

## Вакуумна технологія вирощування вуглецевих наноструктур

В. Є. Панарін, доктор технічних наук

М. Є. Свавільний, кандидат фізико-математичних наук

А. І. Хомінич

\*М. М. Білий, кандидат фізико-математичних наук

Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ

\*Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ

*В промисловій установці електродугового напилення типу «Булат» з поворотом плазмового потоку на 90° вирощені багатостінні вуглецеві нанотрубки на підкладках з окису кремнію та полірованого корунду. Як каталізатори використовувались тонкі плівки нікелю, які шляхом вакуумного відпалу коалесціювали в нанорозмірні каталітичні центри. Густина багато стінних вуглецевих нанотрубок на поверхні підкладки залежить як від розмірів каталітичних центрів, так і від природи матеріалу підкладки.*

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ), починаючи з часу їх відкриття [1], продовжують привертати увагу дослідників завдяки цілому ряду унікальних властивостей цих структур. ВНТ можуть використовуватись для отримання композитів та покриттів з підвищеними трибологічними характеристиками, що обумовлено їх надзвичайно великими міцністю і пружністю та унікальною структурою порожнин. Перспективним є створення композитних покриттів, в яких зміцнюючою компонентою є вуглецеві нанотрубки, простір між якими заповнено більш м'яким металом [2]. Від таких покриттів можна очікувати комплекс підвищених триботехнічних властивостей. В залежності від завдань, які мають бути вирішені з використанням ВНТ, вибирають ту чи іншу технологію їх отримання. Поширеною технологією є хімічне осадження вуглецю з газової фази (CVD – chemical vapor deposition) на каталітичних центрах, особливо ж стимульоване плазмовою компонентою вуглецю, яку організовують в місцях вирощування нанотрубок. Іони вуглецю, що надходять в місця активної взаємодії вуглецевмісної речовини з наночастками каталізатора привносять з собою значну частку енергії, чим значно стимулюються процеси росту трубок.

Для вирощування і дослідження впливу плазмової компоненти на формування ВНТ була вибрана промислова установка іоноплазмового напилення типу «Булат», в якій реалізується відомий метод конденсації іонізованої парової фази твердих речовин (метод КІБ [3]). З метою вилучення небажаної крапельної фази з потоків іонізованої речовини, що генерується в установці «Булат», плазмовий потік пропускався через магнітний сепаратор, детально описаний в [4].

Схема експериментальної установки з доопрацьованими елементами сепарації плазмового потоку і вимірювання представлена на рис. 1.

Вона складається з вакуумної камери I, до якої кріпляться модуль магнітної сепарації плазми II та вимірювально-технологічний модуль III. Сепарація плазми здійснювалась за допомогою магнітного поля, що створювалось в плазмоводі 1

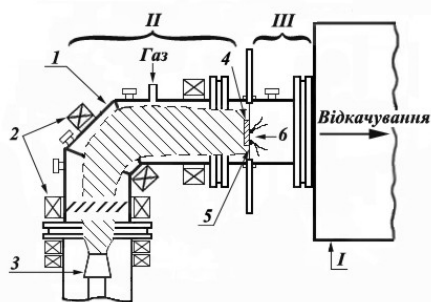


Рис. 1. Схема експериментальної установки для синтезу ВНТ.

котушками магнітного поля 2 з поворотом їх осі котушок на 90°. Величина магнітної індукції  $B$  вибиралася такою, щоб циклотронний радіус теплових електронів плазми  $r_{ц}$  був значно меншим, ніж радіус плазмоводу  $R_{пл} \sim 7,5$  см, при цьому плазма речовини катода (3) ефективно транспортувалась до підкладки 4.

Вимірювально-технологічний модуль складається з системи нагрівання підкладки та системи контролю температури нагріву підкладок. Нагрівання підкладок здійснювалось на стрічковому нагрівачі 5 до температур  $\sim 2400$  °С.

Контроль температури нагрівача здійснювався за допомогою системи термопар 6, розташованих в трьох точках, а саме: в центрі нагрівача, на периферії центральної частини і біля струмопідводу. Розміри використовуваних підкладок з оксиду кремнію, кремнію, полірованого корунду, кварцу, танталу, титану та нержавіючої сталі, були не більшими, ніж 20x20 мм.

У технологічних процесах використовували різні робочі гази, а саме: ацетилен, аргон, кисень, азот. Тиск газів регулювався в межах  $10^{-1} - 10$  Па за допомогою двоканальної системи напуску газів СНА-2 з п'єзокристаличним приводом запірної пристрою.

Основними методами аналізу отримуваних ВНТ були: растрова електронна мікроскопія (РЕМ мікроскопи: JSM-6490LV, JSM-6700F), а також метод комбінаційного розсіювання світла (КРС) з поверхні підкладок (в зарубіжній літературі метод відомий як раманівська спектроскопія). КРС спектри записували при кімнатній температурі на повітрі з використанням спектрометра ДФС-24. Спектри КРС збуджувались випромінюванням аргонного лазера ЛНГ-503 з довжиною хвилі  $\lambda = 514,5$  нм і потужністю  $P \sim 30 - 50$  мВт.

На даному етапі досліджень було проведено ряд експериментів із синтезу вуглецевих нанотрубок методом CVD на підкладках  $SiO_2$  та  $Al_2O_3$ . Підкладки попередньо обробляли плазовими потоками іонізованого аргону з метою очищення від адсорбованих газів, а також активації їх поверхні. Далі у єдиному технологічному циклі методом термічного наплення на підкладки наносили тонкі плівки (до десяти нанометрів) металів-катализаторів. В якості катализаторів використовували карбонільне залізо та електролітичний нікель. Після нанесення на підкладки плівки катализатора відпалювали у вакуумі при температурі, яку в різних експериментах варіювали в межах 500 – 900 °С. У процесі відпалу завдяки коалесценції формувались нанорозмірні каталітичні центри осадженого металу. Різна початкова товщина плівок металів-катализаторів сприяла формуванню відповідних каталітичних центрів з характерним для даної товщини плівки розміром. Типовий вигляд і розподіл по поверхні підкладки каталітичних центрів показано на рис. 2. Розміри каталітичних центрів росту нанотрубок в більшості проведених експериментів були в межах 0,05 – 0,20 мкм.

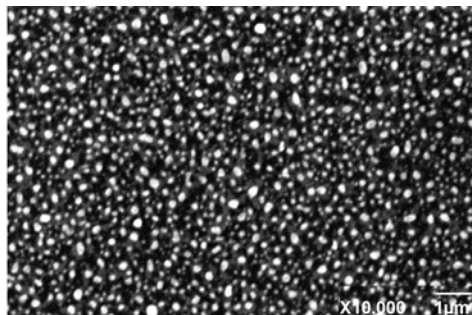


Рис. 2. Каталітичні нікелеві центри, отримані на підкладці  $SiO_2$  (РЕМ).

Після закінчення процесу коалесценції у вакуумну камеру напускався ацетилен і при температурах підкладки в межах 500 – 900 °С відбувалася його дисоціація з одночасним зародженням нанотрубок на каталітичних частках. Вирощування ВНТ тривало 1 – 2 години. На рис. 3 а – в показано при різних ступенях збільшення типовий вигляд нанотрубок, які були вирощені на нікелевих каталітичних центрах.

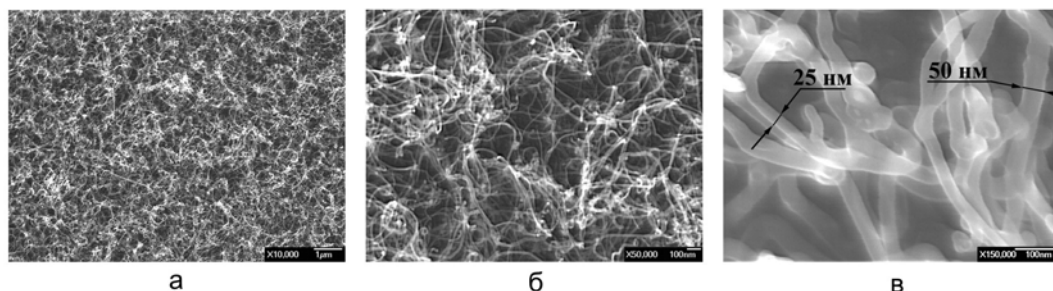


Рис. 3. Багатостінні вуглецеві нанотрубки, отримані на підкладці  $\text{SiO}_2$  на відпалених каталітичних нікелевих центрах (РЕМ).

З наведених даних видно, що отримані нанотрубки мають діаметри в межах 20 – 40 нм, а їх довжина може сягати декількох мікрон. Фотографії отриманих ВНТ не можуть однозначно свідчити, що саме отримано: вуглецеві нановолокна, багаточарові нанотрубки чи пучки одностінних нанотрубок. Тому для ідентифікації отриманих структур було проведено аналіз записаних з них спектрів КРС. Характерний вигляд спектру КРС, отриманого від зразків покриттів на підкладці  $\text{SiO}_2$ , наведено на рис. 4. За співвідношенням інтенсивностей ліній G і D можна оцінити ступінь графітизації ВНТ [5]. Оскільки інтенсивність лінії  $1580 \text{ cm}^{-1}$  більша, ніж  $1350 \text{ cm}^{-1}$ , можна стверджувати, що рівень графітизації отриманих наноструктур досить хороший. Механічні властивості багатостінних ВНТ залежать від їх структурної досконалості.

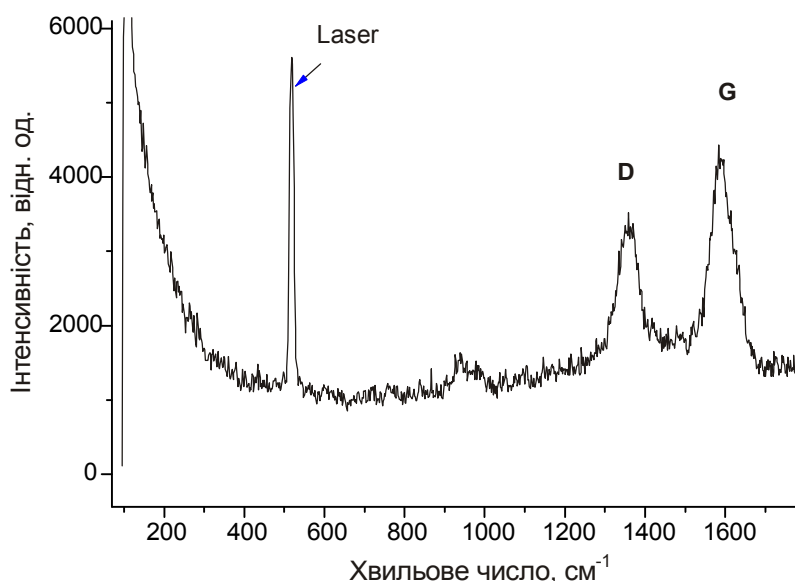


Рис. 4. Спектр КРС багатостінних вуглецевих нанотрубок, отриманих на підкладці  $\text{SiO}_2$  на нікелевих каталітичних центрах.

Отримані спектри КРС, свідчать про відносно низький рівень дефектності вирощених БВНТ, що якісно вказує на їх потенційно високі механічні властивості.

За аналогічною методикою було вирощено нанотрубки на каталітичних центрах з нікелю, але на підкладках з полікору ( $Al_2O_3$ ). Типовий вигляд цих наноструктур представлено на рис. 5. Можна бачити, що каталітичні центри формуються дещо інакше, ніж на підкладці  $SiO_2$ . Вони відрізняються як за формою, так і за розмірами, що пов'язано з різними швидкостями поверхневої дифузії атомів каталізатора на підкладках з різних матеріалів. Крім того, видно, що вуглецеві наноструктури суттєво відрізняються від представлених на рис. 3. Вуглецеве покриття має набагато меншу густину на поверхні підкладки, окремі вуглецеві утворення як за формою, так і за розмірами більше схожі на волокна, ніж на добре структуровані нанотрубки. Спектри КРС дають надто малий сигнал внаслідок низької густини вуглецевого покриття. Для оптимізації режимів вирощування нанотрубок на полікорових підкладках необхідно провести ряд додаткових експериментів.

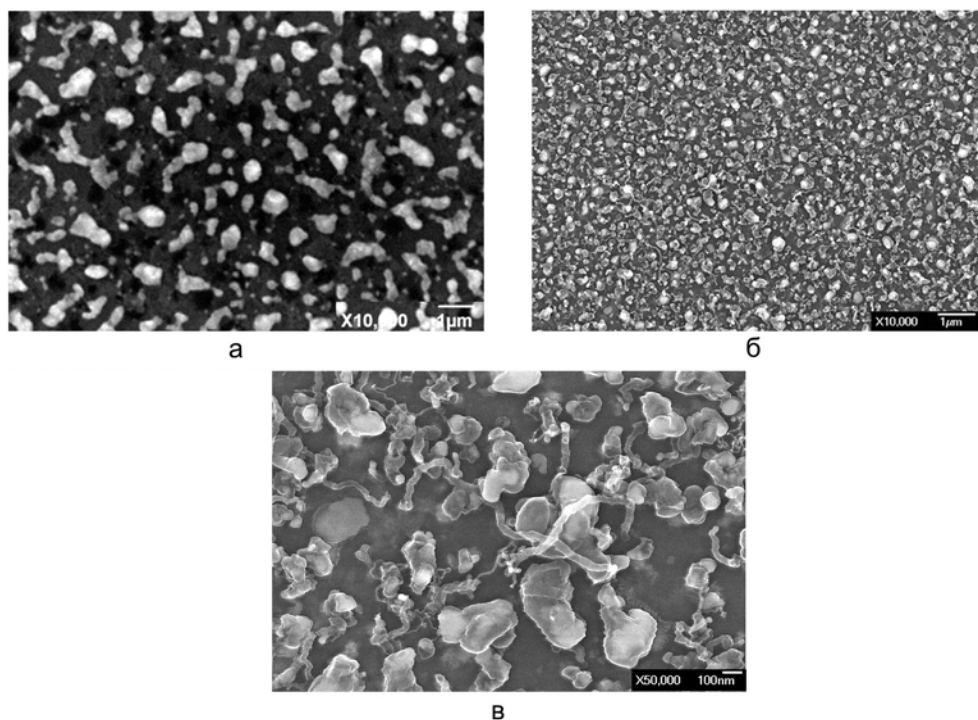


Рис. 5. Каталітичні нікелеві центри (а) та вуглецеві нанотрубки (б, в), вирощені на підкладці  $Al_2O_3$  (PEM).

Таким чином показано, що на базі вакуумної промислової установки типу «Булат» можна реалізувати в єдиному технологічному циклі процеси формування каталітичних центрів на підкладках і наступне вирощування на них ВНТ. Властивості отриманих ВНТ залежать як від технологічних режимів вирощування, так і пари підкладка – каталізатор.

## Література

1. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Letters to Nature. – 1991. – 354. – P. 56 – 58.
2. Chen W.X., Tu J.P., Wang L.Y. Tribological application of carbon nanotubes in a metal-based composite coating and composites // Carbon. – 2003. – 41. – P. 215 – 222.
3. Толоч В.Т. «Булат» – дитя «Термояда» (сторінки історії) // Фізическа інженерія поверхності. – 2003. – 1, № 3 – 4. – С. 361 – 382.
4. Панарін В.Є., Свавільний М.Є., Хомінич А.І. Система контролю температури підкладки при осадженні відсепарованих вуглецевих плазмових потоків // Проблеми тертя та зношування. – 2008. – 50. – С. 190 – 193.
5. Kastner J., Pichler T., Kuzmany H. Resonance Raman and infrared-spectroscopy of carbon nanotubes // Chem. Phys. Lett. – 1994. – 221, № 1 – 2. – P. 53 – 58.

Одержано 26.01.10

**В. Е. Панарин, Н. Е. Свавильный, А. И. Хоминич, Н. М. Белый**

### **Вакуумная технология выращивания углеродных наноструктур**

#### **Резюме**

В промышленной установке электродугового плазменного напыления типа «Булат» с поворотом плазменного потока на 90° выращены многостенные углеродные нанотрубки на подложках из окиси кремния и полированного корунда. В качестве катализаторов использовались тонкие пленки никеля, которые путем вакуумного отжига коалесцировали в наноразмерные каталитические центры. Плотность многостенных углеродных нанотрубок на поверхности подложки зависит как от размеров каталитических центров, так и от природы материала подложки.

**V. E. Panarin, N.E. Svavilnyi, A.I. Hominich, N.M. Belyi**

### **Vacuum technology for carbon nanostructures growing**

#### **Summary**

Multiwalled carbon nanotubes were grown on the SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates in the industrial «Bulat» unit of electric-arc plasma sputtering with turn of plasma stream on 90°. Thin nickel films were used as catalysts. By vacuum annealing this films coalesced to nanosized catalytic centers. The density of multiwalled carbon nanotubes on the substrate depends both on dimensions of catalytic centers and on type of the substrate material.