, но и с прикладными аспектами использования оксидных материалов в современных областях техники, таких как микроэлектроника, энергетика, радиолокация и связь.

Оксид титана (TiO_2) представляет собой технологически важный оксид переходного металла, широко используемый в фотокатализе [8], солнечных элементах [9, 10], а также является материалом для создания элементов памяти произвольного до-

ступа (*magnetic random access memory*, MRAM) на магнитных туннельных переходах [11].

Получение совершенных пленок оксида титана затруднено тем, что данный материал имеет несколько стабильных фаз с различной кристаллической структурой, вследствие чего в процессе роста структур TiO_2 , а также при их отжиге в кристаллической решетке могут возникать различные поверхностные и объемные дефекты.

Для кристаллической решетки TiO_2 основными типами дефектов являются вакансии кислорода, межузельные атомы титана, а также плоскости кристаллографического сдвига, концентрация которых зависит от условий кислородной дефектности [12–14]. В области составов $TiO_{1,9996}$ – $TiO_{1,9999}$ доминирующим типом дефектов являются межузельные ионы Ti^{3+} и Ti^{4+} . Плоскости кристаллографического сдвига образуются в диапазоне TiO_{2-x} при значениях $x = 0..0,0035$ [15]. Кроме того, существенно влияют на дефектность полученных пленок TiO_2 режимы нагрева и охлаждения в процессе синтеза и последующего отжига.

Значительное влияние на оптические, электрические и химические свойства диоксида титана оказывают дефекты кристаллической решетки. В частности, интенсивное оптическое поглощение нанокристаллов TiO_2 , восстановленных в атмосфере водорода до черного цвета, в видимой области спектра объясняется появлением кислородных вакансий и примесных атомов водорода на поверхности наночастиц и их самоорганизацией в фазы переменного состава при сохранении кристаллического ядра [16].

В работах [17–20] были исследованы механизмы диффузии различных типов дефектов кристаллической решетки TiO_2 . Они показали, что кислород диффундирует по вакансионному механизму, а избыточные ионы титана перемещаются по межузельному механизму, двигаясь внутри октаэдрических каналов вдоль направления $\langle 001 \rangle$.

Учитывая то, что характер структурных дефектов в готовой пленке сильно зависит от режимов осаждения данного материала, было проведено исследование влияния параметров синтеза на морфологию тонких пленок оксида титана.

Экспериментальная часть

Формирование пленок осуществлялось посредством осаждения оксида титана на термически окисленные пластины монокристаллического кремния *n*-типа ($\rho_n \approx 0,001 \dots 0,005 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) толщиной 460 мкм. Толщина оксида — 1,7 мкм. Вся серия подложек на этапе подготовки подвергалась гидромеханической очистке от загрязнений на установке DNS Screen.

Для осаждения тонких пленок было использовано высокочастотное магнетронное распыление, благодаря чему удалось получить пленки заданного состава, в том числе стехиометрического. Расстояние между мишенью и подложкой для всех экспериментов было зафиксировано на уровне 45 мм. Напыление тонкой пленки TiO_2 осуществлялось из мишени металлического титана чистотой 99,97 % в смеси аргона с кислородом в определенной пропорции. Перед непосредственно напылением пленок на подложку мишень предварительно распыляли на специальную заслонку, чтобы удалить с нее слой оксида, образовавшийся во время предыдущих процессов.

Остаточное давление в вакуумной камере составляло $5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. Рабочее давление фиксировалось на уровне $2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. при распылении в среде аргон/кислород. Подача рабочих газов в камеру осуществлялась с помощью двух автоматических регуляторов расхода газа, с точностью задания и точностью поддержания газовой смеси $\pm 0,8 \%$, что позволяло задавать концентрацию газов в рабочей газовой смеси аргон-кислород с точностью $\pm 1,6 \%$.

Режимы нанесения тонкопленочных структур
Deposition parameters for TiO_2 thin-film

Номер образца <i>Sample number</i>	Ar/O ₂ , см ³ /мин <i>Ar/O₂, cm³/min</i>	Мощность магнетрона, Вт <i>Magnetron power, W</i>
1	20:5	300
2	20:15	300
3	20:30	300
4	20:5	200
5	20:15	200
6	20:30	200

Режимы распыления для обоих методов нанесения тонкопленочных структур представлены в таблице.

Толщина формируемых тонкопленочных структур может регулироваться либо заданием значения скорости распыления и контролироваться по кварцевому датчику, либо длительностью процесса распыления. Вся серия экспериментов проводилась при заданном времени осаждения, которое составляло 7800 с.

Исследование морфологии поверхности проводили с помощью атомно-силового микроскопа. Использовали V-образные кантилеверы на основе Si_3N_4 длиной 115 мкм, жесткостью 0,4 Н/м и радиусом кривизны 2 нм. Толщины пленок были определены с помощью профилометра, а их элементный состав — методом Оже-электронной спектроскопии.

Результаты эксперимента

Результаты измерения скорости осаждения полученных пленок в зависимости от значения потока кислорода представлены на рис. 1. Скорость осаждения была рассчитана как отношение измеренной толщины пленки (результаты измерения на профилометре) к заданному времени осаждения. По данным графикам видно, что когда поток кислорода достигает значения 15 sccm, то происходит стабилизация скорости напыления. Для значения потока кислорода свыше 15 sccm она практически не меняется в пределах 0,03 Å/с для мощности магнетрона 200 Вт и 0,1 Å/с для мощности магнетрона 300 Вт. Скорее всего, это связано с образованием оксидной пленки на поверхности мишени [21].

Далее методом Оже-электронной спектроскопии были получены профили распределения атомов по глубине, представленные на рис. 2 (см. третью сторону обложки), для образцов с потоком кислорода 5 sccm (образец 4) и 30 sccm (образец 6) при мощности 200 Вт.

Исследование проводили при следующих параметрах: ускоряющее напряжение первичного электронного пучка — 10 кВ; ток первичного пучка — 37 нА; угол наклона образца относительно нормали к первичному электронному пучку — 30°; диаметр первичного электронного пучка ≈ 100 мкм.

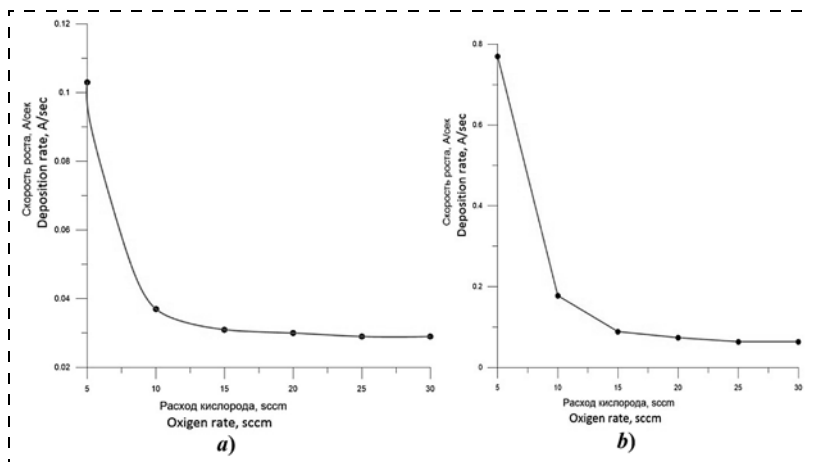


Рис. 1. Зависимости скорости осаждения тонких пленок TiO_2 от расхода кислорода для мощности: *a* — 200 Вт; *b* — 300 Вт
Fig. 1. Deposition rate for TiO_2 films as a function of the oxygen flow rate at different power of magnetron: *a* — 200 W; *b* — 300 W

Параметры полусферического анализатора электронов: режим работы анализатора М4 с постоянным задерживающим потенциалом и с относительным энергетическим разрешением 0,3 %.

Параметры ионного травления: энергия ионов аргона — 3000 эВ (образец 4), 2000 эВ (образец 6), угол оси ионного пучка к поверхности образца $\approx 49^\circ$. Распыление при проведении профильного анализа выполняли при вращении образца в режиме "Zalar-rotation".

По профилям распределения атомов видно, что атомы кислорода и титана как в образце № 4, так и в образце № 6 распределены равномерно по всей глубине слоя, а соотношение титана к кислороду, близкое к 1/2, говорит о том, что стехиометрия пленки близка к TiO_2 .

Кроме того, было проведено исследование морфологии поверхности методом атомно-силовой микроскопии. Были просканированы области 5×5 мкм на каждом образце и проведен сравнительный анализ поверхности. Результаты представлены на рис. 3 (см. третью сторону обложки).

Сформированный тонкопленочный материал имеет толщину ~ 100 нм, при этом среднее квадратичное значение шероховатости составляет $\sim 0,3$ нм (см. рис. 3). Это говорит о том, что тонкопленочная структура TiO_2 , полученная методом высокочастотного магнетронного напыления, обладает гладкой поверхностью.

Следует обратить внимания на дефекты в структурах. По данным результатам видно, что с увеличением потока кислорода растет количество макродефектов в тонких пленках. Кроме того, наблюдается зависимость от мощности магнетрона. А именно, при увеличении мощности увеличиваются размеры дефектов и растет их число.

Также были проведены измерения методом проводящей АСМ (С-АФМ), при котором подво-

дится разность потенциалов между зондом и измеряемым образцом. Было обнаружено, что проводимости дефектов и поверхности между дефектами не отличаются. Из чего следует, что дефект не контактирует с поверхностью подложки.

Заключение

В работе были синтезированы тонкие пленки диоксида титана при различных параметрах.

Проведены исследования их морфологии и стехиометрии, выполнена оценка изменения скорости при заданном времени осаждения. Было выявлено влияние параметров осаждения на морфологию структуры.

По данным результатам видно, что с увеличением потока кислорода увеличивается количество макродефектов в тонких пленках. Кроме того, наблюдается зависимость от мощности магнетрона: при увеличении мощности увеличиваются размеры дефектов и растет их число.

Список литературы

1. Valet T., Fert A. Theory of the perpendicular magnetoresistance in magnetic multi-layers // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 48. P. 7099—7113.
2. Zutic I., Fabian J., Das Sarma S. Spintronics: Fundamentals and applications // Rev. Mod. Phys. 2004. Vol. 76. P. 323.
3. Matthias B. T., Bozorth R. M., Van Vleck J. H. Ferromagnetic Interaction in EuO // Phys. Rev. Lett. 1961. Vol. 7, N. 5. P. 160—65.
4. McGuire T. R., Shafer M. W. Ferromagnetic Europium Compounds // J. Appl. Phys. 1964. Vol. 35, N. 3. P. 984—988.
5. Hubbard K. J., Schlom D. G. Thermodynamic stability of binary oxides in contact with silicon // J. Mater. Res. 1996. Vol. 11, N. 11. P. 2757—2776.
6. Oliver M. R., Dimmock J. O., McWhorter A. L., Reed T. B. Conductivity Studies in Europium Oxide // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 5, N. 3. P. 1078—1098.
7. Shapira Y., Foner S., Reed T. B. EuO. I. Resistivity and Hall Effect in Fields up to 150 kOe // Phys. Rev. B. 1973. Vol. 8, N. 5. P. 2299—2315.
8. Fuyuki T., Matsunami H. Electronic Properties of the Interface between Si and TiO_2 Deposited at Very Low Temperatures // Japanese Journal of Applied Physics. 1986. Vol. 25, Part. 1. N. 9. P. 1288—1291.
9. Gan J. Y., Chang Y. C., Wu T. B. Dielectric property of $(\text{TiO}_2)_x - (\text{Ta}_2\text{O}_5)_{1-x}$ thin films // Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 72, N. 3. P. 332—334.
10. Кульчицкий Н. А., Наумов А. В. Современное состояние тонкопленочной солнечной энергетики // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 9. P. 29—37.
11. Tehrani S., Engel B., Slaughter J. M., Chen E., Dehererra M., Durlam M., Naji P., Whig R., Janesky J., Calder J. Recent developments in magnetic tunnel junction MRAM // IEEE Trans. Magn. 2000. Vol. 36. P. 2752—2757.
12. Yagi E., Hasiguti R., Aono M. Electronic conduction above 4 K of slightly reduced oxygen deficient rutile TiO_{2-x} // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54, N. 11. P. 7945—7956.
13. Yagi E. Electrical conductivity below 3 K of slightly reduced oxygen-deficient rutile TiO_{2-x} // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49, N. 11. P. 7251—7257.

14. **Henderson M. A.** A surface perspective on self-diffusion in rutile TiO_2 // Surf. Sci. 1999. Vol. 419, N. 2–3. P. 174–187.
15. **Smith D. J., Bursill L. A., Blanchin M. G.** Structure of extended defect termination in rutile // Philos. Mag. A Phys. Condens. Matter, Struct. Defects Mech. Prop. 1984. Vol. 50, N. 4. P. 473–485.
16. **Chen X., Liu L., Yu P. Y., Mao S. S.** Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals. // Science. 2011. Vol. 331, N. 6018. P. 746–750.
17. **Henderson M. A.** Mechanism for the bulk-assisted reoxidation of ion sputtered TiO_2 surfaces: diffusion of oxygen to the surface or titanium to the bulk // Surf. Sci. 1995. Vol. 343, N. 1–2. P. L1156–L1160.

18. **Sasaki J., Peterson N. L., Hoshino K.** Tracer impurity diffusion in single-crystal rutile (TiO_{2-x}) // J. Phys. Chem. Solids. 1985. Vol. 46, N. 11. P. 1267–1283.
19. **Huntington H. B., Sullivan G. A.** Interstitial Diffusion Mechanism in Rutile // Phys. Rev. Lett. 1965. Vol. 14, N. 6. P. 177–178.
20. **Elliott S. D., Bates S. P.** Energetically accessible reconstructions along interstitial rows on the rutile (110) surface // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. Vol. 3, N. 11. P. 1954–1957.
21. **Берлин Е. В., Сейдман Л. А.** Получение тонких пленок реактивным магнетронным распылением. М.: Техносфера, 2014. 256 с.

D. A. Koiva, Junior Researcher, dkoiva616@gmail.com; Institute of Nanotechnology Microelectronics of Russian Academy of Sciences, Moscow, 115487, Russian Federation,
G. D. Dudbin, Junior Researcher; **V. S. Belov**, Junior Researcher; **G. A. Rudakov**, Researcher; **S. V. Bulyarsky**, D. Sc., Professor, Chief Researcher. Institute of Microelectronics Nanotechnology of the Russian Academy of Sciences (INME RAS), Moscow

Corresponding author:

Koiva Daria A., Junior Researcher, dkoiva616@gmail.com; Institute of Nanotechnology Microelectronics of Russian Academy of Sciences, Moscow, 115487, Russian Federation

Influence of the Power of a Magnetron and Oxygen Flow Rate on Morphology of Titanium Dioxide Thin Films

Received on April 25, 2019

Accepted on May 15, 2019

The deposition of TiO_2 thin films on Si substrates by radio frequency magnetron sputtering is elaborated. The effect of total pressure and O_2/Ar flow ratio on the growth of titanium dioxide thin films on substrates has been studied thoroughly. The development of surface morphology with film deposition rate were also investigated for various growth conditions.

Keywords: titanium oxide, thin films, atomic force microscopy, Auger electron spectroscopy, defects

For citation:

Koiva D. A., Dudbin G. D., Belov V. S., Rudakov G. A., Bulyarsky S. V. Influence of the Power of a Magnetron and Oxygen Flow on the Morphology of Titanium dioxide thin films, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2019, vol. 21, no. 8, pp. 488–493.

DOI: 10.17587/nmst.21.488-493

Introduction

Over the past 20 years, many important and unexpected discoveries have been made on oxide systems in the field of solid-state physics and chemistry. The high-temperature superconductivity, giant magnetoresistance [1–7], and two-dimensional electron gas are interesting examples of physical phenomena of oxide systems. A large number of publications show an intensive research of methods for producing thin films of oxide materials and the study of their physical and chemical properties. The intense research is due not only to developing basic scientific ideas in the field of solid state physics, but also to applied aspects of the use of oxide materials in modern fields of technology, such as microelectronics, energy, radar and communications.

Titanium oxide (TiO_2) is a technologically important transition metal oxide, widely used in photocatalysis [8], solar elements [9, 10], and it is also a material for the creation of random access memory elements (MRAM) at magnetic tunnel junctions [11].

Obtaining perfect titanium oxide films is complicated by the fact that this material has several stable phases with different crystal structures, all of which can cause various surface

and bulk defects of the crystal lattice during the growth of the TiO_2 structures, as well as during their annealing.

For the TiO_2 crystal lattice, the main types of defects are oxygen vacancies, interstitial titanium atoms and also the plane of crystallographic shift, the concentration of which depends on the conditions of oxygen deficiency [12–14]. In the field of compositions $\text{TiO}_{1.9996} - \text{TiO}_{1.9999}$, the dominant type of defects are interstitial ions Ti^{3+} and Ti^{4+} .

Crystal shift planes are formed in the range of TiO_{2-x} with values $x = 0..0.0035$ [15]. In addition, the heating and cooling modes during synthesis and subsequent annealing significantly affect the defectiveness of the obtained TiO_2 films.

The lattice defects have a significant effect on the optical, electrical and chemical properties of titanium dioxide. In particular, the intense optical absorption of TiO_2 nanocrystals reduced in a hydrogen atmosphere to black in the visible spectral region is due to the appearance of oxygen vacancies and impurity hydrogen atoms on the surface of the nanoparticles, and their self-organization into phases of variable composition while maintaining the crystalline core [16].

In [17–20], the mechanisms of diffusion of various types of defects in the TiO_2 crystal lattice were investigated. It was

shown that oxygen diffuses through the vacancy mechanism, and the excess titanium ions move through the interstitial mechanism, moving inside the octahedral channels along the direction $\langle 001 \rangle$.

Considering that the nature of structural defects in resulting film strongly depends on deposition parameters of this material, a study was conducted of the effect of synthesis parameters on the morphology of thin films of titanium oxide.

Experimental part

The formation of films was carried out by deposition of titanium oxide on thermally oxidized *n*-type monocrystalline silicon wafers ($\rho_n \sim 0.001 \dots 0.005 \Omega \cdot \text{cm}$) with a thickness of 460 μm . The oxide thickness is 1.7 μm . At the preparation stage, the entire series of substrates was hydromechanically cleaned on the DNS Screen wafer cleaning machine.

For the deposition of thin films, high-frequency magnetron sputtering was used, which made it possible to obtain films of a desired chemical composition, including stoichiometric. The distance between the target and the substrate for all experiments was fixed at 45 mm. The deposition of a thin film of TiO_2 was carried out from a target of metallic titanium with a purity of 99.97 % in gas mixture of argon with oxygen in a certain proportion. Before deposition of films onto the substrate, the target was pre-sputtering onto a special shutter in order to remove the oxide layer formed during the previous processes.

The residual pressure in the vacuum chamber was $4 \cdot 10^{-7}$ Torr. The deposition was carried out at working pressure of $2 \cdot 10^{-3}$ Torr in argon / oxygen atmosphere. The supply of process gases to the chamber was carried out using two automatic mass flow controllers, with an accuracy of maintaining the gas mixture of ± 0.8 %, which made it possible to set the concentration of gases in the working gas mixture argon-oxygen with an accuracy of ± 1.6 %.

The deposition conditions are shown in Table.

The thickness of the formed thin-film structures can be adjusted either by setting the deposition rate and monitored by a quartz sensor, or by the duration of the deposition process. The whole series of experiments was carried out of given deposition time, which was 7800 s.

The study of the surface morphology was performed by atomic force microscope. V3-shaped Si_3N_4 -based cantilevers were used with a length of 115 μm , a hardness of 0.4 N/m, and a radius of curvature of 2 nm. The film thicknesses were determined by a profilometer and their elemental composition was determined by Auger electron spectroscopy.

Experimental results

The results of measuring the deposition rate of the films obtained as a function of the oxygen rate are shown in fig. 1. The deposition rate was calculated as the ratio of the measured film thickness (measured by profilometer) to the specified deposition time. According to the graphs it can be seen that when the oxygen flow reaches a value of 15 sccm, then the deposition rate stabilizes. For an oxygen flow ratio of more than 15 sccm, it practically does not vary within 0.03 $\text{\AA}/\text{s}$ for a magnetron power of 200 W and 0.1 $\text{\AA}/\text{s}$ for a magnetron power of 300 W. This is most likely due to the formation of an oxide layer on the targets surface [21].

Then, using the Auger electron spectroscopy method, we obtained profiles of the distribution of atoms over depth, presented in fig. 2 (see the 3-rd side of cover), for samples with an oxygen flow ratio of 5 sccm (sample 4) and 30 sccm (sample 6) at a power of 200 W.

The measurement was performed with the following parameters: accelerating voltage of the primary electron beam — 10 kV; primary beam current — 37 nA; the angle of the sample relative to the normal to the primary electron beam is 30 degrees; primary electron beam diameter $\approx 100 \mu\text{m}$.

Parameters of the hemispherical electron analyzer: analyzer M4 operating mode with a constant retarding potential and with a relative energy resolution of 0.3 %.

The parameters of ion etching: the energy of argon ions — 3000 eV (sample 4), 2000 eV (sample 6), the angle of the ion beam axis to the sample surface is $\approx 49^\circ$. Sputtering of thin films during the profile analysis was performed by rotate the sample in the "Zalar-rotation" mode.

The atomic distribution profiles show that the oxygen and titanium atoms in sample 4 and in sample 6 are evenly distributed throughout the depth of the layer, and the titanium to oxygen ratio, close to 1/2, indicates that the film stoichiometry is close to TiO_2 .

In addition, a study was conducted of the surface morphology by atomic force microscopy. $5 \times 5 \mu\text{m}$ areas were scanned on each sample and a comparative analysis of the surface was performed. The results are presented in fig. 3 (see the 3-rd side of cover).

The formed thin-film material with a thickness of ~ 100 nm, while the mean square value of the roughness is ~ 0.3 nm (see fig. 3). This suggests that the thin-film structure of TiO_2 obtained by high-frequency magnetron sputtering has a smooth surface.

Attention should be paid to defects in structures. According to the results, it can be seen that with an increase in the oxygen flow ratio, the number of macrodefects in thin films increases. In addition, there is a dependence on the power of the magnetron. Namely, with increasing power, the size of defects increases and their number grows.

Measurements were also carried out by the method of conducting AFM (C-AFM), at which the potential difference between the probe and the sample to be measured is applied. It was found that the conductivity of defects and the surface between the defects do not differ. From which it follows that the defect is not in contact with the surface of the substrate.

Conclusion

In this work, thin films of titanium dioxide have been prepared at various conditions.

Studies of their morphology and stoichiometry were carried out, the rate of change was estimated for a given deposition time. The dependences of the deposition parameters on the morphology of the structure were identified.

According to the results, it can be seen that with an increase in the oxygen flow, the number of macrodefects in thin films increases. In addition, there is a dependence on the power of the magnetron: with increasing power, the size of the defects increases and their number grows

References

1. Valet T., Fert A. Theory of the perpendicular magnetoresistance in magnetic multi-layers, *Phys. Rev. B.*, 1993, vol. 48, pp. 7099—7113.
2. Zutic I., Fabian J., Das Sarma S. Spintronics: Fundamentals and applications, *Rev. Mod. Phys.*, 2004, vol. 76, pp. 323.
3. Matthias B. T., Bozorth R. M., J. H. Van Vleck. Ferromagnetic Interaction in EuO , *Phys. Rev. Lett.*, 1961, vol. 7, pp. 160—165.

4. McGuire T. R., Shafer M. W. Ferromagnetic Europium Compounds, *J. Appl. Phys.*, 1964, vol. 35, pp. 984–988.
5. Hubbard K. J., Schlom D. G. Thermodynamic stability of binary oxides in contact with silicon, *J. Mater. Res.*, 1996, vol. 11, pp. 2757–2776.
6. Oliver M. R., Dimmock J. O., McWhorter A. L., Reed T. B. Conductivity Studies in Europium Oxide, *Phys. Rev. B.*, 1972, vol. 5, pp. 1078–1098.
7. Shapira Y., Foner S., Reed T. B. EuO. I. Resistivity and Hall Effect in Fields up to 150 kOe, *Phys. Rev. B.*, 1973, vol. 8, no. 5, pp. 2299–2315.
8. Fuyuki T., Matsunami H. Electronic Properties of the Interface between Si and TiO₂ Deposited at Very Low Temperatures, *Japanese Journal of Applied Physics*, 1986, vol. 25, no. 9, p. 1, pp. 1288–1291.
9. Gan J. Y., Chang Y. C., Wu T. B. Dielectric property of (TiO₂)_x – (Ta₂O₅)_{1-x} thin films, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72, no. 3, pp. 332–334.
10. Kulchitsky N. A., Naumov A. V. Sovremennoe sostoyanie tonkoplenochnoy solnechnoy energetiki, 2013, no. 9, pp. 29–37 (in Russian).
11. Tehrani S., Engel B., Slaughter J. M., Chen E., Deherre-ra M., Durlam M., Naji P., Whig R., Janesky J., Calder J. Recent developments in magnetic tunnel junction MRAM, *IEEE Trans. Magn.*, 2000, vol. 36, pp. 2752–2757.
12. Yagi E., Hasiguti R., Aono M. Electronic conduction above 4 K of slightly reduced oxygen deficient rutile TiO_{2-x}, *Phys. Rev. B.*, 1996, vol. 54, no. 11, pp. 7945–7956.
13. Yagi E. Electrical conductivity below 3 K of slightly reduced oxygen-deficient rutile TiO_{2-x}, *Phys. Rev. B.*, 1994, vol. 49, no. 11, pp. 7251–7257.
14. Henderson M. A. A surface perspective on self-diffusion in rutile TiO₂, *Surf. Sci.*, 1999, vol. 419, no. 2–3, pp. 174–187.
15. Smith D. J., Bursill L. A., Blanchin M. G. Structure of extended defect termination in rutile, *Philos. Mag. A Phys. Condens. Matter, Struct. Defects Mech. Prop.*, 1984. Vol. 49, no. 4, pp. 473–485.
16. Chen X., Liu L., Yu P. Y., Mao S. S. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals, *Science*, 2011, vol. 331, no. 6018, pp. 746–750.
17. Henderson M. A. Mechanism for the bulk-assisted reoxidation of ion sputtered TiO₂ surfaces: diffusion of oxygen to the surface or titanium to the bulk, *Surf. Sci.*, 1995, vol. 343, no. 1–2. P. L1156–L1160.
18. Sasaki J., Peterson N. L., Hoshino K. Tracer impurity diffusion in single-crystal rutile (TiO_{2-x}), *J. Phys. Chem. Solids.*, 1985, vol. 46, no. 11, pp. 1267–1283.
19. Huntington H. B., Sullivan G. A. Interstitial Diffusion Mechanism in Rutile, *Phys. Rev. Lett.*, 1965, vol. 14, no. 6, pp. 177–178.
20. Elliott S. D., Bates S. P. Energetically accessible reconstructions along interstitial rows on the rutile (110) surface, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, vol. 3, no. 11, pp. 1954–1957.
21. Berlin E. V., Seidman L. A. Poluchenie tonkih plenok reaktivnim magnetronovim raspileniem. Moscow, Technosphere, 2014, 256 p. (in Russian).

УДК 621.3.049.77

DOI: 10.17587/nmst.21.493-503

П. К. Кондратьев¹, науч. сотр., аспирант, inmeozi@gmail.com,
А. А. Клименко^{1,2}, инженер, аспирант, Г. В. Кочи², учащийся магистратуры,
С. А. Соколов¹, мл. науч. сотр., канд. хим. наук,

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук (ИНМЭ РАН), Москва

² Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В МЕТАЛЛОКОМПОЗИТАХ

Поступила в редакцию 25.04.2019

Рассмотрен метод определения концентрации углеродных нанотрубок (УНТ) в металлокомпозитах, представляющий собой растворение материала с последующим анализом средствами абсорбционной спектrophотометрии в видимом и ближнем — инфракрасном диапазоне. Описаны результаты исследований растворов, имитирующих растворы медных композитов с массами 0,5...10 мг и концентрациями УНТ в диапазоне от 0,01 до 10 масс. %.

Ключевые слова: металлокомпозиты, медь, углеродные нанотрубки (УНТ), концентрация, массовая доля, электрохимическое осаждение (ЭХО), суспензия, спектrophотометрия, оптическая плотность, микроэлектроника

Введение

Производство композитов на основе металлов — одно из направлений применения углеродных нанотрубок, обоснованное их уникальными химическими и физическими характеристиками [1]. Одним из главных факторов, отвечающих за свойства таких материалов, наряду с собственными характеристиками компонентов и характером связи между ними (определяются в том числе технологией изготовления), является концентрация напол-

нителя (нанотрубок) в основном материале. Поэтому определение этого параметра — необходимая операция для стандартизации качества и характеристик как самих композитов, так и методов их изготовления. Зачастую, например в порошковой металлургии, судить о концентрации можно исходя из количественного соотношения смешиваемых компонентов. Однако для совместимых с микроэлектроникой электрохимических методов данный подход не работает, так как концентрация напол-

нителя в формируемом материале не прямо пропорциональна их концентрации в электролите-суспензии [1] и сложно зависит от множества факторов, таких как метод и скорость перемешивания раствора, морфологические характеристики УНТ, их состояние в растворе и других [1, 2]. В некоторых работах [2] встречаются теоретические модели определения требуемой доли ультрадисперсного углеродного порошка в покрытии в зависимости от условий электрохимического осаждения (ЭХО), однако применимость данных подходов к суспензиям УНТ еще не исследована.

Количественные методики определения концентрации нанотрубок в уже готовом материале представлены очень скудно. Например, в работе [3] описан метод определения массовой доли УНТ в композите прямым взвешиванием после растворения меди азотной кислотой, фильтрования и высушивания нанотрубок. Авторы приводят пример композитов массой 8 г с концентрациями нанотрубок в диапазоне 0,42...0,55 мас. %, что соответствует количеству УНТ 0,0336...0,044 г. При этом данный метод имеет ограничения по работе с меньшими образцами, так как оперировать с такими количествами УНТ становится неудобным. Для определения концентраций в этом случае нами предложена двухстадийная методика, которая представляет собой аналогичное растворение композита с последующим исследованием светопропускания полученного раствора методом абсорбционной спектроскопии, эта методика применяется при анализе суспензий с УНТ [4–7]. Само растворение представляет собой набор стандартных химических операций, поэтому здесь подробно не обсуждается.

Построение методики

Спектрофотометрия основывается на избирательном поглощении электромагнитного излучения анализируемым веществом. Для построения методики необходимо было выбрать оптимальные условия количественного определения: диапазон концентраций исследуемых компонентов в растворах, аналитические длины волн, рабочий диапазон оптической плотности, стандартные растворы и растворы сравнения.

Выбор диапазона исследуемых концентраций. Этот выбор основывался на охвате концентраций, которые получаются при наведении растворов реальных образцов. В публикациях фигурируют полученные различными методами металлокомпозиты с концентрациями углеродных нанотрубок, в основном 0,01...10 мас. % [1]. При этом часто отмечается, что наилучшие характеристики материалов получаются при меньших количествах УНТ, что делает анализ нижней части диапазона наиболее важным. При растворении в 1 мл (объем кюветы спектрофотометра) композитов массой ~0,49...6,28 мг этим значениям соответствуют кон-

центрации ~438...6278 мг/л по ионам меди Cu^{2+} и ~0,627...48,645 мг/л по УНТ.

В качестве стандартных растворов для экспериментов выбрали растворы сульфата меди (II) (аквакомплексы) и суспензии карбоксилированных УНТ. Функционализация —СООН-группами необходима для обеспечения лучшей диспергируемости и стойкости суспензий, предотвращения агломерации и седиментации нанотрубок. Эксперименты подтвердили, что указанные диапазоны концентраций не выходят за оптимальные границы работы использованного в работе спектрофотометра. Дополнительно, для повышения чувствительности по ионам меди, проводили эксперименты с растворами сульфата тетраамминмеди (II) (для гарантированного формирования тетраамминаката при реакции с аммиаком последний брался с избытком) — известного комплексного соединения, применяемого при фотометрировании растворов меди [8–10]. Такой подход сдвигает предельную границу обнаружения ионов меди в меньшую сторону, однако, как недостаток, одновременно затрудняет анализ низких концентраций УНТ.

Выбор растворов сравнения. Для нивелирования поглощения, обусловленного стенками кюветы и другими компонентами, входящими в растворы вместе с исследуемыми веществами, требовалось выбрать растворы сравнения, поглощение которых вычитается из общего поглощения смеси. В случае суспензий УНТ и водных растворов сульфата меди (II) в качестве раствора сравнения была выбрана дистиллированная вода. Это позволило вывести шкалу оптических плотностей спектрофотометра на ноль в диапазоне 350...1100 нм. Также пробовали использовать раствор, содержащий 1100 мкл H_2O и 100 мкл HNO_3 (~50 %), который лучше соответствует составу растворителя меди. Но на значение поглощения в диапазоне 350...1100 нм это существенно не влияло. В случае экспериментов с аминоккомплексами меди для сравнения выбрали раствор аммиака (1,8 мл воды и 0,2 мл аммиака), который почти во всем диапазоне 350...1100 нм дает большее поглощение по сравнению с водой (максимальная разница 0,017 единиц оптической плотности (ед. о. п.) при 700 нм).

Выбор аналитических длин волн. Этот выбор основывался на анализе спектров поглощения описанных выше растворов (рис. 1). Принимали во внимание, что необходимо выбирать такие длины волн, при которых светопоглощение наиболее интенсивно, так как работа в области максимума обеспечивает лучшую чувствительность. Вместе с тем, более предпочтительными являются пологие максимумы, так как при этом меньше сказывается погрешность установки длины волны λ . Было выяснено, что поглощение суспензий используемых УНТ имеет максимумы вблизи $\lambda \approx 250$ нм и далее, при увеличении λ до ≈ 400 нм, резко падает, после

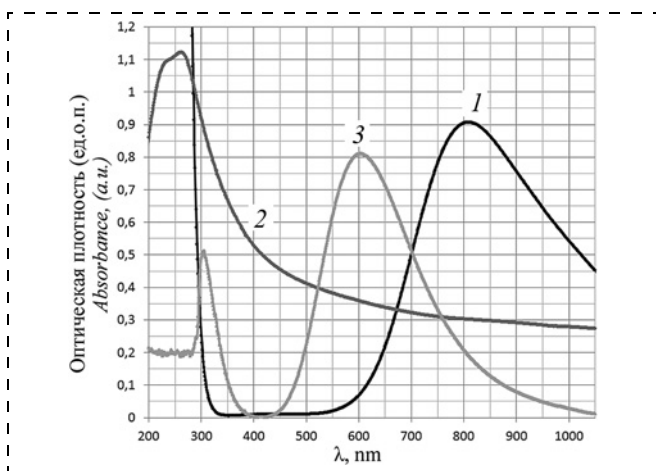


Рис. 1. Спектры поглощения растворов меди и суспензий УНТ: 1 — аквакомплексы меди с $C_{Cu} = 4766$ мг/л; 2 — УНТ с $C_{УНТ} = 10,45$ мг/л; 3 — аминокомплексы меди с $C_{Cu} = 1000$ мг/л
Fig. 1. Absorption spectra of copper solutions and CNT suspensions: 1 — copper aquacomplexes with $C_{Cu} = 4766$ mg/l; 2 — CNT with $C_{CNT} = 10.45$ mg/l; 3 — copper aminocomplexes with $C_{Cu} = 1000$ mg/l

чего плавно уменьшается до границы диапазона регистрирования прибора. При этом спектр сильно зашумлен при $\lambda < 400$ нм. Растворы меди в виде аквакомплексов имеют максимумы вблизи $\lambda \approx 810$ нм, практически нулевое поглощение в диапазоне 350...550 нм (450 нм — по центру) и резкий скачок (выше 2,5 ед. о. п.) при $\lambda < 325$...350 нм. Растворы меди в виде тетрааммиакатов показали максимумы при ≈ 600 нм (с изменением от 590 нм — при минимальных концентрациях и до 610 нм — при максимальных) и минимумы при ≈ 410 нм.

Дополнительно были построены графики разности поглощений указанных растворов (рис. 2), по которым определили области максимумов и минимумов: для растворов нанотрубок с аквакомплексами меди они получились $\sim 810/325$ нм, для растворов аммиакатов меди — $\sim 605/370$ нм соответственно. Минимум при ~ 250 нм не рассматривался ввиду зашумленности этой области спектра у суспензий УНТ.

На основе сказанного выше, с учетом наличия у растворов меди областей спектра с практически нулевым поглощением и при условии нежелательной близости к круто спадающим кривым в качестве аналитических длин волн выбрали пару 450/810 нм — для смесей УНТ с растворами аквакомплексов меди и пару 410/600 нм — для смесей УНТ с аминокомплексами меди.

Вывод формулы расчета массовой доли УНТ. Композит представляет собой двухкомпонентную систему. Согласно определению массовая доля УНТ в долях и в процентах равняется:

$$\omega_1 = \frac{m_1}{m} \text{ и } \omega_1(\%) = \frac{m_1}{m} \cdot 100 \%,$$

где m_1 — масса УНТ, г; m — общая масса композита, $m = m_1 + m_2$, где m_2 — масса второго компо-

нента (меди), г. Используемая в работе массообъемная концентрация компонентов в растворе выражается как $C = m/V$, откуда $m = C \cdot V$, и, значит,

$$\omega_1 = \frac{C_1}{C_1 + C_2}. \quad (1)$$

Таким образом, соотношение масс компонентов в композите равняется соотношению концентраций компонентов в растворе композита, поскольку раствор — это разбавленный композит. Как видно, расчет получился независимым от объема раствора, так как этот параметр не входит в формулу. Это удобно при исследованиях образцов разных объемов.

Если бы полосы поглощения веществ не перекрывались, определение концентраций каждого в растворе могло проводиться независимо в соответствии с основным законом поглощения (Бугера—Ламберта—Бера), согласно которому поглощение (A) анализируемого раствора связано с концентрацией и другими параметрами, таким образом:

$$A_\lambda = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon_\lambda Cl, \quad (2)$$

где T — пропускание, равное отношению I/I_0 ; I_0 , I — интенсивности первоначальная и после прохождения кюветы с веществом соответственно; ε_λ — массообъемный коэффициент поглощения (экстинкции) света с длиной волны λ , л/мг · см; C — массообъемная концентрация определяемого компонента, мг/л; l — толщина кюветы, см. Массообъемные коэффициент поглощения и концентрацию взяли вместо молярных коэффициента поглощения (л/моль · см) и концентрации (моль/л), пос-

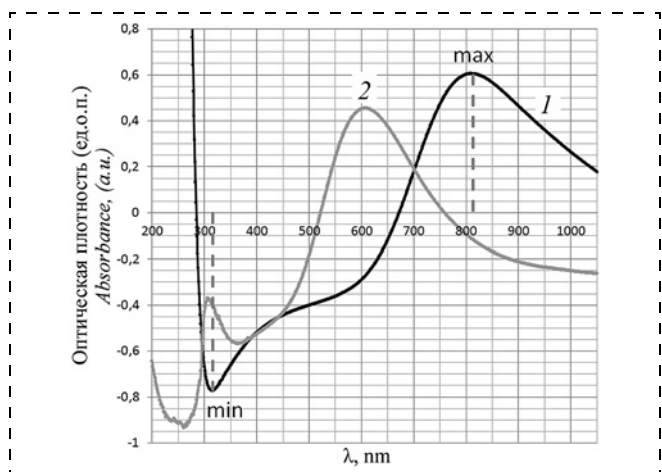


Рис. 2. Графики разности спектров поглощения: 1 — аквакомплексы меди с $C_{Cu} = 4766$ мг/л минус суспензии УНТ с $C_{УНТ} = 31,35$ мг/л; 2 — аминокомплексы меди с $C_{Cu} = 1000$ мг/л минус суспензии УНТ с $C_{УНТ} = 31,35$ мг/л

Fig. 2. Graphs of the subtraction absorption levels of the specified solvents: 1 — copper aquacomplexes with $C_{Cu} = 4766$ mg/l minus CNT suspensions with $C_{CNT} = 31.35$ mg/l; 2 — copper aminocomplexes with $C_{Cu} = 1000$ mg/l minus CNT suspensions with $C_{CNT} = 31.35$ mg/l

кольку определение молярной массы УНТ является неудобным.

Однако из спектров поглощения меди и УНТ видно, что графики перекрываются в области максимумов поглощения меди. При этом в диапазоне 350...510 нм в указанном интервале концентраций абсорбция света аквакомплексами меди пренебрежимо мала (коэффициент экстинкции, определенный по большим концентрациям рассматриваемого диапазона (выраженным в г/л) $\varepsilon_{2,450 \text{ нм}} = 0,000143$), поэтому поглощение практически полностью обусловлено наличием УНТ. В эксперименте с тетрааммиаком указанный коэффициент экстинкции больше ($\varepsilon_{2,410 \text{ нм}} = 0,0152$), но концентрации ионов меди ниже на порядок, поэтому и в этом случае поглощением меди можно пренебречь.

В связи с отсутствием дальнейшего разделения раствора на отдельные компоненты для вывода формулы расчета концентрации использовался метод Фирордта, основанный на законе аддитивности оптических плотностей. При измерении оптической плотности смеси при двух длинах волн составили систему уравнений, включающих неизвестные концентрации компонентов смеси (обозначили: 1 — УНТ, 2 — Cu):

$$\begin{cases} A_{\lambda_{\min}} = A_{1,\lambda_{\min}} + A_{2,\lambda_{\min}} = \varepsilon_{1,\lambda_{\min}} C_1 l + \varepsilon_{2,\lambda_{\min}} C_2 l; \\ A_{\lambda_{\max}} = A_{1,\lambda_{\max}} + A_{2,\lambda_{\max}} = \varepsilon_{1,\lambda_{\max}} C_1 l + \varepsilon_{2,\lambda_{\max}} C_2 l, \end{cases}$$

где λ_{\min} и λ_{\max} — минимальная и максимальная аналитические длины волн в соответствующих парах. Ввиду крайне низкого поглощения медью при λ_{\min} и длины оптического пути кюветы спектрофотометра $l = 1$ см получили:

$$\begin{cases} A_{\lambda_{\min}} = \varepsilon_{1,\lambda_{\min}} C_1, \\ A_{\lambda_{\max}} = \varepsilon_{1,\lambda_{\max}} C_1 + \varepsilon_{2,\lambda_{\max}} C_2. \end{cases}$$

Решение данной системы линейных уравнений методом подстановки дает:

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{A_{\lambda_{\min}}}{\varepsilon_{1,\lambda_{\min}}}; \\ C_2 &= \frac{A_{\lambda_{\max}} - \frac{\varepsilon_{1,\lambda_{\max}}}{\varepsilon_{1,\lambda_{\min}}} A_{\lambda_{\min}}}{\varepsilon_{2,\lambda_{\max}}} = \\ &= \frac{A_{\lambda_{\max}}}{\varepsilon_{2,\lambda_{\max}}} - \frac{\varepsilon_{1,\lambda_{\max}}}{\varepsilon_{2,\lambda_{\max}} \cdot \varepsilon_{1,\lambda_{\min}}} A_{\lambda_{\min}}. \end{aligned}$$

Подставляя в формулу (1), получаем

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \frac{A_{\lambda_{\min}} \cdot \varepsilon_{2,\lambda_{\max}}}{A_{\lambda_{\min}} \varepsilon_{2,\lambda_{\max}} - A_{\lambda_{\min}} \varepsilon_{1,\lambda_{\max}} + A_{\lambda_{\max}} \varepsilon_{1,\lambda_{\min}}} = \\ &= \frac{\varepsilon_{2,\lambda_{\max}}}{\varepsilon_{2,\lambda_{\max}} - \varepsilon_{1,\lambda_{\max}} + \frac{A_{\lambda_{\max}}}{A_{\lambda_{\min}}} \varepsilon_{1,\lambda_{\min}}}. \end{aligned} \quad (3)$$

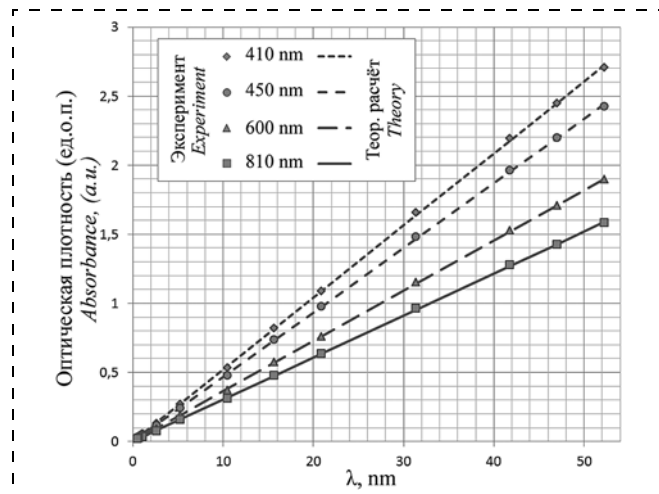


Рис. 3. График зависимости $A(C)$ для УНТ при разных длинах волн
Fig. 3. Graph of $A(C)$ dependence for CNT at different wavelengths

Расчет коэффициентов поглощения. Расчет проводили на основе данных, полученных в режиме непрерывного снятия спектра во всем диапазоне работы прибора (190...1100 нм). Результаты исследований в режиме накопления спектра на аналитических длинах волн кратко представлены в [11]. При обработке экспериментальных значений использовали квадратичную или линейную (в зависимости от ситуации) аппроксимацию с охватом ± 15 нм от каждой рассматриваемой длины волны. Первоначально для указанных длин волн строились графики зависимости оптической плотности растворов от их концентраций, которые продемонстрировали выполнение закона Бугера—Ламберта—Бера (пример для суспензий УНТ — на рис. 3), тем самым оправдав проведение дальнейших расчетов. Коэффициенты экстинкции определяли методом наименьших квадратов с линейной аппроксимацией $y = a + bx$. Коэффициент b , который и является коэффициентом поглощения, рассчитывали по формуле

$$\varepsilon = \frac{\sum_{i=1}^n C_i \sum_{i=1}^n A_i - n \sum_{i=1}^n C_i A_i}{\left(\sum_{i=1}^n C_i \right)^2 - n \sum_{i=1}^n C_i^2},$$

где C_i — концентрация соответственно ионов меди и УНТ, выраженная в г/л; A_i — поглощение анализируемых растворов на соответствующих длинах волн; n — число образцов (12 — для меди и 12 — для УНТ). Результаты расчетов представлены в табл. 1.

Указанные коэффициенты рассчитаны:

"1" — по растворам сульфата меди (II) с $C_{\text{Cu}} = 794,33...12\ 709,27$ мг/л;

"2" — по суспензиям УНТ с $C_{\text{УНТ}} = 0,5225...52,25$ мг/л;

"3" — по суспензиям УНТ с $C_{\text{УНТ}} = 0,627...48,645$ мг/л, смешанным со стандартными

ми (т.е. с известными концентрациями) растворами сульфата меди (II) с использованием при расчете закона аддитивности оптических плотностей (откуда $A_{УНТ} = A_{общ} - A_{Cu\text{ стандарт}}$);

"4" — по растворам сульфата тетраамминмеди (II) с $C_{Cu} = 300...1000$ мг/л;

"5" — по суспензиям УНТ с $C_{УНТ} = 2,61...31,35$ мг/л, смешанными со стандартными растворами сульфата тетраамминмеди (II) с использованием при расчете закона аддитивности оптических плотностей.

Результаты применения методики

Для определения применимости описанной выше методики непосредственно к растворам — аналогам растворов композитов медь-УНТ было проведено смешивание в различных пропорциях растворов, содержащих отдельные компоненты с известными концентрациями.

Общий объем в каждой вials составил 1 мл. Для исследований с аквакомплексами сульфата меди за основу брали 0,1 М раствор $CuSO_4$ (6,3546 г/л) и суспензию УНТ с $C_{УНТ} = 52,25$ мг/л, что обеспечило охват концентраций УНТ в реальном композите

Таблица 1
Table 1

Коэффициенты поглощения, рассчитанные по C, в г/л
The absorption coefficients calculated for C, in g/l

№	"1"	"2"	"3"	"4"	"5"
$\epsilon_{810}^{УНТ}$	—	30,404	23,830	—	26,119
ϵ_{810}^{CNT}	—	36,393	—	—	29,972
$\epsilon_{600}^{УНТ}$	—	46,724	33,248	—	36,897
ϵ_{600}^{CNT}	—	52,130	—	—	40,133
$\epsilon_{450}^{УНТ}$	—	—	—	—	—
ϵ_{450}^{CNT}	—	—	—	—	—
$\epsilon_{410}^{УНТ}$	—	—	—	—	—
ϵ_{410}^{CNT}	—	—	—	—	—
ϵ_{810}^{Cu}	0,191	—	—	0,157	—
ϵ_{600}^{Cu}	—	—	—	0,813	—
ϵ_{450}^{Cu}	0,00014	—	—	0,0353	—
ϵ_{410}^{Cu}	—	—	—	0,0152	—

Таблица 2
Table 2

Расчетные $\omega_{УНТ}$ и δ для растворов с аквакомплексами меди
The calculated ω_{CNT} and δ for solutions with copper aquacomplexes

№ обр. Sample №	$\omega_{ист}$	ω_1	ω_2	ω_1^k	ω_2^k	δ_1	δ_2	δ_1^k	δ_2^k
	ω_{true}	$\times 10^{-2}$							
1	0,010	0,003	0,004	0,010	0,010	-69,2	-56,7	-0,0004	
2	0,030	0,017	0,024	0,030	0,030	-42,6	-19,0	0,2	
3	0,050	0,031	0,044	0,049	0,049	-38,0	-12,3	-1,3	
4	0,100	0,069	0,099	0,104	0,104	-30,9	-1,9	3,6	
5	0,300	0,208	0,302	0,308	0,308	-30,8	0,6	2,6	
6	0,499	0,313	0,463	0,470	0,470	-37,2	-7,2	-5,8	
7	0,999	0,606	0,942	0,952	0,952	-39,3	-5,7	-4,7	
8	3,000	1,554	2,895	2,941	2,941	-48,2	-3,5	-2,0	
9	5,005	2,148	4,569	4,671	4,671	-57,1	-8,7	-6,7	
10	7,035	2,627	6,308	6,498	6,498	-62,7	-10,3	-7,6	
11	9,986	3,004	8,028	8,330	8,330	-69,9	-19,6	-16,6	



Рис. 4. Растворы — имитации растворов композитов

Fig. 4. Solutions — imitations of dissolved copper-CNT composites

(массовую долю) 0,0099...9,99 мас. % (см. табл. 2). Фотография виал с указанными растворами представлена на рис. 4. Для исследований с сульфатом тетраамминмеди (II) за основу брали раствор $CuSO_4$ (1000 мг/л), который в разных пропорциях смешивали с суспензией УНТ с $C_{УНТ} = 52,25$ мг/л, с предварительным добавлением 0,1 мл аммиака, что обеспечило охват концентраций УНТ в реальном композите 0,31...9,46 мас. % УНТ.

Исследование поглощения полученных растворов проводили на построенном по двухлучевой схеме спектрофотометре Lambda 35 ("Perkin Elmer") в диапазоне длин волн 190...1100 нм. Лампы прибора предварительно разогревали в течение 30 мин для выхода на стабильный режим работы. Непосредственно перед фотометрированием полученные растворы поочередно переливали в кювету спектрофотометра из кварцевого стекла с рабочим объемом 1 мл и длиной оптического пути 10 мм. При смене образцов кювету промывали дистиллированной водой. Для уменьшения влияния образцов друг на друга (за счет незначительного остаточного налипания УНТ на стенки кюветы) исследования проводили в направлении от раствора с меньшей концентрацией УНТ к раствору с большей концентрацией. Спектры снимали в непрерывном режиме во всем диапазоне длин волн с последующей аппроксимацией экспериментальных данных.

Результаты расчетов массовой доли УНТ для имитирующих композиты растворов с аквакомплексами меди представлены в табл. 2. При этом ω_1 , ω_1^k рассчитаны по коэффициентам поглощения "1", "2"; ω_2 , ω_2^k — по коэффициентам поглощения "1", "3"; δ — соответствующие относительные отклонения от заданных истинных значений $\omega_{ист}$.

Анализ экспериментальных данных выявил занижение поглощения исследуемых образцов по сравнению с теоретическими расчетами. Это привело к искажению соотношения A_{810}/A_{450} (табл. 3) и в результате — к занижению концентрации нанотрубок. Теоретические значения A_{810}/A_{450} определялись по формуле

$$\frac{A_{810}}{A_{450}} = \frac{\epsilon_{2,810} - \epsilon_{2,810} + \epsilon_{1,810}}{\epsilon_{1,450}}, \quad (4)$$

полученной на основе выражения (3). Проверка расчетом через поглощения отдельных компонентов дала тот же результат.

На данный момент однозначное объяснение указанного эффекта не найдено, поэтому его уменьшение или устранение экспериментально не реализовано. В этой ситуации для повышения точности и обеспечения применимости представляемой методики в формуле (3) отношение A_{810}/A_{450} было обозначено x , и в зависимости от выбранных коэффициентов ε были эмпирически вычислены следующие скорректированные значения $f(x)$:

$$f_I(x) = 0,0000248x^3 - 0,0063706x^2 + 0,7195053x + 0,1365504;$$

$$f_{II}(x) = 0,0000348x^3 - 0,0089528x^2 + 1,0111435x - 0,0058404,$$

(I — для ε "1", "2"; II — для ε "1", "3" соответственно), расчет по которым близко совпал с теоретическим расчетом соотношения A_{810}/A_{450} (см. столбец "эксп. k " в табл. 3). Введение в (3) коррекции $f(x)$ позволило снизить относительную погрешность определения массовой доли по экспериментальным данным до $\approx 17\%$ (максимальное отклонение), причем с одинаковыми результатами при использовании $f_I(x)$ или $f_{II}(x)$ (см. ω^k и δ^k в табл. 2).

Таблица 3
Table 3

Экспериментальные и теоретические значения A_{810}/A_{450}
Experimental and theoretical values of A_{810}/A_{450}

№	A_{450}		A_{810}		Соотношение A_{810}/A_{450} Rate A_{810}/A_{450}		
	теор. theoretical	эксп. experimental	теор. theoretical	эксп. experimental	теор. theoretical	эксп. experimental	эксп. k experimental k
1	0,030	0,009	1,215	1,218	41,4763	133,099	41,4764
2	0,086	0,050	1,224	1,219	14,322	24,473	14,293
3	0,140	0,088	1,232	1,224	8,854	13,879	8,962
4	0,267	0,188	1,252	1,228	4,704	6,522	4,565
5	0,655	0,470	1,312	1,227	2,005	2,609	1,971
6	0,926	0,619	1,354	1,205	1,463	1,947	1,514
7	1,346	0,916	1,419	1,209	1,055	1,319	1,075
8	1,929	1,355	1,509	1,232	0,783	0,909	0,785
9	2,112	1,514	1,538	1,266	0,728	0,836	0,734
10	2,202	1,526	1,552	1,224	0,705	0,802	0,709
11	2,273	1,631	1,563	1,276	0,687	0,782	0,696

Таблица 4
Table 4

Расчетные $\omega_{УНТ}$ и δ для растворов с аммиакатами меди
The calculated $\omega_{УНТ}$ and δ for solutions with tetraamminecopper (II) sulfate

№ обр. Sample №	$\omega_{ист}$ ω_{true}	ω_1	ω_2	ω_1^k	ω_2^k	δ_1	δ_2	δ_1^k	δ_2^k
	$\times 10^{-2}$					%			
1	0,31	0,26	0,34	0,306	0,306	-14,6	11,8	-0,002	
2	0,65	0,53	0,70	0,649	0,649	-18,5	7,5	0,05	
3	1,47	1,11	1,49	1,464	1,464	-24,7	1,0	-0,5	
4	4,01	2,86	4,04	4,137	4,137	-28,7	0,8	3,1	
5	9,46	5,70	8,83	9,044	9,044	-39,7	-6,7	-4,4	

Результаты расчетов массовой доли УНТ для имитирующих композиты растворов с аммиакатами меди представлены в табл. 4. При этом ω_1 , ω_1^k рассчитаны по коэффициентам поглощения "2", "4"; ω_2 , ω_2^k — по коэффициентам поглощения "4", "5"; δ — соответствующие относительные отклонения от заданных истинных значений $\omega_{ист}$.

Как видно, расчет по коэффициентам поглощения "2", "4" позволил получить результат с максимальными отклонениями, которые на 30...50 % ниже, чем для растворов с сульфатом меди в виде аквакомплексов. Расчет с коэффициентами "4", "5" показал еще более точный результат. А применение корректирующих функций $f(x)$, равных

$$f_{II}(x) = -0,0042299x^3 + 0,0580187x^2 + 0,6414319x + 0,1924637;$$

$$f_{IV}(x) = -0,0054944x^3 + 0,07536332x^2 + 0,8331875x + 0,0900018$$

(III — для ε "2", "4" и IV — для ε "4", "5" соответственно) позволило снизить отклонения до $\approx 5\%$.

Закключение

В работе представлена двухстадийная методика, позволяющая определять концентрации углеродных нанотрубок в композитах на основе меди и УНТ. Первая стадия представляет собой растворение композита в смеси воды и азотной кислоты. На второй стадии проводится спектрофотометрическое исследование полученного раствора, после чего по предварительно рассчитанным коэффициентам поглощения вычисляется массовая доля УНТ. Продемонстрированы результаты исследований растворов, имитирующих растворы композитов с массами 0,5...6,3 мг, с концентрациями УНТ от 0,01 до 10 мас. %. Обнаружено влияние растворов меди на поглощение суспензий УНТ, в результате чего применение коэффициентов поглощения, вычисленных по стандартным растворам с медью (ε "3" и "5"), показывает более точный результат по сравнению с коэффициентами, полученными на основе чистых суспензий. Применение комплекса меди в виде тетрааммиаката также позволило повысить точность определения по сравнению с аквакомплексами. Необходимым условием получения корректных результатов является соблюдение идентичности условий экспериментов, в частности режима получения спектров по поглощению, что также отмечается в работе [12]. Представленная методика позволяет определять параметры ЭХО, при которых происходит формирование композита с необходимой концентрацией УНТ, после чего доступно масштабирование процесса в сторону уменьшения масс лимитированием времени осаждения. Дальнейшие исследования направлены на углубление, объяснение и устранение выявленных эффектов.

Стратегия работы и начало ее выполнения заложены в рамках плана научно-исследовательских работ ИИМЭ РАН на 2016–2018 гг. Наведение растворов и получение спектрофотометрических данных выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01228. Обработка экспериментальных данных выполнена в ИИМЭ РАН.

Список литературы

1. Agarwal A., Bakshi S. R., Lahiri D. Carbon Nanotubes Reinforced Metal Matrix Composites. Boca Raton/London/New York: CRC Press Taylor & Francis Group, LLC, 2011. 296 p.
2. Кузьмар И. И., Кушнер Л. К., Хмыль А. А., Богуш Н. В. Оптимизация условий электроосаждения композита никель-ультрадисперсные алмазы // Доклады БГУИР. 2014. № 6 (84). С. 12–16.
3. Arai S., Saito T., Endo M. Cu—MWCNT Composite Films Fabricated by Electrodeposition // Journal of The Electrochemical Society. 2010. N. 3 (157). P. 147–153.
4. Дьяков И. А., Литовка Ю. В., Кузнецова О. А., Ткачев А. Г. Оптические методы измерения концентрации углеродного наноматериала "Таунит" в растворах электролитов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79, № 2. С. 35–38.
5. Yang B., Ren L., Li L., Tao X., Shi Y., Zheng Y. The characterization of the single-walled carbon nanotubes in aqueous dispersion by UV-Vis-NIR absorption spectroscopy // Analyst. 2013. N. 21 (138). P. 1–18.

6. Njuguna J., Vanli O. A., Liang R. A Review of Spectral Methods for Dispersion Characterization of Carbon Nanotubes in Aqueous Suspensions // Journal of Spectroscopy, Hindawi Publishing Corporation. Vol. 2015. Article ID 463156. P. 1–11.
7. Дьяков И. А., Давыдова Д. В. Проверка условий применимости закона Бугера—Ламберта—Бера в водных растворах электролитов с УНТ Таунит // Вестник ТГТУ. 2014. Т. 20, № 3. С. 521–529.
8. Бутырская Е. В., Карпов С. И., Шапошник В. А., Беланова Н. А., Стоянова О. Ф. Спектральные методы анализа. Учеб.-метод. пос. Воронеж: Издательско-полиграфический центр Воронежского государственного университета, 2009. 47 с.
9. Гиндуллина Т. М., Чернышова Н. Н. Фотометрические методы анализа. Методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплине "Физико-химические методы анализа". Томск: Изд. ТПУ, 2002. 64 с.
10. Жерносек А. К., Борисевич И. С. Физико-химические методы анализа: методические указания к выполнению лабораторных работ. Витебск: УО ВГУ им. П. М. Машерова, 2012. 44 с.
11. Кондратьев П. К., Клименко А. А., Кочи Г. В., Соколов С. А. Определение концентрации углеродных нанотрубок в металлокомпозитах методом спектрофотометрии // Труды 6-й Международной научно-технической конференции "Технологии микро- и нанoeлектроники в микро- и наносистемной технике" / Под ред. С. В. Булярского, Москва, 2019. С. 97–99.
12. Shi Y., Ren L., Li D., Gao H., Yang B. Optimization Conditions for Single-Walled Carbon Nanotubes Dispersion // Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology. 2013. N. 3. P. 6–12.

P. K. Kondratiev¹, Researcher, Postgraduate student, inmeozi@gmail.com,
A. A. Klimenko^{1,2}, Engineer, Postgraduate student, G. V. Kochi², MA student,
S. A. Sokolov¹, Junior Researcher, Ph. D.

¹ Institute of nanotechnology of microelectronics of the Russian Academy of Sciences (INME RAS), Moscow, 119334, Russian Federation

² Faculty of Materials Science of Lomonosov Moscow State University (MSU), Moscow, 119991, Russian Federation

Corresponding author:

Kondratiev Pavel K., Researcher, Postgraduate student, Institute of nanotechnology of microelectronics of the Russian Academy of Sciences (INME RAS), Moscow, 119334, Russian Federation, inmeozi@gmail.com

Spectrophotometry Application for Carbon Nanotubes Mass Fraction in Metal Matrix Composites Determination

Received on April 25, 2019

Accepted on May 17, 2019

This article presents two stages method for carbon nanotubes (CNTs) mass fraction in copper matrix composites determination. It consists of composite dissolution in nitric acid with subsequent analysis using absorption visible and near infrared (IR) spectrophotometry. The results of the investigation are demonstrated on the solutions — analogs of composites with masses 0.5–10 mg and CNT content in 0.01–10 mass % range.

Keywords: composites, metal matrix, copper, carbon nanotubes (CNTs), concentration, mass fraction, electrochemical deposition (ECD), suspension, UV-Vis-NIR absorption spectroscopy, absorbance, microelectronics

For citation:

Kondratiev P. K., Klimenko A. A., Kochi G. V., Sokolov S. A. Spectrophotometry Application for Carbon Nanotubes Mass Fraction in Metal Matrix Composites Determination, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2019, vol. 21, no. 8, pp. 493–503.

DOI: 10.17587/nmst.21.493-503

Introduction

The production of metal-based composites is one of the areas of use for carbon nanotubes, justified by their unique chemical and physical characteristics [1]. One of the main factors responsible for the properties of such materials, along with the intrinsic characteristics of the components and the nature of the interfacial bonding between them (determined, among other things, by the manufacturing technology), is the concentration of filler (nanotubes) in the matrix material. Therefore, the definition of this parameter is a necessary operation to standardize the quality and characteristics of both the composites themselves and the methods of their manufacturing. Often, for example in powder metallurgy, the concentration can be estimated on the basis of the quantitative ratio of the mixed components. However, for electrochemical methods compatible with microelectronics, this approach does not work, since the concentration of the filler in the material being formed is not directly proportional to their concentration in the electrolyte suspension [1] and depends heavily on many other factors, such as the method and speed of solution mixing, the morphological characteristics of the CNT, suspension properties and others [1, 2]. In some papers [2], theoretical models for determining the required fraction of ultradispersed diamonds (UDDs) in the coating depending on the conditions of electrochemical deposition (ECD) are encountered, but the applicability of these approaches to CNT suspensions has not yet been investigated.

Quantitative methods for determining the concentration of nanotubes in the ready-made material are presented very poorly. For example, a method for determining the CNT content in the composite films by direct weighing after dissolving copper with nitric acid, filtering and drying nanotubes was described in [3]. The authors give an example of 8 g weight composites with nanotube concentrations in the range of 0.42...0.55 wt. %, which corresponds to the amount of CNT of 0.0336...0.044 g. At the same time, this method has limitations on working with smaller samples, since it becomes inconvenient to operate with such amounts of CNT. To determine the concentrations in this case, we proposed a two-stage technique. It consists of a similar dissolving of the composite, followed by a characterisation study of the copper — CNT aqueous dispersion by UV-Vis-NIR absorption spectroscopy, which is commonly used in the analysis of suspensions with CNTs [4–7]. Dissolution techniques itself is a set of standard chemical operations, therefore it is not discussed in detail here.

Technique overview

Spectrophotometry is based on the selective absorption of electromagnetic radiation by the analyte. During technique development, it was necessary to choose optimal conditions for quantitative determination: the range of concentrations of the studied components in solutions, suitable analytical wavelengths, optimal working range of optical density, sets of standard samples solutions, and reference solutions.

Selection of the range of concentrations studied. This choice was based on the coverage of concentrations that are obtained by pointing solutions of real samples. Publications includes metal matrix composite fabricated by various methods with concentrations of carbon nanotubes, mainly 0.01...10 wt. % [1]. It is often noted that the best characteristics of materials are obtained with smaller contents of CNT, which makes the analysis of the lower concentrations most important. Dissolving of composites weighing ~0.49...6.28 mg in 1 ml

(spectrophotometer cells volume) corresponds to the concentrations of ~438...6278 mg/l for copper ions Cu^{2+} , and ~0.627...48.645 mg/l for CNT.

Copper (II) sulfate solutions (aquacomplexes) and suspensions of carboxylated CNTs were chosen as standard solutions for experiments. Functionalization by —COOH-groups is necessary to ensure better dispersibility and durability of suspensions, prevent agglomeration and sedimentation of nanotubes. Experiments confirmed that the indicated concentration ranges did not go beyond the optimal limits of the spectrophotometer used in the work. Additionally, to increase the sensitivity of copper ions, experiments were carried out with tetraammine-copper (II) sulfate solutions (the ammonia was taken in excess to ensure the formation of tetraammine), a known complex compound used in copper solutions photometry [8–10]. This approach shifts the limit of detection of copper ions to the lower side, however, as a disadvantage, at the same time complicates the analysis of low concentrations of CNT.

Selection of reference solutions. To level the absorption caused by the walls of the cuvette and other components entering the solutions together with the test substances, it was required to select reference solutions, the absorption of which is subtracted from the total absorption of the mixture. In the case of CNT suspensions and aqueous solutions of copper (II) sulfate, distilled water was chosen as the reference solution. This allowed to bring the scale of optical densities of the spectrophotometer to zero in the range of 350...1100 nm. We also tried to use a solution containing 1100 μl of H_2O and 100 μl of HNO_3 (~50 %), which better corresponds to the composition of the copper solvent. But this did not significantly affect the absorption value in the range of 350... 1100 nm. In the case of experiments with copper aminocomplexes, an ammonia solution (1.8 ml of water and 0.2 ml of ammonia) was chosen as reference solution, which in almost the entire range of 350...1100 nm gives greater absorption than water (the maximum difference is 0.017 absorbance units (a.u.) at 700 nm).

Selection of analytical wavelengths. This choice was based on the analysis of the absorption spectra of the solutions described above (fig. 1). Took into account that it is necessary to choose such wavelengths at which the light absorption is most intense, since the work in the region of the maximum provides the best sensitivity. At the same time, gentle sloping maximum are more preferable, since in this case the error in setting the wavelength λ is less affected. It was found that the absorption of the suspensions of the used CNTs has maxima near $\lambda \approx 250$ nm, and further, with increasing λ to ≈ 400 nm drops drastically, after which it gradually decreases to the limit of the spectrophotometer wavelength range. At the same time, the spectrum is strongly noisy at $\lambda < 400$ nm. Copper solutions in the form of aquacomplexes have local maxima near $\lambda \approx 810$ nm, near-zero absorption in the range of 350...550 nm (450 nm — in the center), and a sharp jump (or global maxima) above 2.5 a.u.) at $\lambda < 325$...350 nm. Copper solutions in the form of tetraamminates showed maxima at ≈ 600 nm (with a change from 590 nm at minimum concentrations and to 610 nm at maximum) and local minimum at ≈ 410 nm.

Additionally, we constructed the graphs of the subtraction absorption levels of these solutions (fig. 2), from which areas of maxima and minima were determined: for solutions of CNTs with copper aquacomplexes, they turned out to be $\approx 810/325$ nm, for solutions of CNTs with copper aminates $\approx 605/370$ nm, respectively. The minimum at ≈ 250 nm was not considered due to the noisiness of this spectral region in CNT suspensions.

Based on the above, taking into account the presence of spectral regions with near-zero absorption in copper solutions, and under the condition of undesirable proximity to steeply descending curves, a pair of 450/810 nm was chosen as analytical wavelengths for solutions of CNTs with copper aquacomplexes, and a pair of 410/600 nm — for mixtures of CNT with copper aminocomplexes.

Derivation of the formula for calculating the mass fraction of CNT. The composite is a two-component system. According to the definition, the mass fraction of CNT is equal to:

$$\omega_1 = \frac{m_1}{m}, \text{ и } \omega_1(\%) = \frac{m_1}{m} \cdot 100 \%,$$

where m_1 is the mass of CNT g; m is the total mass of the composite, $m = m_1 + m_2$, where m_2 is the mass of the second component (copper), g. The mass/volume concentration of components used in the work is expressed as $C = m/V$, where $m = C \cdot V$, so:

$$\omega_1 = \frac{C_1}{C_1 + C_2}. \quad (1)$$

Thus, the mass fraction of the components in the composite is equal to the ratio of the concentrations of the components in the composite solution, since the solution is a diluted composite. As can be seen, the calculation turned out to be independent of the solution volume, since this parameter is not included in the formula. This is convenient when examining samples of different volumes.

If the absorption bands of substances did not overlap, the determination of each concentration in the solution could be carried out independently in accordance with the basic absorption law (Bouguer — Lambert — Beer), according to which the absorbance of the analyzed solution is related to concentration and other parameters like:

$$A_\lambda = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon_\lambda C l, \quad (2)$$

where T is the transmittance ratio equal to the I/I_0 ; I_0 , I is the initial intensity and after passing through the cell with the substance, respectively; ε_λ is the mass/volume absorption coefficient of light with a wavelength λ ($l/\text{mg} \cdot \text{cm}$); C — mass/volume concentration of the component (mg/l); l is the cuvette thickness (path length), cm. Mass/volume absorption coefficient and concentration are taken instead of molar absorption coefficient ($l/\text{mol} \cdot \text{cm}$) and concentration (mol/l), since the determination of the molar mass of CNT is inconvenient.

However, it can be seen from the absorption spectra of copper and CNT that the graphs overlap in the region of the absorption maxima of copper. At the same time, in the range of 350...510 nm in the indicated concentration range, the light absorption by copper aquacomplexes is negligible (the mass/volume absorption coefficient determined from the higher concentrations of the considered range (expressed in g/l) $\varepsilon_{2,450 \text{ nm}} = 0.000143$), therefore the absorption is almost completely due to the presence of CNTs. In the experiment with aminocomplexes, the indicated absorption coefficient is higher ($\varepsilon_{2,410 \text{ nm}} = 0.0152$), but the concentration of copper ions is lower by an order of magnitude; therefore, in this case, the absorption of copper can be neglected.

Due to the absence of further separation of the solution into individual components, the Vierordt method based on the law of additivity of optical densities was used to derive a formula for calculating the concentration. Provided that measurements of the optical density of the mixture are bieng

at two wavelengths, we get a system of equations including unknown concentrations of the mixture components (labeled: 1 — CNT, 2 — Cu):

$$\begin{cases} A_{\lambda_{\min}} = A_{1,\lambda_{\min}} + A_{2,\lambda_{\min}} = \varepsilon_{1,\lambda_{\min}} C_1 l + \varepsilon_{2,\lambda_{\min}} C_2 l; \\ A_{\lambda_{\max}} = A_{1,\lambda_{\max}} + A_{2,\lambda_{\max}} = \varepsilon_{1,\lambda_{\max}} C_1 l + \varepsilon_{2,\lambda_{\max}} C_2 l, \end{cases}$$

where λ_{\min} and λ_{\max} are the minimum and maximum analytical wavelengths in the corresponding pairs. Due to the near-zero absorption of copper at λ_{\min} and the optical path length of the spectrophotometer cuvette $l = 1 \text{ cm}$, we obtained:

$$\begin{cases} A_{\lambda_{\min}} = \varepsilon_{1,\lambda_{\min}} C_1, \\ A_{\lambda_{\max}} = \varepsilon_{1,\lambda_{\max}} C_1 + \varepsilon_{2,\lambda_{\max}} C_2. \end{cases}$$

The solution of this system of linear equations by the substitution method gives:

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{A_{\lambda_{\min}}}{\varepsilon_{1,\lambda_{\min}}}; \\ C_2 &= \frac{A_{\lambda_{\max}} - \frac{\varepsilon_{1,\lambda_{\max}}}{\varepsilon_{1,\lambda_{\min}}} A_{\lambda_{\min}}}{\varepsilon_{2,\lambda_{\max}}} = \\ &= \frac{A_{\lambda_{\max}}}{\varepsilon_{2,\lambda_{\max}}} - \frac{\varepsilon_{1,\lambda_{\max}}}{\varepsilon_{2,\lambda_{\max}} \cdot \varepsilon_{1,\lambda_{\min}}} A_{\lambda_{\min}}. \end{aligned}$$

Substituting in the formula (1), we obtain

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \frac{A_{\lambda_{\min}} \cdot \varepsilon_{2,\lambda_{\max}}}{A_{\lambda_{\min}} \varepsilon_{2,\lambda_{\max}} - A_{\lambda_{\min}} \varepsilon_{1,\lambda_{\max}} + A_{\lambda_{\max}} \varepsilon_{1,\lambda_{\min}}} = \\ &= \frac{\varepsilon_{2,\lambda_{\max}}}{\varepsilon_{2,\lambda_{\max}} - \varepsilon_{1,\lambda_{\max}} + \frac{A_{\lambda_{\max}}}{A_{\lambda_{\min}}} \varepsilon_{1,\lambda_{\min}}}. \end{aligned} \quad (3)$$

Calculation of absorption coefficients. The calculation was carried out on the basis of data obtained in the continuous mode of spectrum acquisition in the spectrophotometer wavelength range (190...1100 nm). The results of study in the accumulation mode of spectrum acquisition at fixed wavelengths are briefly presented in [11]. During processing of the experimental data a quadratic or linear approximation (depending on the situation) with a coverage of $\pm 15 \text{ nm}$ from each selected wavelength was used. First of all, graphs of the dependence of the optical density of solutions on their concentrations for the selected wavelengths were plotted. They demonstrated compliance with the Bouguer — Lambert — Beer law (an example for CNT suspensions is shown in Fig. 3), thereby justifying further calculations. The extinction coefficients were determined by the least squares method with a linear approximation $y = a + bx$. The coefficient b , which is the absorption (attenuation) coefficient, was calculated by the formula

$$\varepsilon = \frac{\sum_{i=1}^n C_i \sum_{i=1}^n A_i - n \sum_{i=1}^n C_i A_i}{\left(\sum_{i=1}^n C_i \right)^2 - n \sum_{i=1}^n C_i^2},$$

where C_i is the concentration of copper ions and CNT, respectively, expressed in g/l ; A_i is the absorbance of the analyzed solutions at the selected wavelengths (in a.u.); n is the number of samples (12 for copper and 12 for CNT). The results of the calculations are presented in tab. 1.

These coefficients are calculated:

"1" — for copper (II) sulfate solutions with $C_{\text{Cu}} = 794.33...12709.27 \text{ mg}/l$;

"2" — for CNT suspensions with $C_{\text{CNT}} = 0.5225 \dots 52.25$ mg/l;

"3" — for CNT suspensions with $C_{\text{CNT}} = 0.627 \dots 48.645$ mg/l, mixed with standard (i.e., with known concentrations) solution of copper (II) sulfate using the law of additivity of optical densities (from where $A_{\text{CNT}} = A_{\text{GEN}} - A_{\text{CuSTAND}}$);

"4" — for tetraamminecopper (II) sulfate solutions with $C_{\text{Cu}} = 300 \dots 1000$ mg/l;

"5" — for CNT suspensions with $C_{\text{CNT}} = 2.61 \dots 31.35$ mg/l, mixed with standard solution of tetraamminecopper (II) sulfate using the law of additivity of optical densities.

Results of application of the technique

To determine the applicability of the presented technique directly to solutions — analogues of dissolved copper-CNT composites, the solutions containing individual components with known concentrations were mixed in different proportions.

Solution volume in each vial was 1 ml. For studies with copper sulfate aquacomplexes, a 0.1 M CuSO_4 solution (6.3546 g/l) and a CNT suspension with $C_{\text{CNT}} = 52.25$ mg/l were used as the basis, which provided coverage of CNT concentrations in real composites 0,0099...9.99 wt. % (see tab. 2). A photo of the vials with presented solutions is shown in fig. 4. For studies with tetraamminecopper (II) sulfate, a solution of CuSO_4 (1000 mg/l) was taken as a basis, which in various proportions was mixed with a suspension of CNT with $C_{\text{CNT}} = 52.25$ mg/l, with a initial addition of 0.1 ml of ammonia, which provided coverage of CNT concentrations in real composites 0.31...9.46 wt. %.

All absorption measurement experiments were carried out on a scanning double-beam UV-Vis-NIR spectrometer Lambda 35 (Perkin Elmer) in the wavelength range 190...1100 nm. The lamps of the device were previously preheated for 30 min to reach a stable operating mode. Prior to photometry, presented solutions were alternately poured into a quartz glass cuvette of a spectrometer with a working volume of 1 ml and an optical path length of 10 mm. The cuvette was washed with distilled water during the sample change. To reduce the mutual influence of the samples on each other (due to the insignificant residual adhesion of CNT to the cuvette walls), experiments were carried out in the direction from a solution with a lower concentration of CNTs to a solution with a higher. The spectra were recorded in continuous mode over the entire wavelength range with the subsequent approximation of the experimental data. The results of calculations of the mass fraction of CNTs for imitations of composites solutions with copper aquacomplexes are presented in tab. 2. At the same time, ω_1, ω_1^k were calculated with the absorption coefficients "1", "2"; ω_2, ω_2^k were calculated with the absorption coefficients "1", "3"; δ is the relative deviations from the given values of ω_{true} respectively.

An analysis of the experimental data revealed an underestimation of the absorption level of the samples under study as compared with theoretical calculations. This led to a misstatement of the A_{810}/A_{450} ratio (tab. 3), and as a result, to underestimation of the CNT concentration. The theoretical values of A_{810}/A_{450} were found by the formula:

$$\frac{A_{810}}{A_{450}} = \frac{\varepsilon_{2,810} - \varepsilon_{2,810} + \varepsilon_{1,810}}{\varepsilon_{1,450}}, \quad (4)$$

derived from the equation (3). Checking the calculation through the absorption of individual components gave the same result.

At this moment, a correct explanation of this effect has not been found, so its reduction or elimination has not been experimentally implemented. In this situation, in order to increase the accuracy and ensure the applicability of the presented method, the following corrected values $f(x)$ for formula (3) instead of A_{810}/A_{450} (labeled as "x") were empirically calculated depending on the chosen coefficients ε :

$$f_{\text{I}}(x) = 0,0000248x^3 - 0,0063706x^2 + 0,7195053x + 0,1365504,$$

$$f_{\text{II}}(x) = 0,0000348x^3 - 0,0089528x^2 + 1,0111435x - 0,0058404,$$

(I — for ε "1", "2"; and II — for ε "1", "3", respectively), the calculation for which closely coincided with the theoretical calculation of the ratio A_{810}/A_{450} (see the column "experimental k " in tab. 3). The insertion of the corrected $f(x)$ into the formula (3) made it possible to reduce the relative error in calculations the mass fraction from the experimental data to ≈ 17 % (maximum deviation), and with the same results using $f_{\text{I}}(x)$ or $f_{\text{II}}(x)$ (see ω^k and δ^k in tab. 2).

The results of CNT mass fraction calculations for solutions — analogues of dissolved copper-CNT composites with tetraamminecopper (II) sulfate are presented in tab. 4. Where, ω_1, ω_1^k are calculated with the absorption coefficients "2", "4"; ω_2, ω_2^k are calculated with the absorption coefficients "4", "5"; δ — is the relative deviations from the given values of ω_{true} respectively.

As you can see, the calculation with coefficients "2", "4" allowed us to get a result with maximum deviations, which are 30...50 % lower than for solutions with copper sulfate aquacomplexes. The calculation with the coefficients "4", "5" showed an even more accurate result. And the use of the following corrected values $f(x)$

$$f_{\text{III}}(x) = -0,0042299x^3 + 0,0580187x^2 + 0,6414319x + 0,1924637;$$

$$f_{\text{IV}}(x) = -0,0054944x^3 + 0,07536332x^2 + 0,8331875x + 0,0900018,$$

(III — for ε "2", "4", and IV — for ε "4", "5", respectively) made it possible to reduce the deviations to ≈ 5 %.

Conclusion

The paper presents a two-stage technique that allows to determine the concentration of carbon nanotubes in CNT — reinforced copper matrix composites. The first stage is the dissolution of the composite in a mixture of water and nitric acid. In the second stage, a spectrophotometric study of the obtained solution is carried out; after that, the mass fraction of CNTs is calculated from the previously calculated absorption coefficients. The results of studies of solutions — analogues of dissolved copper-CNT composites with masses of 0.5...6.3 mg with CNT concentrations from 0.01 to 10 wt. % are demonstrated. The effect of copper solutions on the absorption of CNT suspensions has been found, and as a result of which the use of absorption coefficients calculated using standard solutions with copper (ε "3" and "5") shows a more accurate result compared to coefficients obtained on the basis of pure suspensions. The use of a copper complex in the form of tetraam-

minacate also made it possible to increase the determination accuracy compared to aquacomplexes. A necessary condition for obtaining correct results is the observance of the identity of the experimental conditions, in particular, the mode for obtaining absorption spectra, which is also noted in [12]. The presented method allows to determine the ECD parameters, at which the composite is formed with the required concentration of CNTs, after which the process can be scaled in the direction of decreasing masses by limiting the deposition time. Further studies are aimed at deepening, explaining and eliminating the identified effects.

The strategy of work and the beginning of its implementation were laid down in the framework of the research plan of INME RAS for 2016–2018. The targeting of solutions and the acquisition of spectrophotometric data was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research in the framework of the scientific project No. 18-33-01228. Experimental data processing performed at INME RAS.

References

1. Agarwal A., Bakshi S. R., Lahiri D. *Carbon Nanotubes Reinforced Metal Matrix Composites*. CRC Press Taylor & Francis Group, LLC, Boca Raton/London/New York, 2011, 296 p.
2. Kuz'mar I. I., Kushner L. K., Hmyl' A. A., Bogush N. V. *Optimizaciya uslovij ehlektroosazhdeniya kompozita nikel'- ul'tradispersnye almazy*, Doklady BGUIR, 2014, no. 6 (84), pp. 12–16 (in Russian).
3. Arai S., Saito T., Endo M. Cu—MWCNT Composite Films Fabricated by Electrodeposition, *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, no. 3 (157), pp. 147–153.
4. D'yakov I. A., Litovka Yu. V., Kuznecova O. A., Tkachev A. G. *Opticheskie metody izmereniya koncentracii uglevodnogo nanomateriala "Taunit" v rastvorah ehlektrolitov*, *Zavodskaya*

laboratoriya. Diagnostika materialov, 2013, no. 2 (79), pp. 35–38 (in Russian).

5. Yang B., Ren L., Li L., Tao X., Shi Y., Zheng Y. The characterization of the single-walled carbon nanotubes in aqueous dispersion by UV-Vis-NIR absorption spectroscopy, *Analyst*, 2013, no. 21 (138), pp. 1–18.

6. Njuguna J., Vanli O. A., Liang R. A Review of Spectral Methods for Dispersion Characterization of Carbon Nanotubes in Aqueous Suspensions. Hindawi Publishing Corporation, *Journal of Spectroscopy*, vol. 2015, Article ID 463156, 11 p.

7. D'yakov I. A., Davydova D. V. Proverka uslovij primenimosti zakona Bugera—Lamberta—Bera v vodnyh rastvorah ehlektrolitov s UNT Taunit, *Vestnik TGTU*, 2014, no. 3 (20), pp. 521–529 (in Russian).

8. Butyrskaya E. V., Karpov S. I., Shaposhnik V. A., Belanova N. A., Stoyanova O. F. Recenzent V. G. Klyuev. *Spektral'nye metody analiza. Uchebno-metodicheskoe posobie*, Izdatel'sko-poligraficheskij centr Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta, 2009, 47 p. (in Russian).

9. Gindullina T. M., Chernyshova N. N. *Fotometricheskie metody analiza. Metodicheskie ukazaniya k vypolneniyu laboratornyh rabot po discipline "Fiziko-himicheskie metody analiza"*, Tomsk, izd. TPU, 2002, 64 p. (in Russian).

10. Zhernosek A. K., Borisevich I. S. *Fiziko-himicheskie metody analiza: metodicheskie ukazaniya k vypolneniyu laboratornyh rabot*, Vitebsk, UO "VGU im. P. M. Masherova", 2012. 44 p. (in Russian).

11. Kondratiev P. K., Klimenko A. A., Kochi G. V., Sokolov S. A. *Trudy 6-oy Mezhdunarodnoj nauchno-tekhnicheskoy konferencii "Tekhnologii mikro- i nanoehlektroniki v mikro- i nanosistemnoj tekhnike"*. Ed. Bulyarski S. V., Moscow, 2019, pp. 97–99 (in Russian).

12. Shi Y., Ren L., Li D., Gao H., Yang B. Optimization Conditions for Single-Walled Carbon Nanotubes Dispersion, *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 2013, no. 3, pp. 6–12.

УДК 620.3

DOI: 10.17587/nmst.21.503-506

М. А. Гархов¹, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., tmafuz@mail.ru, Г. Д. Дюдьбин¹, мл. науч. сотр., А. В. Терентьев¹, науч. сотр., Е. В. Зенова^{1,2}, д-р техн. наук, нач. отдела,

¹ Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН, Москва

² Национальный исследовательский университет "МЭИ", Москва

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЯГКОЙ ПЛАЗМЫ НА ШЕРОХОВАТОСТЬ БАРЬЕРНОГО СЛОЯ TiN

Поступила в редакцию 25.04.2019

Представлены исследования процесса воздействия мягкой плазмы на морфологию барьерного слоя TiN. Было показано, что при определенных составе плазмы и ее параметрах наблюдается существенное изменение шероховатости до 17 раз. Данный метод может быть использован для контролируемого процесса полировки барьерного слоя TiN, при исследовании процессов кластерообразования для последующего синтеза углеродных нанотрубок (УНТ).

Ключевые слова: углеродные нанотрубки (УНТ), шероховатость, морфология, барьерный слой

Углеродные наноматериалы (УНМ) обладают уникальными физическими свойствами, что многократно подтверждается современными исследованиями. По этой причине УНМ могут выступать в качестве базовых функциональных материалов в

микроэлектронных устройствах различного функционального назначения. Одним из видов УНМ является такая аллотропная модификация углерода — нанотрубка (УНТ) [1, 2]. На сегодняшний день существует множество методов синтеза одиночных

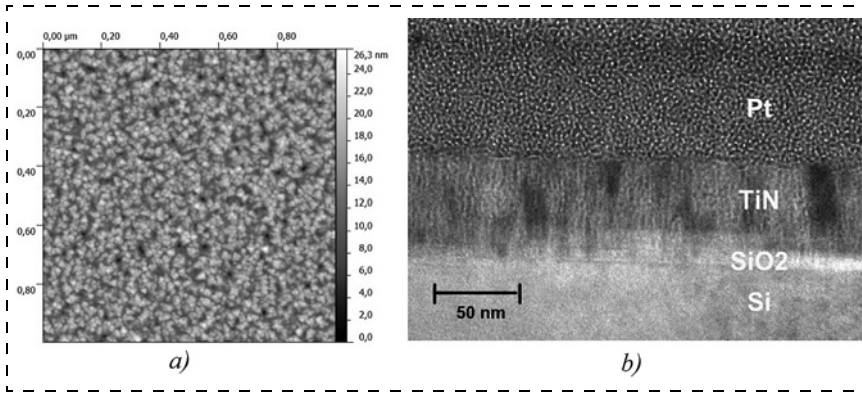


Рис. 1. АСМ-изображение исходной пленки TiN (a) и типичное ПЭМ-изображение толстых (толщина ~50 нм) пленок TiN (b)

Fig. 1. AFM image of the original TiN film (a) and typical TEM image of thick (~50 nm thick) TiN films (b)

нанотрубок и массивов на их основе. Метод химического газофазного осаждения (CVD — *chemical vapor deposition*) отличается от других методов высокой технологичностью, воспроизводимостью и возможностью интеграции в планарные структуры. Экспериментально было замечено, что высокий выход УНТ на уровне 70...90 % обеспечивается в процессе CVD при использовании металлических наночастиц (кластеров) группы железа, таких как Fe, Ni, Co и др. По этой причине исследование процессов формирования кластеров катализатора на поверхности барьерного слоя является весьма актуальной задачей.

Как правило, синтез УНТ происходит при высоких температурах порядка 600...700 °С, что не исключает эффект химического взаимодействия катализатора с поверхностью подложки, по этой причине используется слой химически стойкого материала. Для исследования электрофизических свойств УНТ или массивов на их основе в качестве барьерного слоя необходимо использовать мате-

риал, который, с одной стороны, должен иметь высокую электрическую проводимость, а с другой стороны, быть химически неактивным в процессе синтеза. Одним из таких материалов является TiN [3], у которого относительно высокая электропроводность ($\sim 9 \cdot 10^6$) См/м при нормальных условиях и низкая химическая активность.

При формировании кластеров в процессе окислительно-восстановительных реакций нельзя исключить фактор влияния морфологии поверхности барьерного слоя на процесс образования кластеров катализатора. В связи с чем требуется разработка технологического метода для контролируемого изменения морфологии поверхности.

В данной работе исследованы технологические режимы влияния "мягкой" плазмы на морфологию поверхности барьерного слоя TiN. В работе [4] авторы предлагают метод модификации поверхности полиалмаза индуктивно связанной Ag/O₂ плазмой (ICP), при этом достигается значительное уменьшение шероховатости поверхности.

В качестве подложки был использован кремний марки КДБ-12 со слоем термического оксида толщиной ~1,5 мкм, на который методом реактивного магнетронного распыления титановой мишени в атмосфере Ag/N₂ осаждался нитрид титана толщиной 100 нм. Пленки TiN толщиной более 20 нм, осажденные при комнатной температуре методом магнетронного осаждения, имеют столбчатую структуру, представленную на рис. 1, b. Исследование морфологии поверхности исходных пленок TiN осуществляли методами атомно-силовой

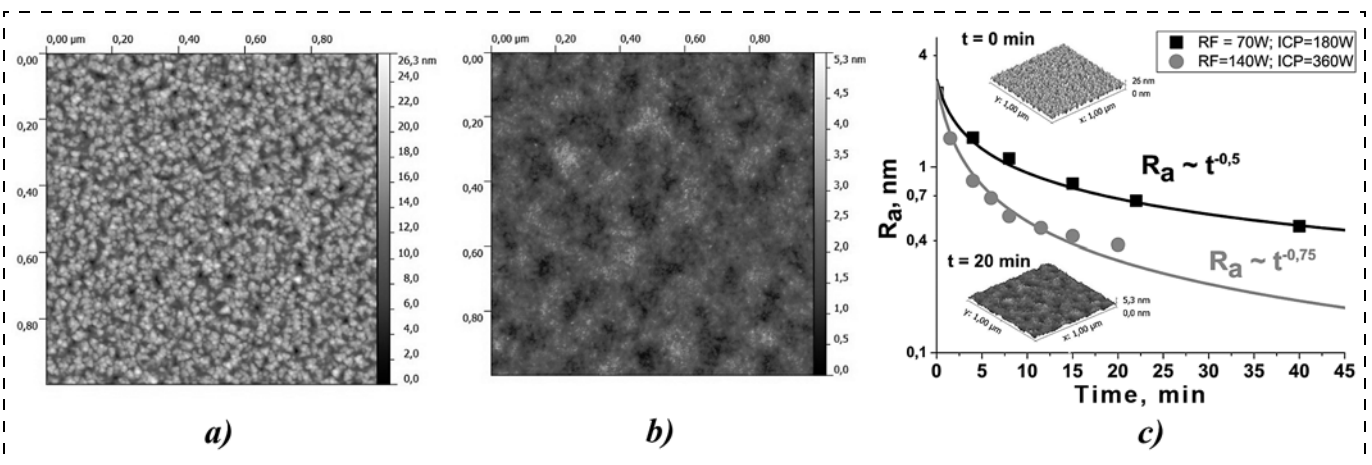


Рис. 2. АСМ-изображение: a — исходного образца TiN, b — образца, обработанного 20 мин в плазме Ar/N₂, c — зависимость шероховатости от времени воздействия плазмы

Fig. 2. AFM image: a — original TiN sample, b — sample processed for 20 min in Ar/N₂ plasma, c — roughness dependence on plasma exposure time

микроскопии. На рис. 1, *a* показано изображение исходной пленки TiN, видно, что структура поверхности имеет зерна с характерным размером ~20 нм. При этом шероховатость составляет $Ra \approx 3,5$ нм.

Для модификации поверхности исходной пленки TiN на первом этапе исследований была выбрана индуктивно связанная плазма SF₆/Ar/O₂ с небольшой ВЧ компонентой (RF). При этом соотношение мощностей RF/ICP составляло 1:2. В этом случае наблюдается значительное изменение шероховатости поверхности почти в 17 раз. Однако такой режим обработки поверхности приводит к существенному травлению исходного TiN со скоростью 10 нм/мин. Так как общее время обработки, при которой шероховатость меняется в 17 раз, составляет ~5 мин, то исходный материал травится на глубину ~50 нм. Такой эффект вызван высокой химической активностью Ti к SF₆ с образованием фторида титана TiF₄. Формирование кластеров катализатора происходит в два этапа: окисление в кислороде в течение 5 мин при $T = 280$ °С и последующее восстановление в аммиаке в течение 5 мин при $T = 680$ °С. Данные условия приведут к неконтролируемой химической реакции TiF₄ с Ni. По этой причине плазма SF₆/Ar/O₂ является неоптимальной. С учетом полученных результатов была выбрана индуктивно связанная плазма Ar/N₂ с оптимизированными параметрами. А именно, соотношение потоков Ar к N₂ составляло 3:1, соответственно, при парциальном давлении 5 мТорр и соотношении мощностей RF и ICP источников 1:2. В качестве параметра, влияющего на шероховатость поверхности при стабилизированных параметрах плазмы, было время воздействия. На рис. 2, *a*, *b*

представлены АСМ-изображения исходного и модифицированного TiN после времени воздействия 20 мин. Зависимость шероховатости от времени воздействия представлена на рис. 2, *b* при двух различных значениях мощности RF и ICP источников, при этом соотношение мощностей составляло 1:2.

Из рис. 2, *b* видно, что шероховатость исходной пленки барьерного слоя TiN меняется в ~10 раз. При этом скорость травления была минимальной и равна 0,3 нм/мин при мощностях источников RF и ICP 140 и 360 Вт соответственно. Экспериментально было получено, что зависимость шероховатости поверхности TiN зависит степенным образом от времени обработки "мягкой" плазмой.

Таким образом, воздействие "мягкой" плазмой на поверхность барьерного слоя TiN приводит к контролируемому изменению шероховатости, что может быть использовано при исследовании влияния морфологии на процесс кластерообразования.

Список литературы

1. Wang X., Li Qunqing, Xie Jing, Jin Zhong, Wang Jinyong, Li Yan, Jiang Kaili, Fan Shoushan. Fabrication of Ultralong and Electrically Uniform Single-Walled Carbon Nanotubes on Clean Substrates // Nano Letters. 2009. Vol. 9 (9). P. 3137–3141.
2. Sinnott S. B., Andreys R. Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 2001. Vol. 26 (3). P. 145–249.
3. Yasuhiro Igasaki, Hiroji Mitsuhashi, Koichi Azuma, Tokio Muto. Structure and Electrical Properties of Titanium Nitride Films // Japanese Journal of Applied Physics, 1978. Vol. 17, N. 1. P. 85–96.
4. De Oliveira F. F. et al. Effect of Low-Damage Inductively Coupled Plasma on Shallow NV Centers in Diamond // Applied Physics Letters. 2015. Vol. 107, N. 7, 073107.

M. A. Tarkhov¹, Ph. D., Senior Researcher, tmafuz@mail.ru, **G. D. Dudbin**¹, Junior Researcher, **A. V. Terentyev**¹, Researcher, **E. V. Zenova**^{1,2}, D. Sc., Head of Department,

¹ Institute of Nanotechnology Microelectronics RAS, Moscow

² National Research University "MPEI", Moscow

Corresponding author:

Tarkhov Mikhail A., Ph. D., Senior Researcher, Institute of Nanotechnology Microelectronics RAS, Moscow, tmafuz@mail.ru

Study of Influence Effect of the Soft Plasma on the Roughness of the TiN Barrier Layer

Received on April 25, 2019

Accepted on May 17, 2019

The paper presents studies of the influence effect of soft plasma on the morphology of the TiN barrier layer. It was shown that with a certain composition of the plasma and its parameters, significant changes in roughness are observed up to 17 times. This method can be used for controlled polishing of the TiN barrier layer, in the study of clustering processes, for the subsequent synthesis of carbon nanotubes (CNTs).

Keywords: carbon nanotubes (CNT), roughness, morphology, barrier layer

For citation:

Tarkhov M. A., Dudbin G. D., Terentyev A. V., Zenova E. V. Study of Influence Effect of the Soft Plasma on the Roughness of the TiN Barrier Layer, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2019, vol. 21, no. 8, pp. 503–506.

DOI: 10.17587/nmst.21.503-506

Carbon nanomaterials (CNM) have unique physical properties, which are repeatedly confirmed by modern research. For this reason, CNMs can act as basic functional materials in microelectronic devices of various functional purposes. One of these types of CNM is the allotropic modification of carbon — nanotube (CNT) [1, 2]. Today, there are many methods for the synthesis of single nanotubes and arrays based on them. The method of chemical gas-phase deposition (CVD — chemical vapor deposition) differs from other methods of high adaptability, reproducibility and the possibility of integration into planar structures. It was experimentally observed that a high yield of CNT at the level of 70...90 % is provided in the CVD process using metal nanoparticles (clusters) of the iron group, such as: Fe, Ni, Co, etc. For this reason, the study of the formation of catalyst clusters on the surface of the barrier layer is a very urgent task.

As a rule, the synthesis of CNT occurs at high temperatures of about 600...700 °C, which does not exclude the effect of chemical interaction of the catalyst with the surface of the substrate; for this reason, a layer of chemically resistant material is used. To study the electrophysical properties of CNTs or arrays based on them, it is necessary to use a material as a barrier layer, which, on the one hand, must have high electrical conductivity, and on the other hand, be chemically inactive during the synthesis process. One of these materials is TiN [3], which has relatively high electrical conductivity ($\sim 9 \cdot 10^6$) Cm/m under normal conditions and low chemical activity.

During the formation of clusters in the process of redox reactions, the influence of the morphology of the surface of the barrier layer on the formation of catalyst clusters cannot be excluded. In this connection, the development of a technological method for a controlled change in the surface morphology is required.

In this paper, we investigated the technological regimes of the influence of "soft" plasma on the surface morphology of the TiN barrier layer. In [4], the authors propose a method for modifying of the polyalimase surface with an inductively coupled Ar/O₂ plasma (ICP), and a significant reduction in surface roughness is achieved.

Silicon grade KDB-12 with a thermal oxide layer ~ 1.5 μ m thick was used as a substrate, on which titanium nitride 100 nm thick was deposited by reactive magnetron sputtering of a titanium target in an Ar/N₂ atmosphere. TiN films with a thickness of more than 20 nm deposited at room temperature by magnetron deposition have a columnar structure shown in fig. 1, b. The study of the morphology of the surface of the original TiN films was performed by atomic force microscopy. Fig. 1, a shows an image of the initial TiN film; it can be seen that the surface structure has grains with a characteristic size of ~ 20 nm. In this case, the roughness is Ra ~ 3.5 nm.

To modify the surface of the original TiN film at the first stage of research, an inductively coupled SF₆/Ar/O₂ plasma

with a small RF component was chosen. The ratio of RF/ICP power was 1:2. In this case, a significant change in the surface roughness is observed almost 17 times. However, this mode of surface treatment leads to a significant etching of the original TiN at a speed of 10 nm / min. Since the total processing time at which the roughness changes 17 times is ~ 5 min, the source material was etched to a depth of ~ 50 nm. This effect is caused by the high chemical activity of Ti to SF₆ with the formation of titanium fluoride TiF₄. The formation of catalyst clusters is formed in two stages: oxidation in oxygen for 5 min at $T = 280$ °C and subsequent reduction in ammonia for 5 min at $T = 680$ °C. These conditions will lead to an uncontrolled chemical reaction of TiF₄ with Ni. For this reason, SF₆/Ar/O₂ plasma is not optimal. In view of the results obtained, an inductively coupled Ar/N₂ plasma with optimized parameters was chosen. Namely, the ratio of Ar to N₂ fluxes was 3:1, respectively, with a partial pressure of 5 mTorr and an RF:ICP power ratio of 1:2. As a parameter affecting the surface roughness with stabilized plasma parameters, there was an exposure time. Fig. 2, a, b shows the AFM images of the original and modified TiN after an exposure time of 20 min. The dependence of roughness on exposure time is presented in fig. 2, b at two different values the RF and ICP power sources, the power ratio was 1:2.

From fig. 2, b, it can be seen that the roughness of the initial film of the TiN barrier layer changes by ~ 10 times. At the same time, the etching rate was minimal and equal to 0.3 nm/min at the power sources of RF and ICP sources of 140 and 360 W, respectively. It was experimentally obtained that the dependence of the surface roughness of TiN depends in a power-law manner on the processing time of the "soft" plasma.

Thus, the effect of "soft" plasma on the surface of the TiN barrier layer leads to a controlled change in roughness, which can be used to study the effect of morphology on the cluster formation process.

References

1. Wang X., Li Qunqing, Xie Jing, Jin Zhong, Wang Jinyong, Li Yan, Jiang Kaili, Fan Shoushan. Fabrication of Ultralong and Electrically Uniform Single-Walled Carbon Nanotubes on Clean Substrates, *Nano Letters*, 2009, vol. 9 (9), pp. 3137–3141.
2. Sinnott S. B., Andrey R. Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2001, vol. 26 (3), pp. 145–249.
3. Yasuhiro Igasaki, Hiroji Mitsunashi, Koichi Azuma, Tokio Muto. Structure and Electrical Properties of Titanium Nitride Films, *Japanese Journal of Applied Physics*, 1978, vol. 17, no. 1, pp. 85–96.
4. de Oliveira F. F., Momenzadeh S. A., Ya Wang, Konuma M., Markham M., Edmonds A. M., Denisenko A., Wrachtrup J. Effect of Low-Damage Inductively Coupled Plasma on Shallow NV Centers in Diamond", *Applied Physics Letters*, 2015, vol. 107, no. 7, 073107.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ MNST MODELLING AND DESIGNING OF MNST

УДК: 53.06

DOI: 10.17587/nmst.21.507-512

В. С. Белов^{1,2}, мл. науч. сотр., e-mail: belovvs@list.ru, **Е. П. Кириленко**¹, инженер,
А. П. Сиротина¹, мл. науч. сотр.,

¹ Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук (ИНМЭ РАН), Москва

² Национальный исследовательский университет "МИЭТ", Зеленоград

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЛЕНКАХ TiN_xO_y МЕТОДОМ ОЖЕ-ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Поступила в редакцию 25.04.2019

Предложена простая эмпирическая модель расчета атомных концентраций Ti, N и O в тонких слоях TiN_xO_y , основанная на анализе изменения отношения интенсивностей дифференциальных Оже-пиков N KLL — 389 эВ, Ti LMM — 390 эВ, Ti LMV — 422 эВ и O KLL — 515 эВ в зависимости от изменения стехиометрии состава пленки при элементном анализе методом Оже-электронной спектроскопии. Экспериментально показано, что модель можно использовать при анализе на спектрометрах с различными типами анализаторов и без использования эталонных образцов.

Ключевые слова: Оже-электронная спектроскопия, интенсивность Оже-пика, коэффициенты элементной чувствительности, факторный анализ, профильный анализ

Введение

Благодаря сочетанию уникальных свойств — коррозионной стойкости, твердости, высокой температуры плавления, хорошей проводимости и т.д. — нитрид титана широко используется в машиностроении [1], микроэлектронике [2], медицине [3] и в нанотехнологиях как для формирования барьерных слоев, так и при формировании слоев с катализатором при синтезе углеродных нанотрубок [4, 5]. От атомного состава и его однородности по толщине зависят физико-химические свойства пленки и возможность ее использования. Оже-электронная спектроскопия (ОЭС) в сочетании с ионным распылением широко используется для количественного профильного анализа тонких слоев с разрешением $\sim 0,5 \dots 1$ нм по глубине.

Расчет элементного состава в практической Оже-спектроскопии обычно проводят в соответствии с моделью гомогенного распределения элементов в области анализа методом относительных коэффициентов обратной элементной чувствительности [6].

ОЭС является мощным инструментом анализа тонких пленок, но анализ TiN_xO_y вызывал и вызы-

вает определенные трудности вследствие наложения единственного пика N KL₂₃L₂₃ на пик Ti L₃M₂₃M₂₃. При наличии в пленке кислорода задача количественного анализа усложняется изменением формы основных пиков Ti и их коэффициентов чувствительности [7]. На протяжении многих лет проводились работы по количественному анализу состава пленок TiN, TiO₂ и TiN_xO_y как методом ОЭС, в том числе с использованием факторного анализа [8–11], так и с привлечением других аналитических методов исследования и различных моделей расчетов [12–16].

Эксперимент

Для определения коэффициентов относительной элементной чувствительности для пленки TiN_xO_y был проведен профильный Оже-анализ на тестовых образцах: пленке TiO₂, полученной на полированном бруске медицинского Ti, и пленке TiO₂ и TiN, полученной на кремниевой пластине методом магнетронного напыления. Состав пленок был подтвержден методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгенофазовым анализом (РФА).

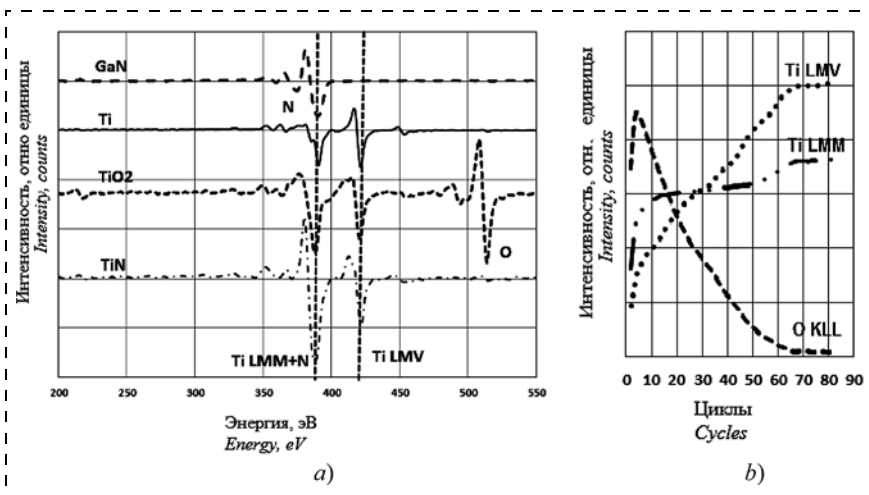


Рис. 1. Дифференциальные Оже-спектры азота в GaN и соединений Ti (a); распределение интенсивностей титана и кислорода на границе раздела TiO₂/Ti (b)

Fig. 1. Differential Auger spectra of nitrogen in GaN and Ti compounds (a); intensity distribution of titanium and oxygen at the interface of TiO₂/Ti (b)

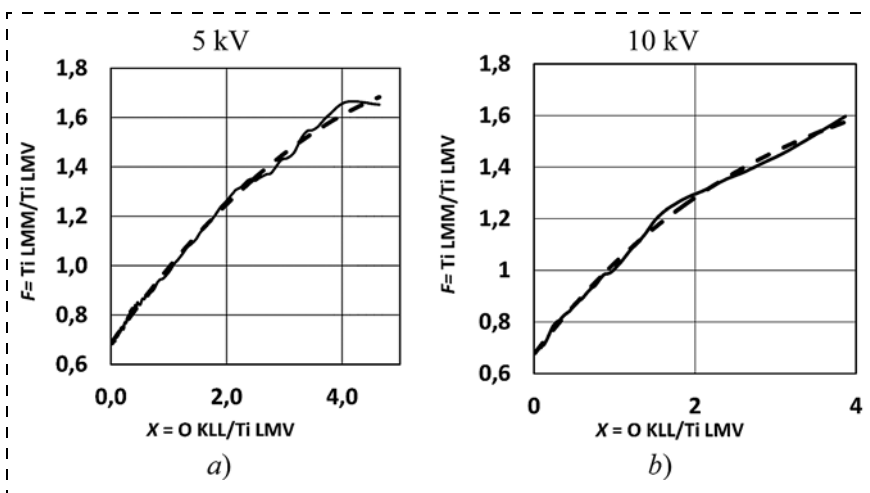


Рис. 2. Экспериментальная зависимость $F(x)$ для ускоряющего напряжения 5 кВ (a) и 10 кВ (b)

Fig. 2. Experimental dependence $F(x)$ for an accelerating voltage of 5 kV (a) and 10 kV (b)

Профильный анализ проводили на Оже-электронном спектрометре РНИ-670х1 фирмы *Physical Electronics* с автоэмиссионным термокатодом Шоттки и анализатором "цилиндрическое зеркало" при постоянном относительном энергетическом разрешении регистрации спектров 0,5 %, при ускоряющем напряжении первичного электронного пучка 5 и 10 кВ, первичном токе 10 нА. Для энергий первичных электронов 5...10 кэВ наблюдается максимальная вероятность Оже-эмиссии почти для всего энергетического диапазона Оже-электронов 30...2400 эВ. При регистрации спектров первичный пучок расфокусировался для получения плотности первичного тока не более 60 мкА/см². При таких условиях анализа за время регистрации спектров не происходило изменение структуры образца, не было обнаружено эффектов локальной диффузии

в области воздействия первичного электронного пучка. Анализ проводили при ионном распылении поверхности образца пучком ионов Ag⁺ под углом 30° к поверхности и энергии ионов 2 кэВ. Спектры регистрировали в интегральном виде с шагом 1 эВ, затем проводили процедуру дифференцирования по пяти точкам и сглаживание по пяти точкам в соответствии с алгоритмом Savitzky-Golay [17]. За интенсивность оже-сигнала принимали амплитуду пика в дифференциальном спектре.

На рис. 1 приведены спектры, полученные на тестовых образцах (a), и участок профиля распределения интенсивностей пиков Ti и O на границе раздела TiO₂/Ti (b). На рис. 1, a приведен участок спектра от 200 до 550 эВ, полученный с эпитаксиального слоя GaN на сапфире, для демонстрации положения Оже-пика азота относительно пиков Ti. Кроме того, часто для выделения пика азота из пика Ti LMM при факторном анализе используется именно этот пик. На рис. 1, b видно, что соотношение пиков Ti LMM и Ti LMV изменяется в зависимости от интенсивности пика O KLL.

Предположим, что отношение интенсивностей пиков Ti LMM/Ti LMV можно представить как функцию отношения интенсивности пиков O KLL/Ti LMV:

$$\frac{I_{\text{Ti LMM}}^{\text{TiO}_x}}{I_{\text{Ti LMV}}^{\text{TiO}_x}} = F\left(\frac{I_{\text{O KLL}}^{\text{TiO}_x}}{I_{\text{Ti LMV}}^{\text{TiO}_x}}\right). \quad (1)$$

Тогда интенсивность Оже-пика N KLL можно определить как разность:

$$I_{\text{N KLL}} = I_{(\text{N} + \text{Ti LMM})_{\text{изм}}} - I_{\text{Ti LMV}} \cdot F(X). \quad (2)$$

На рис. 2 приведены экспериментальные зависимости (сплошная линия) и аппроксимация зависимости полиномиальной функцией (штриховая линия).

Для 5 кВ $F(x) = -0,0252x^2 + 0,3322x + 0,6845$, достоверность $R^2 = 0,9975$.

Для 10 кВ $F(x) = 0,004x^3 - 0,061x^2 + 0,4095x + 0,675$, достоверность $R^2 = 0,998$.

Далее простыми вычислениями получаем интенсивность Оже-пика N KLL по формуле (2).

Результаты и обсуждения

Был проведен анализ структур на приборах с разными типами анализаторов Оже-электронов: с анализатором "цилиндрическое зеркало" и полусферическим анализатором. На рис. 3, *a* и *b* приведены результаты профильного анализа.

Расчеты в первом случае (*a*) проводили по описанной методике, а во втором случае (*b*) — по описанной методике и с применением элементов факторного анализа, при котором спектры с тестовых образцов использовали как эталонные ("факторы"). Анализ в обоих случаях проводили при ускоряющем напряжении первичного электронного пучка 10 кВ, токе 10 нА и энергетическом разрешении регистрации спектров 0,6 % в первом случае и 0,5 % — во втором. Различия в концентрациях составляют не более 2 %, что можно отнести к погрешностям обработки как при факторном анализе, так и при определении относительных коэффициентов элементной чувствительности для ис-

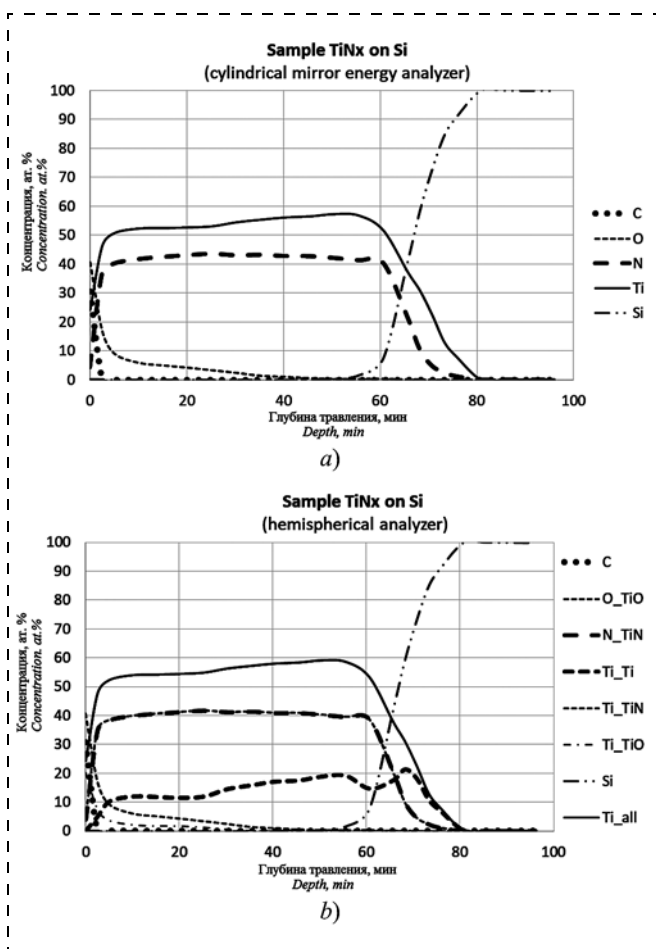


Рис. 3. Распределение элементов в пленке TiN на Si, полученное в результате Оже-анализа на приборе с анализатором: *a* — "цилиндрическое зеркало"; *b* — полусферическим
Fig. 3. The distribution of elements in depth in the film TiN on Si obtained using different Auger systems: *a*) — with cylindrical mirror analyzer (CMA) and *b*) — hemispherical analyzer (HSA)

пользуемых в расчетах Оже-пиков. Коэффициенты элементной чувствительности для используемых в расчетах Оже-пиков определяли относительно пика SiKLL (1616 эВ) по профильному анализу пленок Ti, TiN и TiO₂ на Si-подложке по методике, описанной в работах [18, 19].

Аналитические возможности метода растровой Оже-спектроскопии широко используют для изучения состава наноструктур [20]. В работе [21] предложенная методика расчетов была успешно применена при профильном Оже-анализе на "донышке" нанотрубок из оксида титана.

Заключение

Таким образом, в работе предложена простая эмпирическая модель расчета атомных концентраций Ti, N и O в тонких слоях TiN_xO_y, основанная на анализе изменения отношения интенсивностей дифференциальных Оже-пиков N KLL, Ti LMM, Ti LMV и O KLL в зависимости от изменения стехиометрии состава пленки при элементном анализе методом Оже-электронной спектроскопии. Экспериментально показано, что модель можно использовать при анализе на спектрометрах с различными типами анализаторов и без использования эталонных образцов.

Список литературы

1. Кульментьев А. И., Кульментьева О. П., Махмуд А. М. Структура и свойства нанокристаллических покрытий из нитрида титана, полученных при непрерывном осаждении или ионно-плазменной имплантации // Компрессорное и энергетическое машиностроение. 2011. № 2. С. 36—39.
2. Дробышевская А. А., Сердюк Г. А., Фурсова Е. В., Береснев В. М. Нанокompозитные покрытия на основе нитридов переходных металлов // ФИП PSE. 2008. Т. 6. № 1—2. С. 81—88.
3. Цыганов И. А., Позднякова А. И., Рихтер Э., Майтл М. Ф. Получение гемосовместимых покрытий на основе титана с помощью метода плазменно-иммерсионной ионной имплантации и осаждения металлов // Физика твердого тела. Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. 2007. № 1. С. 52—56.
4. Gromov D. G., Dubkov S. V., Pavlov A. A., Skorik S. N., Trifonov A. Yu., Kirilenko E. P., Shulayt'ev A. S., Shaman Yu. P., Rygalin B. N. Formation of carbon nanotubes on an amorphous Ni₂₅Ta₅₈N₁₇ alloy film by chemical vapor deposition // Semiconductors. 2016. Vol. 50, N. 13. P. 1753—1757.
5. Dubkov S., Trifonov A., Shaman Yu., Pavlov A., Shulayt'ev A., Skorik S., Kirilenko E., Rygalin B. Growth of vertically aligned multiwalled carbon nanotubes forests on metal alloy Ni—Nb—N with low content of catalyst // IOP Publishing, Journal of Physics: Conference. 2016. Vol. 741, N. 1. P. 1—5.
6. Briggs D., Seah P. Precision, accuracy, and uncertainty in quantitative surface analyses by Auger electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy // Practical Surface Analysis, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy. 1990. Vol. 8, N. 2. P. 735—763.

7. **Pamler W.** Problems of quantitative Auger analysis of TiN_x thin films: Peak overlapping and line shape changes // Surface and Interface Analysis. 1988. Vol. 13. P. 55–60.
8. **Pellerin F., Bodin C., Pech T.** High energy resolution Auger electron spectroscopy of Ti and TiN // Journal of Vacuum Science & Technology. 1987. Vol. A5, N. 4. P. 1371.
9. **Pamler W., Hüttinger M., Kohlhase A., Yurkov S.** Auger analysis of sputter deposited TiN_x thin films // Journal of Vacuum Science & Technology. 1988. Vol. A6, N. 3. P. 1106.
10. **Brasca R., Vergarab L. I., Passeggi M. C. G., Ferrón J.** Chemical changes of titanium and titanium dioxide under electron bombardment // Materials Research, 2007. Vol. 10, N. 3. P. 283–288.
11. **Vaguila I., Passeggi M. C. G., Ferron J., Ferron Jr.** Oxide stoichiometry in the early stages of titanium oxidation // Surface Science Letters, 1993. N. 292. P. L801–L802.
12. **Hofmann S.** Characterization of nitride coatings by Auger electron spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy // J. Vac. Sci. Technol. 1986. Vol. A4, N. 6. P. 2789.
13. **Burrow B. G., Morgan A. E., Ellwanger R. C.** A correlation of Auger electron spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy, and Rutherford backscattering spectrometry measurements on sputter deposited titanium nitride thin films // Journal of Vacuum Science & Technology. 1986. Vol. A4, N. 6. P. 2463.
14. **Willemssen M. F. C., Kuiper A. E. T., Reader A. H., Hokke R., Barbour J. C.** In situ investigation of TiN formation on top of TiSi₂ // Journal of Vacuum Science & Technology. 1988. Vol. B6. N. 4. P. 53.
15. **Melnik V., Popov V., Kruger D., Oberemok O.** AES and XPS characterization of TiN layers formed and modified by ion implantation // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. 1999. Vol. 2, N. 3. P. 81–85.
16. **Biró D., Jakab-Farkas L., Kelemen A., Papp S., Hasaneen M. F., Menyhard M., Gurbäan S., Barna P. B.** Effect of Oxygen Doping on the Structure of TiN Surface Coatings // MACRO 2015 — 5th International Conference on Recent Achievements in Mechatronics, Automation, Computer Science and Robotics. 2015. P. 315–324.
17. **Savitzky A., Golay M. J. E.** Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures // Analytical chemistry. 1964. Vol. 36, N. 8. P. 1627–1639.
18. **Seah M. P.** Quantitative Auger Electron Spectroscopy and Electron Ranges // Surface Science. 1972. Vol. 32. P. 703–728.
19. **Hall P. M., Morabito J. M.** Relative Sensitivity Factors for Quantitative Auger Analysis of Binary Alloys // Surface Science. 1977. N. 62. P. 1–20.
20. **Максимов Г. А., Николичев Д. Е., Филатов Д. О.** Локальный анализ нанокластеров GeSi/Si методом растровой Оже-микроскопии // Нано- и микросистемная техника. 2005. № 5. С. 9–13.
21. **Dronov A., Gavrilin I., Kirilenko E., Dronova D., Gavrilov S.** Investigation of anodic TiO₂ nanotube composition with high spatial resolution AES and ToF SIMS. // Applied Surface Science. 2018. N. 434. P. 148–154.

V. S. Belov, Junior Researcher, belovvs@list.ru,
Institute of Nanotechnology Microelectronics of Russian Academy of Sciences, Moscow, 115487,
Russian Federation,
National Research University of Electronic Technology — MIET, Zelenograd, Moscow, 124498,
Russian Federation,
E. P. Kirilenko, Engineer, **A. P. Sirotnina**, Junior Researcher,
Institute of Nanotechnology Microelectronics of Russian Academy of Sciences, Moscow, 115487,
Russian Federation.

Corresponding author:

Belov Vladislav S., Junior Researcher, Institute of Nanotechnology Microelectronics of Russian Academy of Sciences, Moscow, 115487, Russian Federation, National Research University of Electronic Technology — MIET, Zelenograd, Moscow, 124498, Russian Federation, belovvs@list.ru;

Determination of the Matrix Elements Concentration in TiN_xO_y Films by Auger Electron Spectroscopy

Received on April 25, 2019

Accepted on May 31, 2019

The authors of the article offer a simple empirical model for the atomic concentrations calculation of Ti, N and O in thin layers of TiN_xO_y, based on the analysis of the changes in the ratio of the intensities of the differential Auger peaks: N KLL — 389 eV, Ti LMM — 390 eV, Ti LMV — 422 eV and O KLL — 515 eV, depending on the changes in the stoichiometry of the film composition in elemental analysis by Auger electron spectroscopy (AES). It has been experimentally shown that the model can be used in the analysis on spectrometers with different types of analyzers and without using reference samples.

Keywords: Auger electron spectroscopy, Auger peak intensity, elemental sensitivity coefficients, factor analysis, profile analysis

For citation:

Belov V. S., Kirilenko E. P., Sirotnina A. P. Determination of the Matrix Elements Concentration in TiN_xO_y films by Auger Electron Spectroscopy, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2019, vol. 21, no. 8, pp. 507–512.

DOI: 10.17587/nmst.21.507-512

Introduction

Due to a combination of unique properties — corrosion resistance, hardness, high melting point, good conductivity, etc. — titanium nitride is widely used in mechanical engineering [1], microelectronics [2], medicine [3] and in nanotechnology, both for the formation of barrier layers and for the formation of layers with a catalyst in the synthesis of carbon nanotubes [4, 5]. The physicochemical properties of the film and the possibility of its use depend on the atomic composition and its thickness homogeneity. Auger electron spectroscopy (AES) in combination with ion sputtering is widely used for quantitative profile analysis of thin layers with a resolution of $\sim 0.5\text{--}1$ nm in depth.

The calculation of the elemental composition in practical Auger spectroscopy is usually carried out in accordance with the model of homogeneous distribution of elements in the field of analysis using relative sensitivity factors [6].

AES is a powerful tool for the analysis of thin films, but the analysis of TiN_xO_y caused and causes certain difficulties due to the overlapping of a single peak $\text{N K}_{L_{23}}L_{23}$ with the peak $\text{Ti L}_{3M_{23}}M_{23}$. In the presence of oxygen in the film, the task of quantitative analysis is complicated by changes in the shape of the main peaks of Ti and their sensitivity coefficients [7]. Attempts at the quantitative analysis of the composition of TiN, TiO_2 and TiN_xO_y films both by the AES method, including factor analysis [8–11], and by other analytical methods and various calculation models [12–16] were carried out over last years.

Experiment

To determine the relative elemental sensitivity coefficients for the TiN_xO_y film, was performed a profile Auger analysis of the reference samples: TiO_2 film obtained on a polished medical Ti, and films of TiO_2 and TiN obtained on a silicon wafer by magnetron sputtering. The composition of the reference films was confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray diffractometry (XRD). The AES system used for TiN_xO_y films profile analysis was Physical Electronics PHI-670xi Scanning Auger Nanoprobe. PHI-670xi Scanning Auger Nanoprobe is based on a Schottky thermal field emission electron source that is coaxially located in full cylindrical mirror energy analyzer (CMA) with a constant relative energy resolution of 0.5 %. Profiling was carried out with an accelerating voltage of the primary electron beam of 5 and 10 kV and primary current 10 nA. The maximum Auger emission probability for almost total energy range of Auger electrons of 30...2400 eV is observed for primary electron energies of 5...10 keV. The primary beam was defocused during Auger analysis to obtain a primary current density not more than 60 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Such analysis conditions were chosen to minimize the artifacts of the high-energy electron beam interaction with the sample: there were not detected any changes in the structure of the sample or effects of local diffusion in the primary electron beam area during Auger spectra registration. Profiling was carried out with ion sputtering of the sample surface with an Ar^+ ion beam at an angle of 30° to the surface and an ion energy of 2 keV. The spectra were recorded in an integral form with a step of 1 eV, then the procedure of five point differentiation and five point smoothing in accordance with the Savitzky-Golay algorithm [17] was carried out.

The amplitude of the peak in the differential spectrum was taken as the intensity of the Auger signal.

Fig. 1 shows the spectra obtained on the reference samples (a) and the distribution of the Ti and O Auger peaks intensities at the interface of TiO_2/Ti (b). Fig. 1, a shows a range of the differentiated Auger spectrum from 200 to 550 eV, obtained on the epitaxial GaN layer on sapphire, to demonstrate the position of the nitrogen peak relative to the Ti peaks position. In addition exactly this nitrogen peak is used to subtract nitrogen from the Ti LMM peak during factor analysis.

In fig. 1, b, it can be seen that the ratio of the peaks of Ti LMM and Ti LMV varies depending on the intensity of the O KLL peak.

Assuming that the peak intensity ratio Ti LMM / Ti LMV can be represented as a function of the peak intensity ratio O KLL / Ti LMV:

$$I_{\text{Ti LMM}}^{\text{TiO}_x} / I_{\text{Ti LMV}}^{\text{TiO}_x} = F(I_{\text{O KLL}}^{\text{TiO}_x} / I_{\text{Ti LMV}}^{\text{TiO}_x}). \quad (1)$$

then the intensity of the Auger peak N KLL can be defined as the difference:

$$I_{\text{N KLL}} = I_{(\text{N} + \text{Ti LMM})_{\text{изм}}} - I_{\text{Ti LMV}} \cdot F(X). \quad (2)$$

Fig. 2 shows the experimental dependencies $F(x)$ — the solid line, and the approximation of the dependence by a polynomial function — the dashed line.

For 5 kV, $F(x) = -0.0252x^2 + 0.3322x + 0.6845$, the reliability of $R^2 = 0.9975$.

For 10 kV, $F(x) = 0.004x^3 - 0.061x^2 + 0.4095x + 0.675$, the reliability of $R^2 = 0.998$.

So, as a result, we obtain the Auger-peak intensity N KLL by simple calculations according to the formula (2).

Results and discussions

Depth profiling of the same structure — TiN film on Si substrate was carried out using different Auger systems: with a cylindrical mirror analyzer (CMA) and a hemispherical analyzer (HSA). Fig. 3, a and 3, b show the results of the profile analysis: a) — CMA, b) — HAS.

Calculations in the first case (a) were carried out according to the described method, and in the second case (b) according to the described method and using elements of factor analysis, in which the spectra from the reference samples were used as "factors". The analysis in both cases was carried out at an accelerating voltage of the primary electron beam of 10 kV, primary current of 10 nA and an energy resolution of analyzers — 0.6 % in the first case and 0.5 % in the second. Differences in concentrations are not more than 2 %, this can be attributed to processing errors both in the factor analysis and in the relative elemental sensitivity coefficients determination for Auger peaks used in the calculations. The elemental sensitivity coefficients for the Auger peaks used in the calculations were determined relative to the SiKLL peak (1616 eV) by the profile analysis of Ti, TiN and TiO_2 films on a Si substrate according to the procedure described in [18, 19].

The analytical capabilities of the raster Auger spectroscopy method are widely used to study the composition of nanostructures [20]. The proposed calculation method was successfully applied for the profile Auger analysis on the "bottom" of titanium oxide nanotubes [21].

Conclusion

Thus, the paper proposed a simple empirical model for atomic concentrations calculations in Auger analysis of Ti, N and O in thin TiN_xO_y layers, based on an analysis of the changes in the ratio of intensities of differential N KLL, Ti LMM, Ti LMV and O KLL peaks depending on the changes in film composition. It has been experimentally shown that the proposed model can be used in the analysis on spectrometers with various types of analyzers and without using reference samples.

References

1. Kul'ment'ev A. I., Kul'ment'eva O. P., Mahmud A. M. Структура и свойства нанокристаллических покрытий из нитрида титана, полученных при неперывном осаднении или ионно-плазменной имплантации, *Kompressornoe i energeticheskoe mashinostroyeniye*, 2011, no. 2, pp. 36–39.
2. Drobyshevskaya A. A., Serdyuk G. A., Fursova E. V., Beresnev V. M. Nanokompozitnyye pokrytiya na osnove nitridov perekhodnykh metallov, *FIP PSE*, 2008, vol. 6, no. 1–2, pp. 81–88.
3. Cyganov I. A., Pozdnyakova A. I., Rihter E. H., Majtc M. F. Polucheniye gemosovmestimykh pokrytiy na osnove titana s pomoshch'yu plazmenno-immersionnoy ionnoy implantatsii i osazhdeniya metallov, *Fizika tverdogo tela. Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N. I. Lobachevskogo*, 2007, no. 1, pp. 52–56.
4. Gromov D. G., Dubkov S. V., Pavlov A. A., Skorik S. N., Trifonov A. Yu., Kirilenko E. P., Shulyat'ev A. S., Shaman Yu. P., Rygalin B. N. Formation of carbon nanotubes on an amorphous Ni₂₅Ta₅₈N₁₇ alloy film by chemical vapor deposition, *Semiconductors*, 2016, vol. 50, no. 13, pp. 1753–1757.
5. Dubkov S., Trifonov A., Shaman Yu., Pavlov A., Shulyat'ev A., Skorik S., Kirilenko E., Rygalin B. Growth of vertically aligned multiwalled carbon nanotubes forests on metal alloy Ni–Nb–N with low content of catalyst, *IOP Publishing, Journal of Physics: Conference*, 2016, vol. 741, no. 1, pp. 1–5.
6. Briggs D., Seah P. Precision, accuracy, and uncertainty in quantitative surface analyses by Auger — electron spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy, *Practical Surface Analysis, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 1990, vol. 8, no. 2, pp. 735–763.
7. Pamler W. Problems of quantitative Auger analysis of TiN_x thin films: Peak overlapping and line shape changes, *Surface and Interface Analysis*, 1988, vol. 13, pp. 55–60.
8. Pellerin F., Bodin C., Pech T. High energy resolution Auger electron spectroscopy of Ti and TiN, *Journal of Vacuum Science & Technology*, 1987, vol. 5, no. 4, pp. 1371.
9. Pamler W., Hüttinger M., Kohlhasse A., Yurkov S. Auger analysis of sputter deposited TiN_x thin films, *Journal of Vacuum Science & Technology*, 1988, vol. 6, no. 3, pp. 1106.
10. Brasca R., Vergarab L. I., Passeggi M. C. G., Ferrón J. Chemical changes of titanium and titanium dioxide under electron bombardment, *Materials Research*, 2007, vol. 10, no. 3, pp. 283–288.
11. Vaguila I., Passeggi M. C. G., Ferron Jr. and J. Oxide stoichiometry in the early stages of titanium oxidation, *Surface Science Letters*, 1993, no. 292, pp. L795–L800.
12. Hofmann S. Characterization of nitride coatings by Auger electron spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1986, vol. A4, no. 6, pp. 2789.
13. Burrow B. G., Morgan A. E., Ellwanger R. C. A correlation of Auger electron spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy, and Rutherford backscattering spectrometry measurements on sputter-deposited titanium nitride thin films, *Journal of Vacuum Science & Technology*, 1986, vol. A4, no. 6, pp. 2463.
14. Willemsen M. F. C., Kuiper A. E. T., Reader A. H., Hokke R., Barbour J. C. In situ investigation of TiN formation on top of TiSi₂, *Journal of Vacuum Science & Technology*, 1988, vol. B6, no. 4, pp. 53.
15. Melnik V., Popov V., Kruger D., Oberemok O. AES and XPS characterization of TiN layers formed and modified by ion implantation, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 1999, vol. 2, no. 3, pp. 81–85.
16. Biró D., Jakab-Farkas L., Kelemen A., Papp S., Hasaneen M. F., Menyhárd M., Gurbāan S., Barna P. B. Effect of Oxygen Doping on the Structure of TiN Surface Coatings, *MAC-Ro 2015 — 5th International Conference on Recent Achievements in Mechatronics, Automation, Computer Science and Robotics*, 2016, vol. 8.
17. Savitzky A., Golay M. J. E. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures, *Analytical chemistry*, 1964, vol. 36, no. 8, pp. 1627–1639.
18. Seah M. P. Quantitative Auger Electron Spectroscopy and Electron Ranges, *Surface Science*, 1972, vol. 32, pp. 703–728.
19. Hall P. M., Morabito J. M. Relative Sensitivity Factors for Quantitative Auger Analysis of Binary Alloys, *Surface Science*, 1977, no. 62, pp. 1–20.
20. Maksimov G. A., Nikolichev D. E., Filatov D. O. Lokal'nyy analiz nanoklasteroov GeSi/Si metodom rastroyvoj Ozhemikroskopii, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2005, no. 5, pp. 9–13.
21. Dronov A., Gavrilin I., Kirilenko E., Dronova D., Gavrilov S. Investigation of anodic TiO₂ nanotube composition with high spatial resolution AES and ToF SIMS, *Applied Surface Science*, 2018, no. 434, pp. 148–154.

Адрес редакции журнала: 107076, Москва, Стромьинский пер., 4. Телефон редакции журнала (499) 269-5510. E-mail: nmst@novtex.ru
Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия.
Свидетельство о регистрации ПИ № 77-18289 от 06.09.04.

Технический редактор Т. А. Шацкая. Корректор Е. В. Комиссарова.

Сдано в набор 21.06.2019. Подписано в печать 25.07.2019. Формат 60×88 1/8. Заказ МС819. Цена договорная
Оригинал-макет ООО «Авансед солюшнз». Отпечатано в ООО «Авансед солюшнз». 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 19, стр. 1. Сайт: www.aov.ru

Рисунки к статье Д. А. Коивы, Г. Д. Дюдьбина, В. С. Белова, Г. А. Рудакова, С. В. Булярского
**«ВЛИЯНИЕ МОЩНОСТИ МАГНЕТРОНА И ПОТОКА КИСЛОРОДА
 НА МОРФОЛОГИЮ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА»**

D. A. Koiva, G. D. Dudbin, V. S. Belov, G. A. Rudakov, S. V. Bulyarsky
**«INFLUENCE OF THE POWER OF A MAGNETRON AND OXYGEN FLOW
 ON THE MORPHOLOGY OF TITANIUM DIOXIDE THIN FILMS»**

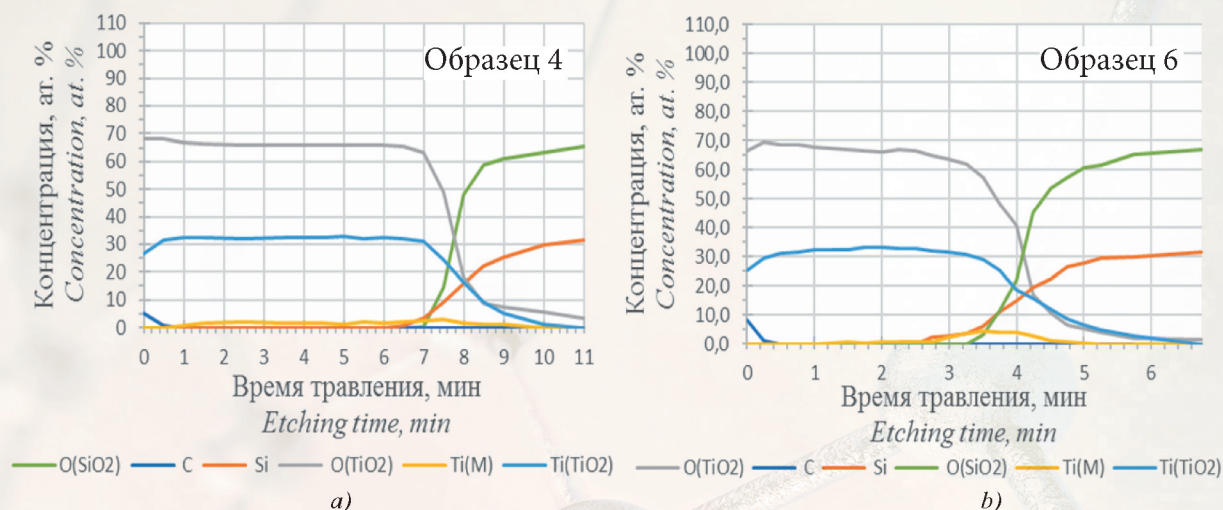


Рис. 2. Профиль распределения атомов по глубине структуры для значения потока кислорода:
 а – 5 sccm; б – 30 sccm при мощности 200 Вт

Fig. 2. Atomic distribution profile dependences on oxygen flow rate:
 a – 5 sccm; b – 30 sccm at 200 W power of magnetron

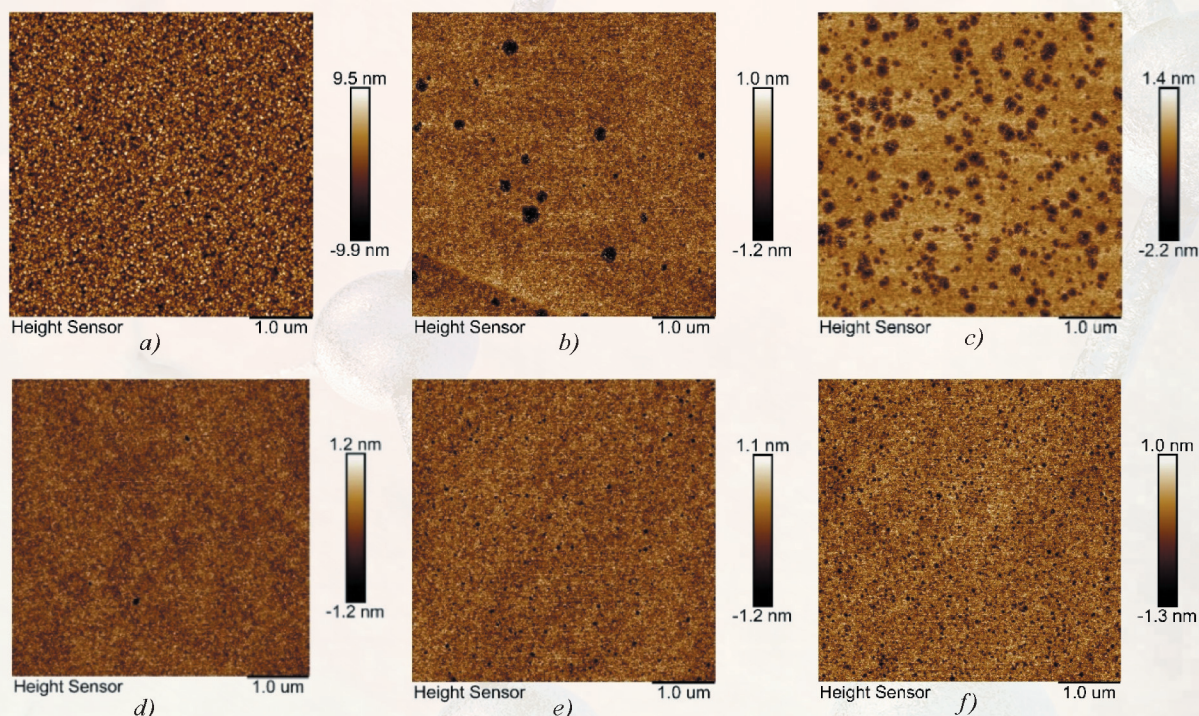


Рис. 3. АСМ-изображения поверхности тонких пленок TiOx, полученных
 при мощности магнетрона 300 Вт и расходе кислорода: а – 5 sccm; б – 15 sccm; с – 30 sccm;
 при мощности магнетрона 200 Вт и расходе кислорода: d – 5 sccm; e – 15 sccm; f – 30 sccm

Fig. 3. Typical AFM images of TiOx thin films grown
 at 200 W power of magnetron and oxygen flow rate: a – 5 sccm; b – 15 sccm; c – 15 sccm ;
 at 300 W power of magnetron and oxygen flow rate: d – 5 sccm; e – 15 sccm; f – 30 sccm

Рисунки к статье А. П. Сиротиной, Ю. П. Шамана, А. В. Сыса, С. Ю. Переверзевой, Е. А. Першиной,
П. А. Неклюдовой, А. А. Клименко, В. С. Белова, М. И. Базаровой
**«ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОРФОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Co-Mo-MgO
НА СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК»**

A. P. Sirotnina, Ju. P. Shaman, A. V. Sysa, S. Ju. Pereverzeva, E. A. Pershina,
P. A. Nekljudova, A. A. Klimenko, V. S. Belov, M. I. Bazarova

**«THE INFLUENCE OF THE MORPHOLOGY OF THE Co-Mo-MgO
CATALYTIC SYSTEM ON THE SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES»**

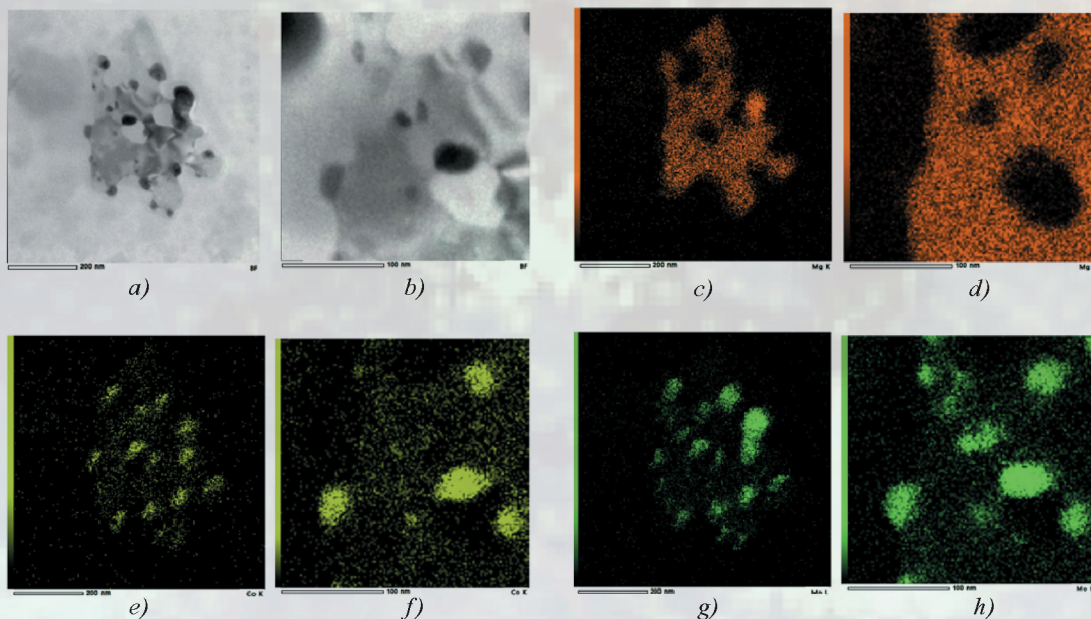


Рис. 5. РПЭМ-изображения частицы катализатора Co-Mo-MgO (тип 2) после отжига в Ar (H_2) с различным увеличением (a, b) и карты распределения концентрации Mg (c, d), Co (e, f) и Mo (g, h)

Fig. 5. STEM images of a Co-Mo-MgO (type 2) catalyst particle annealed in Ar (H_2) obtained at different magnifications (a, b) and concentration distribution maps of Mg (c, d), Co (e, f) and Mo (g, h)

Рисунки к статье Р. Д. Тихонова, С. А. Поломошнова, А. А. Черемисинова, Д. В. Горелова
«ПЛЕНОЧНЫЕ КОНЦЕНТРАТОРЫ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ОСНОВЕ ПЕРМАЛЛОЯ»

R. D. Tikhonov, S. A. Polomoshnov, A. A. Cheremisinov, D. V. Gorelov

«PERMALLOY-BASED FILM CONCENTRATORS OF THE MAGNETIC FIELD»

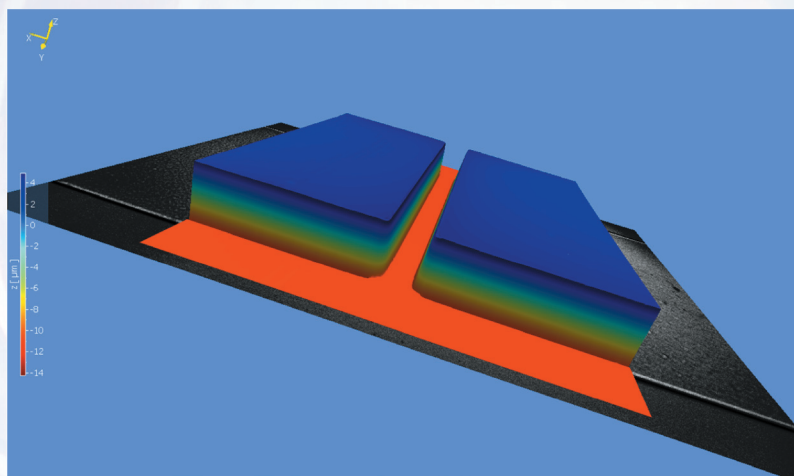


Рис. 2. Фото концентратора магнитного поля на MSA-500

Fig. 2. Photo of the concentrator of the magnetic field on MSA-500