

УДК 538.975, 66.017

**СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА НИКЕЛЕВЫХ ПЛЕНКАХ
МЕТОДОМ КИСЛОРОДНО-АЦЕТИЛЕНОВОЙ ГОРЕЛКИ****С. Сабитов¹, А. Кошанова¹, Б.С. Медянова¹, Г. Партизан¹, Б.З. Мансуров^{1,2}, Б.А. Алиев¹**¹Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, Физико-технический факультет,
050040, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан²Институт проблем горения, 050012, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

E-mail: sanat_sabitov_01.16@inbox.ru

Аннотация

В работе представлены результаты экспериментов по синтезу углеродных наноструктур методом кислородно-ацетиленовой горелки на поверхности предварительно осажденных никелевых тонких плёнок. Изучено влияние расстояния от сопла горелки до подложки на структурообразование. Исследования полученных образцов методом комбинационного рассеяния света показали, что в зависимости от условий экспериментов происходит синтез моно- и многослойных графенов. Также результаты спектроскопии комбинационного рассеяния света показали возможность синтеза методом кислородно-ацетиленовой горелки углеродных нанотрубок или нановолокон.

Ключевые слова: кислородно-ацетиленовая горелка, углеродные наноструктуры, сканирующая электронная микроскопия, никелевая пленка, комбинационное рассеяние света.

Введение

Электрофизические и структурные свойства графена привлекают огромное внимание исследователей всего мира, как с точки зрения теории, так и практики. Графен обладает высокой подвижностью носителей заряда, рекордной теплопроводностью и прочностью. Слои графена показывают металлическую проводимость и при этом демонстрируют эффект влияния электрического поля на его проводимость, аналогичный эффекту поля в полупроводниках [1,2]. Обладая высокой электрической проводимостью, графеновые слои остаются прозрачны для света до 98% для монослоя. На сегодняшний день существует несколько основных способов получения графена: механическое отщепление, химическое осаждение из газовой фазы, технология расщепления с помощью интеркаляции графита и формирование графена восстановлением оксида графена.

К наиболее простым, но эффективным способам получения углеродных материалов относится метод кислородно-ацетиленовой горелки (КАГ), в котором осаждение происходит при атмосферном давлении, т.е. не требуется сложной вакуумной и электронной аппаратуры. На сегодняшний день эта методика довольно широко применяется для синтеза алмазоподобных жестких покрытий [3, 4], но

практически не используется для получения наноструктурированных углеродных материалов.

В работе представлены результаты исследований методом комбинационного рассеяния света углеродных наноструктур, синтезированных в пламени кислородно-ацетиленовой горелки на поверхности никелевых плёнок, предварительно осажденных на кремниевые пластины.

Детали эксперимента**Подготовка подложек**

В качестве подложек и основы для никелевых пленок использовались пластины монокристаллического кремния марки КДБ-20 (производитель Siegert Wafer GmbH, Германия) размерами 1×1 см с ориентацией [100] и [111]. Предварительно подложки проходили химическую очистку. Обработка проводилась в растворе смеси NH_4OH , H_2O_2 и дистиллированной воды в объемном соотношении 1:1:6.5, при температуре 20°C, в течение 10 мин, с применением звуковых волн частотой 850 кГц, мощностью 250 Вт. Далее проводились промывка в дистиллированной воде и сушка.

Никелевые пленки осаждались на подложки из полированных пластин кремния методом магнетронного распыления на постоянном токе в установке ВУП-5М. Напыление проводилось в потоке рабочего газа Ar при давлении 10^{-2} мм.рт.ст. Скорость потока Ar составляла 6 см³/мин и регулировалась с помощью контроллера расхода газов MCV-

500SCCM. Эксперименты проводились при постоянном напряжении на аноде-мишени (740 В), ток плазмы составлял 35 мА. Время экспериментов составляло 15 и 60 минут.

Полученные образцы были изучены методом растровой электронной микроскопии (СЭМ) в Национальной нанотехнологической

лаборатории открытого типа с помощью микроскопа Quanta 3D 200i.

На рисунке 1 показано поперечное СЭМ изображение тонкой никелевой пленки на кремниевой подложке, выращенной за 15 минут.

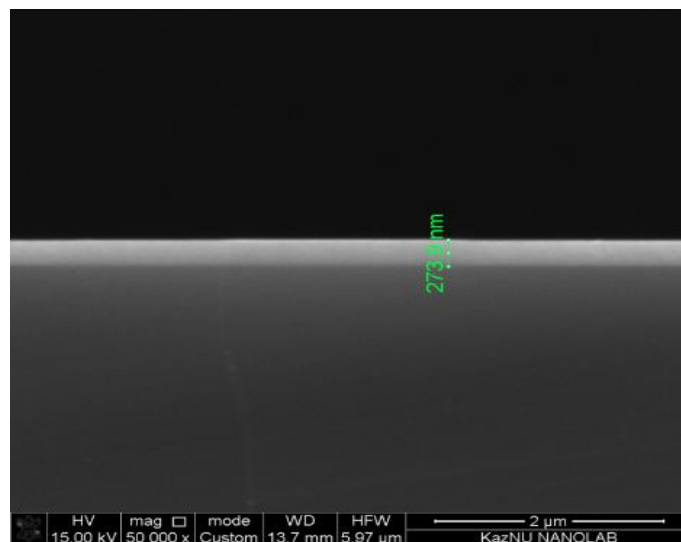


Рис. 1 – Поперечное СЭМ изображение тонкой никелевой пленки на кремниевой подложке

Синтез углеродных наноструктур

На рисунке 2 представлена схема экспериментальной установки для синтеза углерод-

ных материалов в пламени кислородно-ацетиленовой горелки.

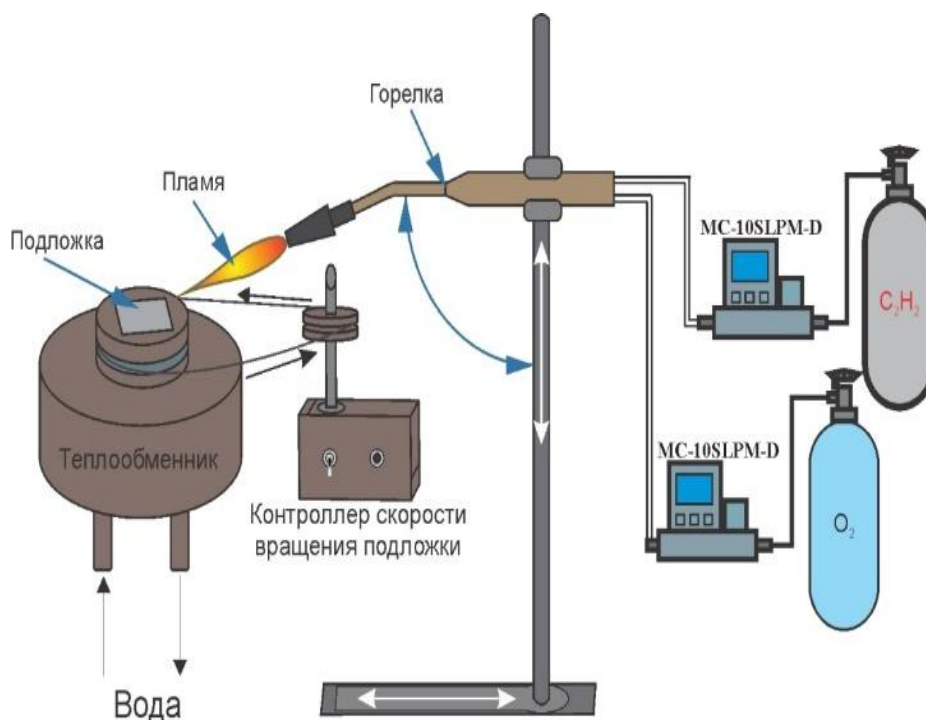


Рис. 2 – Схема экспериментальной установки

Конструкция установки позволяет изменять угол наклона сопла горелки к подложке в диапазоне от 0° до 90°, а также вертикальное расстояние между ними.

Отношение концентраций C₂H₂:O₂ контролируется стандартными контроллерами расхода газов MC-10SLPM-D (производитель “Alicat Scientific”, США). Скорость подачи газов может варьироваться в пределах 0-10 л/мин. Диаметр сопла горелки в зависимости от насадки изменяется от 0.5 до 2.0 мм. Для равномерного распределения осаждаемой пленки было предусмотрено вращение держателя подложки. Скорость вращения подложки задается контроллером.

Была проведена серия экспериментов, в которой изменялось расстояние от сопла горелки до подложки ($h = 3 \div 6$ мм с шагом 1 мм). Угол наклона сопла горелки к подложке оставался постоянным и был равен 90°, длительность напыления – 5 минут, соотношение концентраций кислорода и ацетилена (O₂/C₂H₂) составляло 0.8.

Полученные образцы были исследованы методом комбинационного рассеяния света (КРС). Исследование образцов проводилось в

Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа с помощью спектрометра NT-MDT NTegra Spectra (длина волны лазерного излучения $\lambda = 473$ нм).

Результаты и обсуждение

На рисунке 3 приведены рамановские спектры углеродных наноструктур, полученных на Ni пленках, выращенных на Si (100). Спектр 3а, соответствующий образцу с расстоянием 6 мм, показывает основные углеродные пики в области 1357.2 и 1595.2 см⁻¹. Интенсивность пика D выше, чем у пика G, что говорит о наличии дефектов. В пределах 1435 см⁻¹ наблюдается пик, соответствующий группам CH₃ [5]. В низкочастотной области присутствуют пики при 522.3 и 662.8 см⁻¹. Первый является пиком кремния, тогда как второй появляется из-за наличия оксида кремния SiO₂ [6]. В высокочастотной области спектра расположены группы второго порядка 2D и D + G в пределах 2709.3 и 2946.1 см⁻¹, соответственно. Полученные структуры являются углеродными нанотрубками либо нановолокнами.

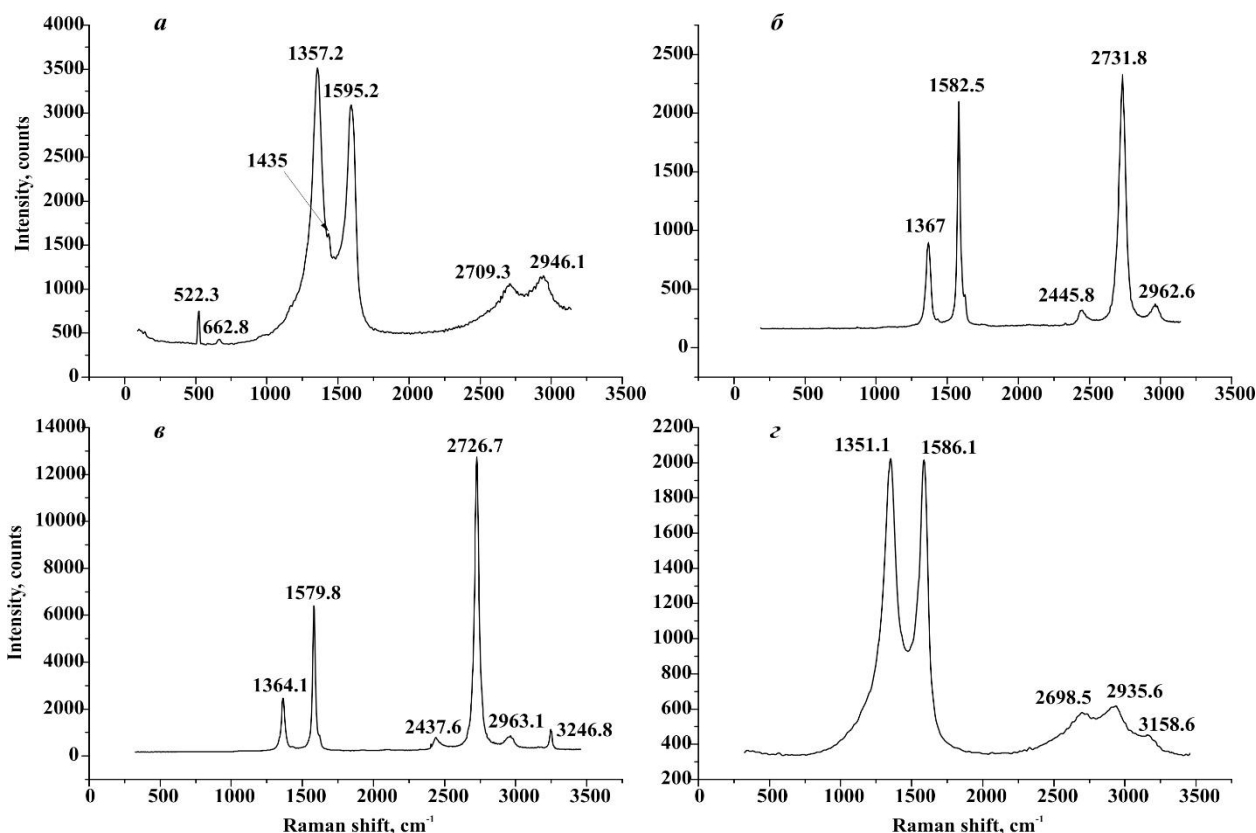


Рис. 3 – Спектры КРС углеродных наноструктур, полученных на Ni, выращенных на Si (100) с различными h : а – 6 мм, б – 5 мм, в – 4 мм и з – 3 мм

В спектре 3б наблюдаются пики, присущие графену. Пики *D* и *G* расположены в области 1367 и 1582.5 см⁻¹. Помимо них наблюдаются группы второго порядка в пределах 2445.8, 2731.8 и 2962.6 см⁻¹, которые соответствуют пикам *D'*, 2*D* и *D + G* [7-10]. Наличие этих пиков говорит о присутствии графена.

Пики *D* и *G* в спектре 3в расположены в области 1364.1 и 1579.8 см⁻¹, соответственно. В высокочастотной области спектра наблюдаются группы второго порядка *D'*, 2*D* и *D + G*, которые находятся в пределах 2437.6, 2726.7 и 2963.1 см⁻¹ соответственно. Присутствие этих пиков говорит о наличии графена. Также можно заметить дополнительный пик в области 3246.8 см⁻¹, который появляется вследствие С–Н растяжений [6].

При уменьшении расстояния на 1 мм были получены углеродные нанотрубки (рис. 3г). Основные углеродные пики наблюдаются в области 1351.1 и 1586.1 см⁻¹. Также в спектре наблюдаются пики 2*D* и *D + G*. Интенсивности пиков *D* и *G* почти одинакова, что говорит о достаточно дефектной структуре. Как и в

предыдущих образцах здесь также присутствует пик в области 3158.6 см⁻¹, появляющийся из-за С–Н растяжений.

Следующая серия исследований была проведена с углеродными структурами, полученными на Ni пленках, выращенных на кремниевых подложках с ориентацией [111]. Соответствующие спектры показаны на рисунке 4. Образцы 4а, 4б и 4г представляют спектры, свойственные графену. Расположение основных пиков и пиков второго порядка соответствуют ранее приведенным. Во всех образцах проявляется дополнительный пик в области 3200 см⁻¹, который соответствует С–Н растяжению. Образец 4в показывает спектр, соответствующий углеродным нанотрубкам. Интенсивность *D* пика выше, чем у пика *G*, что говорит о наличии дефектов. Здесь также наблюдаются группы, описанные выше. Однако, в образцах 4в и 4г можно заметить дополнительный пик в области 1429.3 см⁻¹, который, согласно литературным данным, появляется из-за наличия СН₃ групп [5].

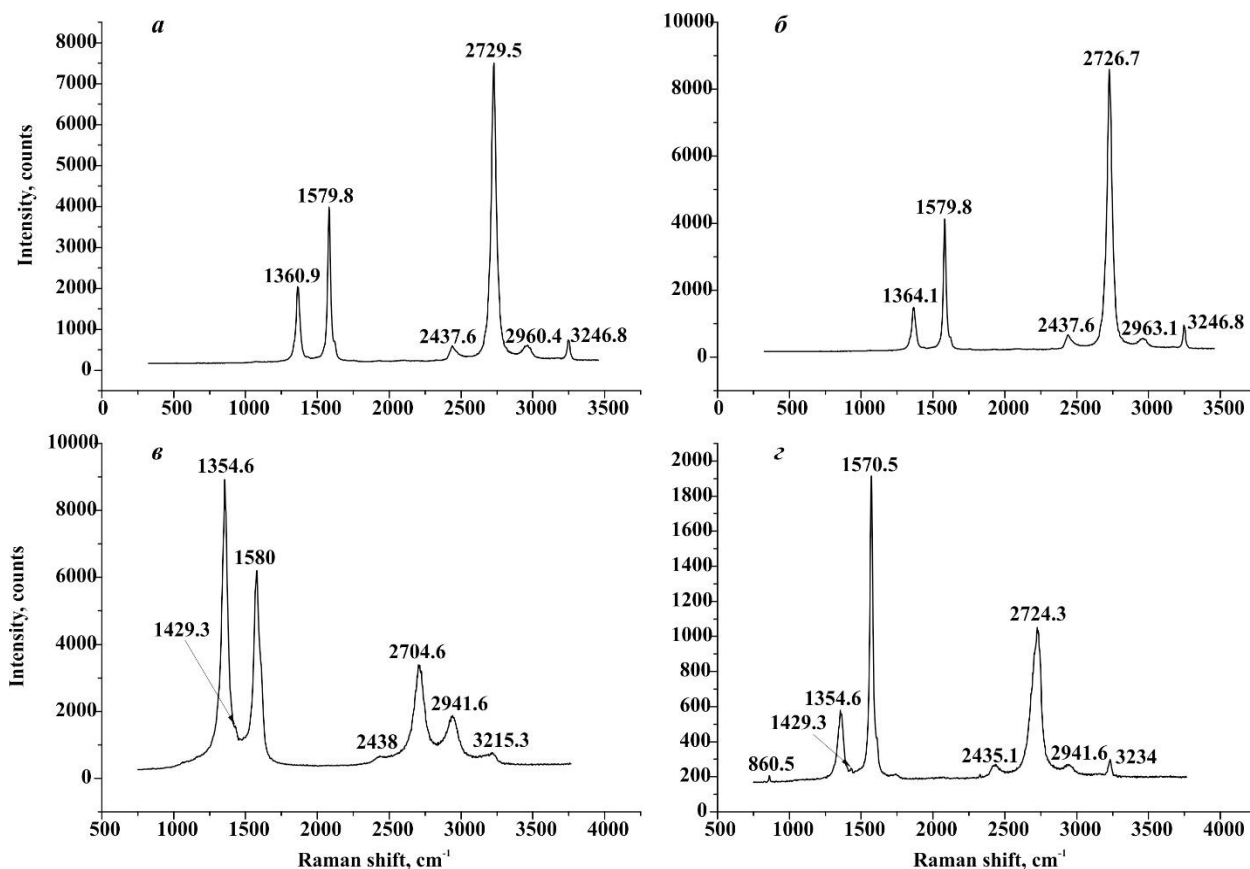


Рис. 4 – Спектры КРС углеродных наноструктур, полученных на Ni, выращенных на Si с ориентацией [111] с различными *h*: а – 6 мм, б – 5 мм, в – 4 мм и г – 3 мм

Таблица 1 – Соотношение интенсивностей I_D/I_G и I_{2D}/I_G спектров КРС углеродных наноструктур

№	Условия эксперимента	I_D/I_G	I_{2D}/I_G
Подложка – Ni плёнка на Si (100)			
1	$h = 6$ мм	1.14	–
2	$h = 5$ мм	0.42	1.11
3	$h = 4$ мм	0.39	2.02
4	$h = 3$ мм	1.01	–
Подложка – Ni плёнка на Si (111)			
5	$h = 6$ мм	0.52	1.91
6	$h = 5$ мм	0.37	2.09
7	$h = 4$ мм	1.43	–
8	$h = 3$ мм	0.3	0.55

Отношение интенсивностей групп D и G позволяет оценить наличие дефектов и качество нанотрубок (высокая величина говорит о их высокой чистоте) [11, 12]. Отношение интенсивностей пиков $I_{2D}/I_G > 2$ указывает на монослойность графена [12]. В случае, когда отношение $I_{2D}/I_G < 1$, по форме пика $2D$ можно судить о количестве слоев в полученном мультиграфене [12].

Как видно из таблицы, в образцах №3 и №6 были получены монослойные графены. У образцов №2 и №5 величина I_{2D}/I_G равна соответственно 1.11 и 1.91, что позволяет предположить присутствие в этих образцах бислоя графена. Образец №8 является многослойным графеном. Полученные в образцах №1, №4 и №7 соотношения I_D/I_G больше единицы, что говорит о присутствии в них углеродных нанотрубок или нановолокон низкого структурного качества [11, 12].

Заключение

В ходе исследований были проведены пробные эксперименты по синтезу углеродных наноструктур методом кислородно-ацетиленовой горелки на никелевых пленках. Согласно проведенному анализу методом КРС полученные образцы обладают различной структурой.

Анализ результатов экспериментов показал, что на структуру образцов важное влияние оказывают:

- Расстояние от сопла горелки до подложки;
- Угол наклона фронта пламени к подложке;
- Температура подложки;
- Соотношение концентраций кислорода и ацетилена.

Дальнейшие исследования будут на-

правлены на определение оптимальных сочетаний этих технологических параметров, с целью получения необходимых углеродных наноструктур.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов Комитета Науки МОН РК №3816/ГФ4, №3823/ГФ4.

Литература

1. А.В. Елецкий, И.М. Искандарова, А.А. Книжник, Д.Н. Красиков. Графен: методы получения и теплофизические свойства. Успехи физических наук, Том 181, № 3, 2011 г., стр. 233-268.
2. Е.Д. Грайфер, В.Г. Макотченко, А.С. Назаров, С.-Дж. Ким, В.Е. Федоров. Графен: химические подходы к синтезу и модифицированию. Успехи химии, 80, (8), 2011 г. стр. 784-804.
3. Diamond thin films: a 21st-century material. P.W. May, Phil.Trans. R. Soc. Lond., A 358, (2000), pp. 473-495.
4. Е.С. Меркибаев, Regina Fuchs, Б.З. Мансуров, Б.С. Медянова, А.К. Кенжегулов, А. Толеген, Б.Т. Лесбаев, Б.А. Алиев, Структура и механические свойства углеродных пленок, полученных методом кислородно-ацетиленовой горелки. «Горение и плазмохимия», №3, 2013 г., стр. 85-90.
5. Saito R., Hofmann M., Dresselhaus G., Jorio A., Dresselhaus M.S. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. <http://www.tandfonline.com/loi/tadp20>
6. Волкова Я.Б., Резчикова Е.В., Шахнов В.А. Методы получения и результаты исследования свойств графена // Вестник МГТУ им.Н.Э.Баумана. Спец. выпуск "Наноинженерия". – 2013. - №6. – С.6.
7. Zheng Yan, Andrew R. Barron. Characterization of graphene by Raman spectroscopy // Режим доступа: <http://cnx.org/content/m34667/1.2/> - 29 June, 2010.
8. Keith B. Dillon, David W. H. Rankin. Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds // Royal Society of Chemistry. – 20 December, 2000. – Vol.33 - P. 311.
9. Feng-Ming Liu, Bin Ren, Jia-Wei Yan, Bing-Wei Mao, Zhong-Qun Tian. Initial Oxidation Processes on Hydrogenated Silicon Surfaces Studied by In Situ Raman Spectroscopy // Journal of The Electrochemical Society. – 2002 – Vol.149

– P. 95-99.

10. Ihtesham ur Rehman, Zanyar Movasaghi, Shazza Rehman. Vibrational Spectroscopy for Tissue Analysis // Series in Medical Physics and Biomedical Engineering. - 27 September 2012 - P.281.

11. Bo Zeng, Min Gao, Shenghua Liu, Taisong Pan, Zhenlong Huang, and Yuan Lin. Thermal chemical vapor deposition of layered aligned carbon-nanotube films separated by

graphite layers // Physica status solidi (a). - June 2013. – Vol.210 - №6, P. 1128–1132.

12. Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy. S. Costa, E. Borowiak-Palen, M. Kruszyńska, A. Bachmatiuk, R. J. Kaleńczuk // Materials Science-Poland. - 2008 - Vol. 26 - №2 – P. 1-9.

SYNTHESIS OF CARBON NANOSTRUCTURES ON NICKEL FILMS BY OXYGEN-ACETYLENE COMBUSTION FLAME

S. Sabitov¹, A. Koshanova¹, B.S. Medyanova¹, B.Z. Mansurov^{1,2}, G. Partizan¹, B.A. Aliyev¹

¹Al-Farabi Kazakh National University, Physico-Technical Faculty,
050040, al-Farabi ave., 71, Almaty, Kazakhstan.

²The Institute of Combustion Problems, 050012, Bogenbay batyr str., 172, Almaty, Kazakhstan
E-mail: sanat_sabitov_01.16@inbox.ru

Abstract

In this work are presented results of experiments on the synthesis of carbon nanostructures by the method of oxygen-acetylene torch on the surface of pre-deposited nickel thin films. The influence of the distance from the nozzle of torch to the substrate on the structure formation was investigated. Studies of the samples by Raman scattering showed that depending on the experimental conditions, the synthesis of mono- and multi-layer graphenes occurred. Besides, the results of Raman spectroscopy showed the possibility of synthesis of carbon nanotubes or nanofibers by the method of oxygen-acetylene torch.

ОТТЕКТИ-АЦЕТИЛЕНДІ ЖАНАРҒЫ ӘДІСІМЕН НИКЕЛДІ ҚАБЫРШАҚТАРДА КӨМІРТЕКТИ НАНОҚҰРЫЛЫМДАРДЫ СИНТЕЗДЕУ

С. Сабитов¹, А. Кошанова¹, Б.С. Медянова¹, Г. Партизан¹, Б.З. Мансуров^{1,2}, Б.А. Алиев¹

¹әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Физика-техникалық факультет,
050040, әл-Фараби даңғылы, 71, Алматы, Қазақстан

²Жану проблемалары институты, 050012, Бөгенбай батыр к., 172, Алматы, Қазақстан
E-mail: sanat_sabitov_01.16@inbox.ru

Аннотация

Мақалада алдын-ала тұндырылған никельді жұқа қабыршақтардың бетіне оттекті-ацетиленді жанарғы әдісімен көміртекті наноқұрылымдарды синтездеу бойынша жасалған тәжірибелердің нәтижелері келтірілген. Жанарғы шүмегінен төсенішке дейінгі арақашықтықтың құрылым түзілуге тигізетін әсері зерттелді. Алынған үлгілерді жарықтың комбинациялық шашырау әдісімен зерттеу тәжірибе шарттарына тәуелді моно- және көпқабатты графендердің синтезі жүзеге асатынын көрсетті. Сонымен қатар, жарықтың комбинациялық шашырау спектроскопиясының нәтижелері оттекті-ацетиленді жанарғы әдісімен көміртекті нанотүтікшелерді немесе наноталшықтарды синтездеу мүмкіндігін көрсетті.