

УДК 535.361:456.34:882

## ЛЕГИРОВАНИЕ АЗОТОМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ПОТОКЕ АЦЕТИЛЕНА И АММИАКА

© 2020 г. С. В. Булярский<sup>1</sup>, В. С. Горелик<sup>2,3,\*</sup>, Р. М. Рязанов<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук,  
ул. Нагатинская, 18, Москва, 115487 Россия

<sup>2</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, Ленинский пр., 53, Москва, 119991 Россия

<sup>3</sup>Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,  
2-ая Бауманская ул., 5, стр. 1, Москва, 105005 Россия

<sup>4</sup>НПК «Технологический центр», пл. Шокина, 1, стр. 7, Зеленоград, Москва, 124498 Россия

\*e-mail: gorelik@sci.lebedev.ru

Поступила в редакцию 16.01.2020 г.

После доработки 11.05.2020 г.

Принята к публикации 18.05.2020 г.

Разработан метод легирования углеродных нанотрубок (УНТ) азотом при их синтезе в атмосфере ацетилена и аммиака при различных температурах: 550–750°C. Установлены условия для эффективного легирования УНТ азотом в зависимости от температуры синтеза. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии измерены концентрации различных элементов в синтезированных УНТ. На основе регистрации спектров КР с использованием рамановского микроскопа установлено изменение относительных интенсивностей *G*- и *D*-полос в зависимости от концентрации легирования УНТ азотом. Обнаружено присутствие интенсивных обертоновых комбинационных спутников КР, параметры которых зависели от степени совершенства структуры синтезированных УНТ.

**Ключевые слова:** нанотрубка, лазер, синтез, дефекты, комбинационное рассеяние, легирование, структура, концентрация

**DOI:** 10.31857/S0002337X20100024

### ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются уникальными физическими объектами, привлекающими внимание исследователей как с точки зрения фундаментальной науки, так и для создания новых устройств микроэлектроники, водородной энергетики и нелинейной оптики. Для модификации физических свойств исходных УНТ осуществляются их легирование и адсорбция различными компонентами: кислородом, бором, водородом, азотом [1–8] и другими элементами.

Легирование УНТ азотом в первую очередь представляет интерес с точки зрения управления проводимостью за счет дополнительных электронов, отрываемых от пятивалентных атомов азота, замещающих четырехвалентный углерод в графеновой цилиндрической оболочке УНТ. Известно, что в многостенных УНТ возможны несколько типов дефектов, связанных с внедрением или адсорбцией азота [1–3, 7, 8]. При этом осуществляются различные варианты встраивания азота в графеновую решетку. В большинстве случаев азот, внедряясь в углеродные структуры, ведет себя как донор, увеличивая концентрацию электро-

нов, вплоть до уровня металлической проводимости [1]. Графеновая структура искажается при введении азота, потому что химическая связь C–N короче, чем C–C. Это вызывает дополнительные напряжения в структуре, приводящие к уменьшению диаметра нанотрубки и изменению ее морфологии, например, к образованию т.н. бамбукообразной структуры [1, 9].

В настоящее время для анализа динамики структур и фазовых состояний конденсированных сред, в том числе УНТ, легированных азотом и выращенных CVD-методом, широко используется метод спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) [10–15]. Применение этого метода для анализа УНТ и выявления наличия в них дефектов и примесей началось сразу после синтеза УНТ и легирования их различными элементами. В настоящее время спектроскопия КР является общепризнанным методом для оценки качества синтезированных УНТ.

В данной работе решалась задача синтеза УНТ в потоке ацетилена и аммиака и установления степени их легирования азотом на основе анализа

формы линий КР, соответствующих фундаментальным и примесным модам УНТ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Формирование наночастиц катализатора и синтез многостенных УНТ проводились на установке Nanofab 800 Agile, разработанной на основе серии PlasmaLabSystem 100 фирмы OxfordInstrument. Пленки нитрида титана и никеля толщиной 20 и 4 нм соответственно наносились последовательно магнетронным способом на окисленные пластины кремния SiO<sub>2</sub>/Si (толщина слоя оксида кремния 200 нм). Указанная установка позволяла контролируемо изменять общее давление в реакционной камере и потоки рабочих газов в ней. Синтез вертикальных массивов нанотрубок проводился в две стадии, состоящие из формирования наночастиц катализатора и роста УНТ.

Формирование наночастиц катализатора было выполнено с помощью двух последовательных отжигов: окислительного и восстановительного. Окислительный отжиг проходил в потоке аргона и кислорода при температуре 280°C и длился 10 мин, а восстановительный осуществлялся в потоке аргона и аммиака также в течение 10 мин. Температура восстановительного отжига равнялась температуре процесса синтеза (550–750°C). Синтез осуществлялся в потоке смеси аргона, ацетилена и аммиака. Во время синтеза в реакционной камере поддерживался плазменный низкочастотный разряд мощностью 30 Вт и высокочастотный разряд мощностью 20 Вт. В каждом случае длительность синтеза составляла 10 мин. После синтеза морфология и высота массива исследовались в просвечивающем (ПЭМ) и растровом электронных микроскопах (РЭМ).

Исследования спектров КР УНТ проводились на спектрометре фирмы RenishawViaQontor с использованием рамановского микроскопа. Для возбуждения спектров КР применялся гелий–неоновый лазер, генерирующий непрерывное излучение с длиной волны  $\lambda = 632.8$  нм. Возбуждение спектров КР проводилось при средней мощности лазера, близкой к 1 мВт, что обеспечивало неразрушающий режим регистрации спектров при жесткой фокусировке лазерного излучения на образец в виде пятна размером в несколько микрон. Регистрация спектров КР проводилась при 180-градусной геометрии рассеяния с использованием notch-фильтра, обеспечивающего сильное подавление возбуждающего излучения при сдвиге частоты на 100 см<sup>-1</sup> в спектре КР относительно спектрального положения возбуждающей линии. Спектральное разрешение при регистрации спектров КР составляло менее 1 см<sup>-1</sup>. Используемый спектрометр позволял осуществлять регистрацию полного спектра КР исследуе-

мых УНТ в диапазоне частот 100–4500 см<sup>-1</sup>. Анализ спектров КР проводился для образцов УНТ, синтезированных при различных температурах.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены изображения нанотрубок, полученные с помощью ПЭМ. Были выбраны крайние температурные точки диапазона синтеза для того, чтобы показать различия морфологии, которая возникает при легировании УНТ. На микрофотографии видно, что нанотрубки, синтезированные при температуре 550°C, имеют характерные дефекты, связанные с изломом графеновых плоскостей. Синтез при температуре 750°C приводил к росту нанотрубок большего диаметра и с большим числом стенок. При этом наблюдалась выраженная бамбукообразная структура УНТ, связанная с внедрением азота в графеновую решетку [1, 9]. Изменение температуры синтеза приводило к изменению средних характеристических размеров УНТ: их высоты и диаметра (см. рис. 1).

Рост среднего диаметра нанотрубки с увеличением температуры синтеза обусловлен увеличением размеров наночастиц катализатора [3]. Изменение средней высоты массива при синтезе обусловлено следующими факторами [16, 17]. В области низких температур с увеличением температуры синтеза ускоряются процессы пиролиза и диффузии. При этом увеличивается поток углерода в наночастицу катализатора и ускоряется рост нанотрубки. В области более высоких температур, в нашем случае более 700°C, на рост нанотрубок оказывает преимущественное влияние образование на поверхности катализатора буферного слоя, состоящего из аморфного углерода, карбида титана и остатков процесса пиролиза. Этот слой постепенно закрывает поверхность наночастицы катализатора и препятствует проникновению углерода внутрь катализатора, что ограничивает скорость роста. Поэтому высота массива УНТ уменьшается при температуре, превышающей 700°C. Таким образом, температура синтеза является важным фактором, который определяет морфологию растущих нанотрубок, их диаметр и высоту.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) была определена концентрация основных элементов УНТ. Обнаружено присутствие углерода, азота и кислорода с различными концентрациями, величина которых изменялась в зависимости от температуры синтеза. Состав синтезированных при различных температурах нанотрубок приведен в табл. 1. Видно, что в образцах присутствует более 90% углерода, являющегося основным компонентом нанотрубок, а азот входит в кристаллическую решетку лишь в виде легирующей примеси.

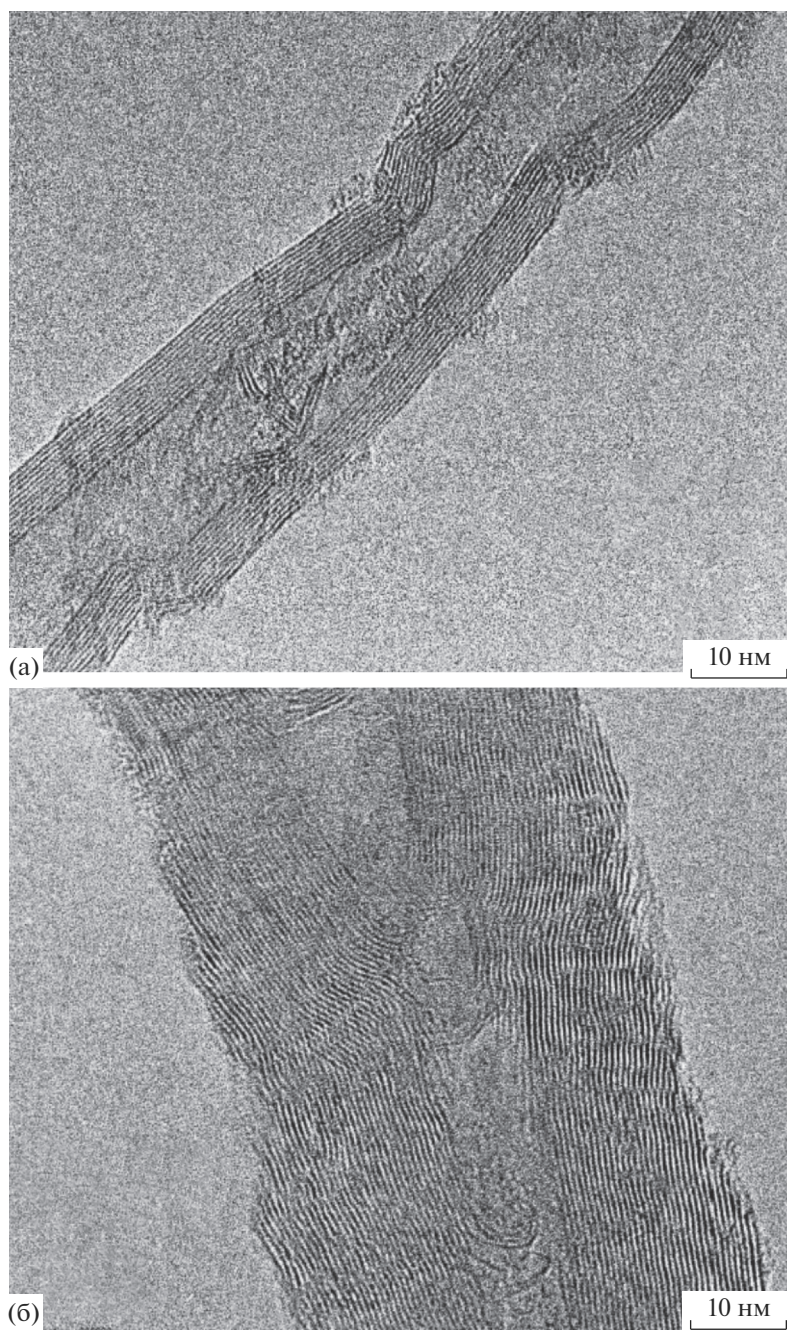


Рис. 1. ПЭМ-изображение УНТ: а – температура синтеза 550°C, б – 750°C.

На рис. 2 приведены нормированные по интенсивности спектры КР УНТ, соответствующие температурам синтеза 650 и 750°C. Эти образцы характеризовались максимальной степенью легирования азотом (см. табл. 1). В спектрах наблюдаются пики, соответствующие фундаментальной моде графита (*G*-пик), моде, обусловленной присутствием дефектов (*D*-пик), а также обертоновые переходы в области удвоенных частот *D*- и *G*-пиков. Относительная интенсивность ( $I_D/I_G$ ) в спек-

трах КР *D*- и *G*-пиков оказалась большей для образца, синтезированного при температуре 650°C (табл. 2). Это согласуется также с данными табл. 1 о возрастании степени легирования азотом УНТ при переходе температуры синтеза от 750 к 650°C.

Как следует из выполненного анализа спектров КР, относительная интенсивность  $I_D/I_G$  возрастала при переходе от нелегированных к легированным азотом образцам УНТ, что согласуется с данными [1, 16–18]. Отметим также, что в на-

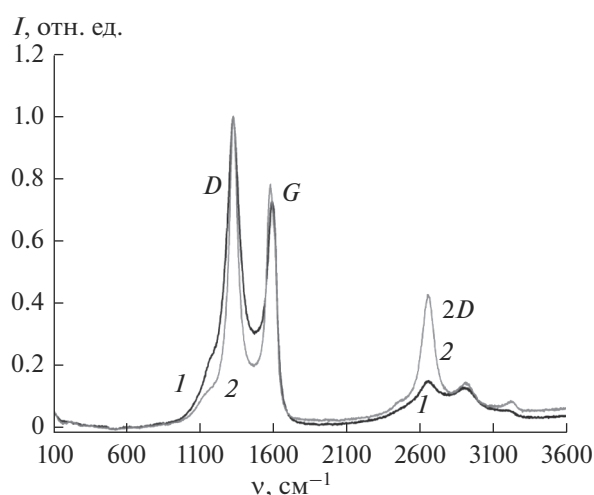
**Таблица 1.** Состав синтезированных УНТ, установленный методом РФЭС

Температура синтеза, °С	Содержание основных компонентов, ат. %		
	углерод	азот	кислород
550	93.8	2.9	3.4
600	93.6	3.2	3.3
650	93.6	3.2	3.2
700	94.4	2.7	2.9
750	94.6	2.5	2.9

**Таблица 2.** Изменение отношения интенсивностей КР  $I_G/I_D$  с ростом температуры синтеза

Температура синтеза, °С	$I_G/I_D$
550	0.411
600	0.4
650	0.48
700	0.5
750	0.69

блюдаемых спектрах КР интенсивность обертона дефектной моды ( $2D$ -полосы), наоборот, падала при увеличении степени легирования азотом синтезированных УНТ (см. рис. 2). Таким образом, параметры спектров КР  $D$ - и  $G$ -пиков синтезированных в потоке ацетилена и аммиака УНТ весьма чувствительны к процессу их легирования азотом, что позволяет использовать метод спектроскопии КР для характеристики обсуждаемых

**Рис. 2.** Нормированные спектры КР УНТ, легированных азотом, синтезированных при температурах 650 (1) и 750°С (2), при возбуждении лазером с длиной волны 632.8 нм.

образцов. Как видно из табл. 2, относительная интенсивность  $I_G/I_D$  в спектре КР увеличивается при повышении температуры синтеза, что свидетельствует об упорядочении структуры кристаллической решетки и уменьшении степени легирования УНТ азотом с повышением температуры синтеза.

Присутствие в наблюдаемых спектрах (см. рис. 2) интенсивного комбинационного спутника в области обертонового перехода ( $2D$ -полосы) обусловлено эффективной передачей энергии фундаментальных колебательных возбуждений в область обертоновых переходов в результате процессов КР. С учетом резонаторного эффекта в нанотрубках формируются волны связанных обертоновых состояний, обнаруживаемых в спектрах КР в виде интенсивных обертоновых пиков. При разупорядочении графеновой структуры в результате легирования азотом вследствие сильных релаксационных процессов связанные состояния разрушаются и спектр КР второго порядка приобретает вид широких малоинтенсивных полос (см. рис. 2). Это объясняет падение интенсивности  $2D$ -полосы с возрастанием дефектности кристаллической решетки УНТ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы легированные азотом УНТ в атмосфере ацетилена и аммиака при различных температурах синтеза: 550–750°С. Методом РФЭС установлено присутствие в синтезированных УНТ азота, концентрация которого зависела от температуры синтеза.

Проведена характеристика синтезированных УНТ методом спектроскопии КР. В спектре КР выявлено несколько полос, соответствующих фундаментальной моде графита, дефектной моде, интенсивность которой зависела от концентрации легирующей примеси азота, а также обертонным и составным полосам в высокочастотной области спектра. Полученные спектры коррелируют с известными данными [18–23], но изменяются в зависимости от условий синтеза. Установлено, что на основе измерения относительной интенсивности пиков  $I_G/I_D$ , соответствующих графитной ( $G$ ) и дефектной ( $D$ ) модам, можно получить информацию о концентрации легирующего азота и о степени совершенства структуры синтезированных УНТ.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации; проект № 0004-2019-0003.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bulyarskiy S.V., Saurov A.N.* Doping of Carbon Nanotubes. Springer International Publishing AG, 2018. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-55883-7>
2. БуляРСкий С.В., Басаев А.С. Термодинамика и кинетика адсорбции атомов и молекул углеродными нанотрубками // ЖЭТФ. 2009. Т. 135. Вып. 4. С. 788–799.
3. *Saurov A.N., Bulyarskiy S.V.* Alloying Carbon Nanotubes. Russ. Microelectron. 2017. V. 46. № 1. P. 1–11.
4. *Tchernatinsky A., Nagabhinrava B., Desai S.* Adsorption Oxygen Molecules on Individual Carbon Single-Walled Nanotubes // arXiv: cond-mat. 2005. 0502012.
5. *Zhang Z., Cho K.* Ab Initio Study of Hydrogen Interaction with Pure and Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. № 7. P. 075420.
6. *Bogdanova D.A., Bulyarskiy S.V.* Regular Chemisorption of Hydrogen on Achiral Single-Walled Carbon Nanotubes // Phys. Solid State. 2016. V. 58. № 7. P. 1407–1411.
7. *Jegouso D., Usachov O., Vilkov A., Guneis D., Haberer A., Fedorov V.K., Adamchuk A.B., Preobrajenski P., Dudin A., Barinov M., Oehzelt C., Laubschat D.* Nitrogen-Doped Graphene: Efficient Growth, Structure, and Electronic Properties // Nano Lett. 2011. V. 11. P. 5401–5407.
8. *Arenal R., March K., Ewels C.P., Rocquefelte X., Kociak M., Loiseau A.* Atomic Configuration of Nitrogen-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes // Nano Lett. 2014. V. 14. P. 5509–5516. <https://doi.org/10.1021/nl501645g>
9. *Sumpter B.G., Meunier V., Romo-Herrera J.M., Cruz-Silva E., Cullen D.A., Terrones H. et al.* Nitrogen-Mediated Carbon Nanotube Growth: Diameter Reduction, Metallicity, Bundle Dispersability, and Bamboo-Like Structure Formation // ACS Nano. 2007. V. 1. P. 369–375.
10. *Gorelik V.S., Pyatyshev A.Yu.* Raman Spectroscopy of DNA in a Wide Frequency Range // Phys. Wave Phenomena. 2014. V. 22. № 4. P. 252–254.
11. Горелик В.С., Свербиль П.П. Комбинационное рассеяние света на продольных и поперечных оптических колебаниях в монокристаллах ниобата лития // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 11. С. 1190–1197.
12. Моисеенко В.Н., Брынза Н.П., Абу Сал Б., Holze R., Горелик В.С., Свербиль П.П. Комбинационное рассеяние света в нанокompозитах на основе синтетических опалов и нанокристаллической фазы  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 12. С. 1320–1326.
13. *Huang J.Q., Zhao M.Q., Zhang Q., Nie J.Q., Yao L.D., Su D.S., Wei F.* Efficient Synthesis of Aligned Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes in a Fluidized-Bed Reactor // Catal. Today. 2012. V. 186. P. 83–92.
14. *Webster S., Maultzsch J., Thomsen C., Liu J., Czerw R., Terrones M., Adar F., John C., Whitley A., Carroll D.L.* Raman Characterization of Nitrogen Doped Multiwalled Carbon Nanotubes // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2003. V. 772. P. M7.8.1–M7.8.8.
15. *Yang J.H., Kim B.J., Kim Y.H., Lee Y.J., Ha B.H., Shin Y.S., Park S.Y., Kim H.S., Park C.Y.* Nitrogen-Incorporated Multiwalled Carbon Nanotubes Grown by Direct Current Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition // J. Vac. Sci. Technol. 2005. V. 23. № 3. P. 930–933.
16. *Puretzky A.A., Geohegan D.B., Jesse S., Ivanov I.N., Eres G.* In Situ Measurements and Modeling of Carbon Nanotube Array Growth Kinetics During Chemical Vapor Deposition // Appl. Phys. A. 2005. V. 81. P. 223–240.
17. *Bulyarskiy S.V., Lakalin A.V., Pavlov A.A., Dudin A.A., Kitsyuk E.P., Eganova E.M., Sirotina A.P., Shamaev A.A.* A Model of Carbon-Nanotube Growth-Rate Limitation on Thin-Film Catalysts // Tech. Phys. Lett. 2017. V. 43. № 4. P. 366–368.
18. *Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niessner R., Pöschl U.* Raman Microspectroscopy of Soot and Related Carbonaceous Materials: Spectral Analysis and Structural Information // Carbon. 2005. V. 43. P. 1731–1742.
19. *Tuinstra F., Koenig J.L.* Raman Spectrum of Graphite // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. P. 1126–1130.
20. *Wang Y., Alsmeyer D.C., McCreery R.L.* Raman Spectroscopy of Carbon Materials: Structural Basis of Observed Spectra // Chem. Mater. 1990. V. 2. P. 557–563.
21. *Jawhari T., Roid A., Casado J.* Raman Spectroscopic Characterization of Some Commercially Available Carbon Black Materials // Carbon. 1995. V. 33. P. 1561–1565.
22. *Cuesta A., Dhamelin-court P., Laureyns J., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D.* Raman Microprobe Studies on Carbon Materials // Carbon. 1994. V. 32. P. 1523–1532.
23. *Dippel B., Jander H., Heintzenberg J.* NIR FT-Raman Spectroscopic Study of Flame Soot // PhysChemChemPhys. 1999. V. 1. P. 4707–4712.