

УДК 538.975, 66.017

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА МЕДНЫХ ПЛЕНКАХ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО ХОГФ

Г. Партизан¹, Б.С. Медянова¹, Б.З. Мансуров^{1,2}, Б.А. Алиев¹, Xin Jiang³

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, 050040, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

²Институт проблем горения, 050012, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

³Institute of Materials Engineering, University of Siegen, Paul-Bonatz-Straße 9-11, 57076, Siegen, Germany
E-mail: gulmira.partizan@gmail.com

Аннотация

В работе представлены результаты экспериментов по синтезу углеродных наноструктур методом термического химического осаждения из газовой фазы с использованием в качестве катализаторов медных пленок. Изучены влияние температуры и давления на зарождение и стабильный рост углеродных наноструктур. Для определения оптимальных условий синтеза были проведены эксперименты при различных температурах (200-700 °С) и давлениях (100-500 мбар). Эксперименты показали, что нижней температурной границей для стабильного роста углеродных наноструктур является 225 °С при давлении 300 мбар. Методом сканирующей электронной микроскопии сверхвысокого разрешения исследована морфология полученных образцов. Также углеродные наноструктуры были изучены методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. Образцы показали пики *D* и *G*, присущие углеродным материалам. Кроме того в области 1428 см⁻¹ присутствуют пики, которые соответствуют СН₃ группе.

Ключевые слова: термическое химическое осаждение, углеродные наноструктуры, сканирующая электронная микроскопия, медная пленка, комбинационное рассеяние света.

Введение

Исторически одним из первых методов производства углеродных нанотрубок (УНТ) был метод электродугового разряда. Другие методы, такие как лазерная абляция и химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ), также на сегодняшний день успешно применяются для производства углеродных нанотрубок. Однако, электродуговой разряд и различные типы ХОГФ являются наиболее многообещающими и используемыми методами в крупномасштабном производстве углеродных нанотрубок и родственных материалов [1].

В настоящее время метод каталитического химического осаждения из газовой фазы (КХОГФ) рассматривается как единственный экономически выгодный технологический процесс для крупномасштабного производства УНТ и их интеграции с целью применения в различных устройствах [2]. Известно, что при низких температурах ХОГФ (600-900 °С) синтезируются многостенные углеродные нанотрубки, в то время как при более высоких температурах (900-1200 °С) преобладает рост одностенных углеродных нанотрубок [3]. В ХОГФ в качестве катализа-

торов используются частицы металлов Ni, Co, Cu и Fe размером в несколько нанометров.

Несмотря на то, что эти методы достигли высокого уровня качества, они все еще далеки до полного контроля над важными структурными свойствами, такими как длина нанотрубок, их диаметр и хиральность [4].

Детали эксперимента

С целью изучения возможности синтеза углеродных наноструктур на медных пленках была проведена пробная серия экспериментов методом термического ХОГФ в Отделе поверхности и технологий новых материалов Института Материаловедения Университета г. Зиген (Германия).

В качестве подложек и основы для металлических 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 NH₄OH, H₂O₂ и дистиллированной воды в объемном соотношении 1:1:6.5, при температуре 20 °С, в течение 10 мин, с

применением звуковых волн частотой 850 кГц, мощностью 250 Вт. Далее проводились промывка в дистиллированной воде и сушка.

Медные пленки осаждались на подложки из полированных пластин кремния методом магнетронного распыления на постоянном токе в установке ВУП-5М. Перед напылением проходил отжиг подложек в вакууме (давление – 10^{-4} мм.рт.ст.) при температуре 500 °С. Напыление проводилось в потоке рабочего газа Ag при давлении 10^{-2} мм.рт.ст. Скорость потока Ag составляла $10 \text{ см}^3/\text{мин}$ и управлялась с помощью контроллера расхода газов MCV-500SCCM. Эксперименты проводились при постоянном напряжении на аноде-мишени

(500 В). Время экспериментов варьировалось от 2.5 до 15 минут, с шагом 2.5 минуты.

Полученные образцы были изучены методом растровой электронной микроскопии. Для исследования морфологии и толщины образцов медных пленок использовался автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп сверхвысокого разрешения фирмы Zeiss модели Gemini Ultra 55 вместе с устройством для рентгеноспектрального микроанализа исследуемого образца в микроскопе от фирмы «Thermo Scientific».

На рисунке 1 представлены СЭМ-изображения медных пленок (вид сбоку).

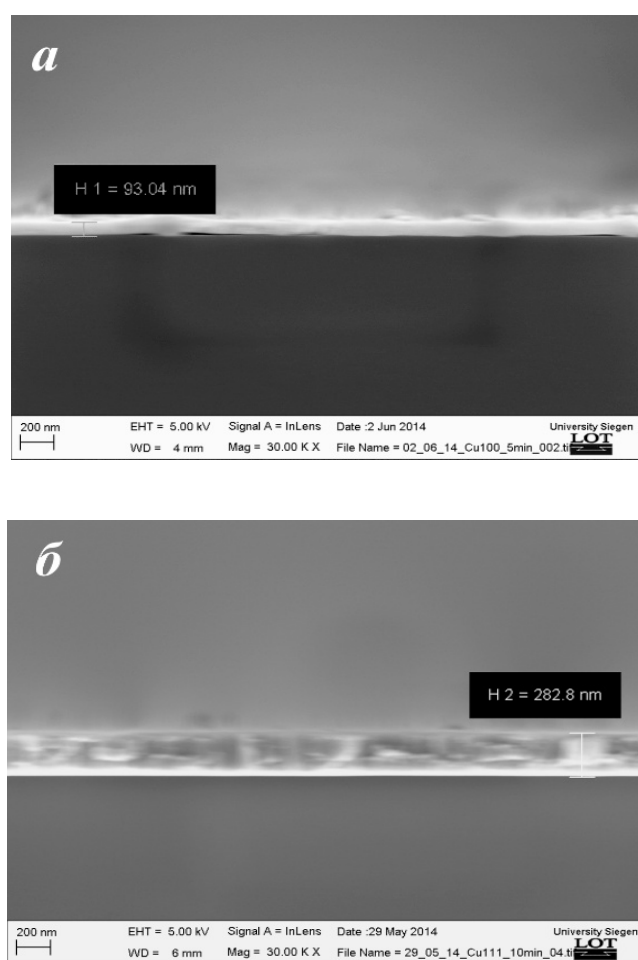


Рис. 1 – СЭМ-изображения боковой поверхности медных пленок на поверхности кремния (100) – (а) и (111) – (б), полученных в течение 5 и 10 минут соответственно

Исследования морфологии пленок Cu показали, что в отличие от островковой морфологии пленок, полученных при времени напыления 2.5 минут, 10 минутные образцы имеют сплошную поверхность.

Синтез углеродных структур проводился методом термического ХОГФ в объеме квар-

цевого реактора с внутренним диаметром 90 мм, помещенным внутри горизонтальной трехзонной трубчатой печи (Carbolite Limited) длиной 1150 мм.

Катализатор загружали в керамическую лодочку, которая располагалась в центре необходимой зоны реактора.

После установки образца в реактор, производилась откачка воздуха механическим форвакуумным насосом в течение 30 минут до давления в 1 мбар.

При различных температурах (600-700 °С) и времени 30 минут производился отжиг медных плёнок.

Далее реактор охлаждался до необходимой температуры с контролируруемыми скоростями.

После достижения заданной температуры в реактор подавался рабочий газ до достижения необходимого значения давления.

После проведения синтеза (время экспериментов от 1 до 3-х часов), производилась откачка остаточных газов и охлаждение реактора до комнатной температуры. Источником углерода служил ацетилен.

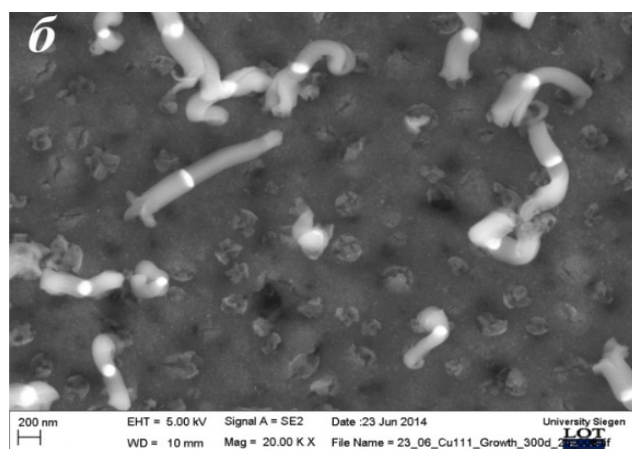
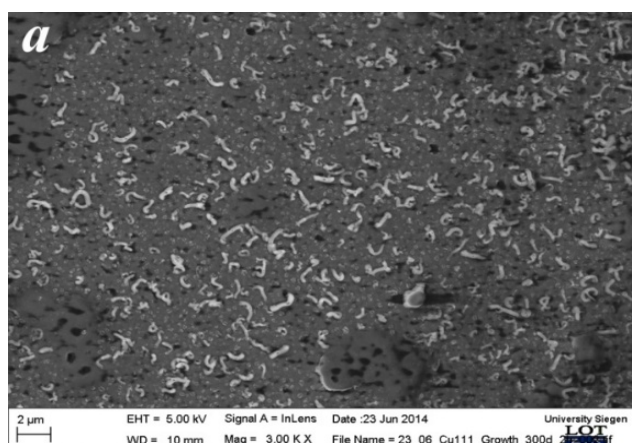
Результаты и обсуждение

Метод сканирующей электронной микроскопии

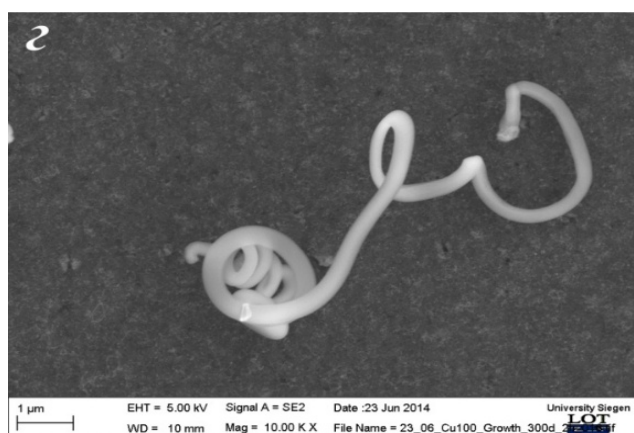
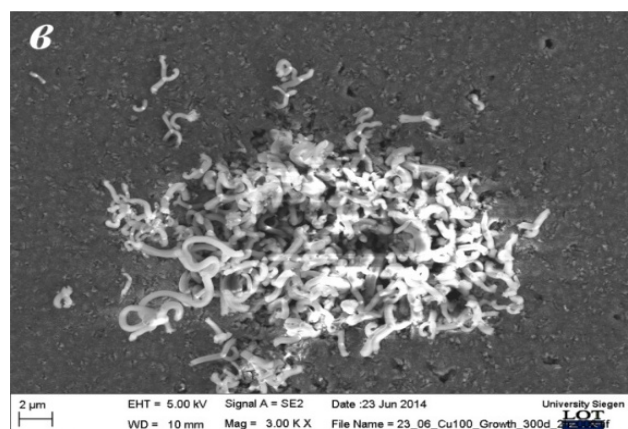
Исследования морфологии образцов методом сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) также проводилось в Институте Материаловедения Университета г. Зиген.

Первая серия экспериментов была проведена без предварительного отжига медных плёнок. На рисунке 2 представлены результаты экспериментов на медных пленках, напыленных на поверхность кремниевых пластин (111) и (100) в течение 5 минут.

Эксперименты показали, что рост углеродных наноструктур не носит массового характера. Как видно на СЭМ-изображениях углеродные структуры имеют различный диаметр (50-200 нм) и морфологию (от спиралевидных до прямых). Кластеры меди находятся как на концах углеродных структур, так и внутри.



(a, б – Si (111))



б, з – Si (100)

Рис. 2 – СЭМ-изображения углеродных структур, полученных на медных пленках. Время синтеза – 2 часа, температура – 300 °С и давление – 300 мбар

Для активации поверхности были проведены эксперименты с предварительным отжигом медных пленок при температурах 500 °С, 600 °С и 700 °С.

Было обнаружено, что при отжиге происходит кластеризация медной пленки.

Далее в экспериментах использовались медные пленки (время напыления 5 минут), отожженные при температуре 600 °С в течение 20 минут.

На рисунке 3 представлены СЭМ-изображения образцов углеродных структур, полученных при температуре 300 °С и давлении 500 мбар в течение 2 часов на медных пленках с ориентацией (100).

Как видно на СЭМ-изображениях, полученные образцы имеют довольно протяженную волокнистую структуру (~20 мкм), покрытую сверху углеродной пленкой, которая прекращает ее рост.

Метод комбинационного рассеяния света

Полученные образцы были изучены 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).

В первую очередь были рассмотрены структуры, полученные на медной пленке без предварительного отжига. На рисунке 4 приведены соответствующие спектры.

Как видно из спектра, пик *D*, отвечающий за неупорядоченность [5], находится в области 1356.7 и 1360 см^{-1} , соответственно для Si (111) и (100). Интенсивность пика *D* ниже, чем у *G*, что свойственно образцам с малым количеством дефектов. В свою очередь пик *G* наблюдается в пределах 1585.1 и 1588.2 см^{-1} , соответственно.

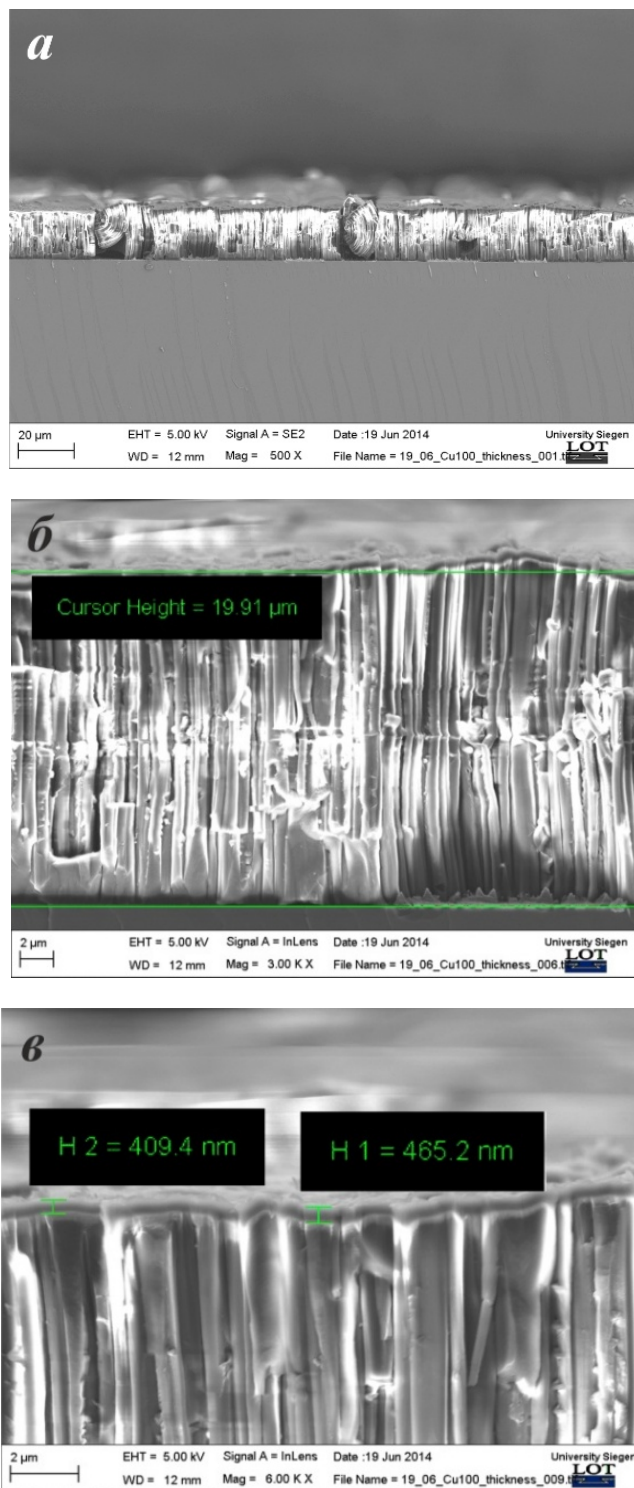


Рис. 3 – СЭМ-изображения углеродных структур, полученных на медных пленках

В первом образце помимо этих двух пиков наблюдается группа пиков второго порядка в области 2944.7 см^{-1} .

Она соответствует $2D$ зоне и связана с пограничной точкой K в зоне Бриллюэна графита, которая зависит от упаковки в трехмерном пространстве. Эти линии связаны с резонансным рассеянием света и участием

двух фононов с одинаковой энергией, но противоположным направлением импульса и дают информацию об упорядочении графитовых (графеновых) слоев [6]. На обоих образцах можно заметить дополнительные пики в области 1424.8 см^{-1} , которые могут появляться из-за наличия CH_3 групп [7].

На рисунке 5 представлены спектры образцов, полученных на медной пленке с ориентацией кремниевой подложки [111] и

[100] после предварительного отжига при 600 °С в течение 20 мин.

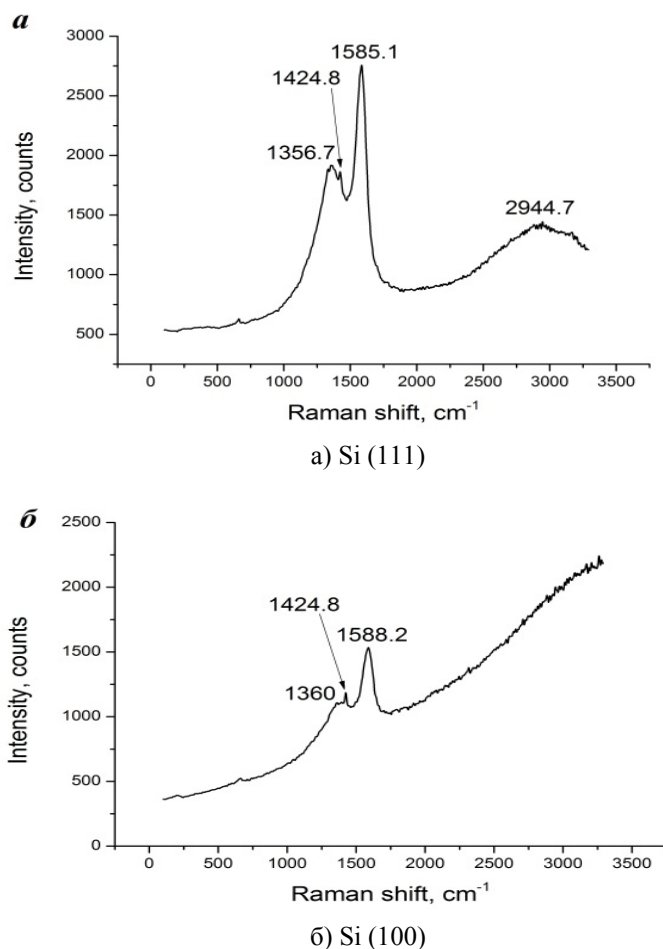


Рис. 4 – Спектры КРС углеродных структур, полученных на медной пленке без предварительного отжига

Образцы показывают общие группы, присущие углеродным материалам, пики *D* и *G* [8]. Для обоих образцов пик *D* расположен в области 1366.5 см⁻¹, тогда как пик *G* находится в области 1585.1 и 1594.6 см⁻¹, соответственно. В первом спектре также наблюдается группа второго порядка в пределах 2900.6 см⁻¹. Наличие этих пиков подтверждает, что полученные структуры являются углеродными. Как и в предыдущих образцах, появляются пики в области 1428 см⁻¹, которые соответствуют СН₃ группам [6].

Можно заметить, что спектры образцов до и после отжига схожи между собой, наблюдается лишь незначительное смещение в

высокочастотную область.

Заключение

В работе были проведены эксперименты по синтезу углеродных структур методом термического ХОГФ на медных пленках. Результаты экспериментов показали возможность использования наночастиц меди, полученных методом магнетронного распыления и последующего отжига, в качестве катализаторов при выращивании углеродных наноструктур. Стабильный рост осуществлялся при температурах, значительно ниже обычно используемых при термическом ХОГФ.

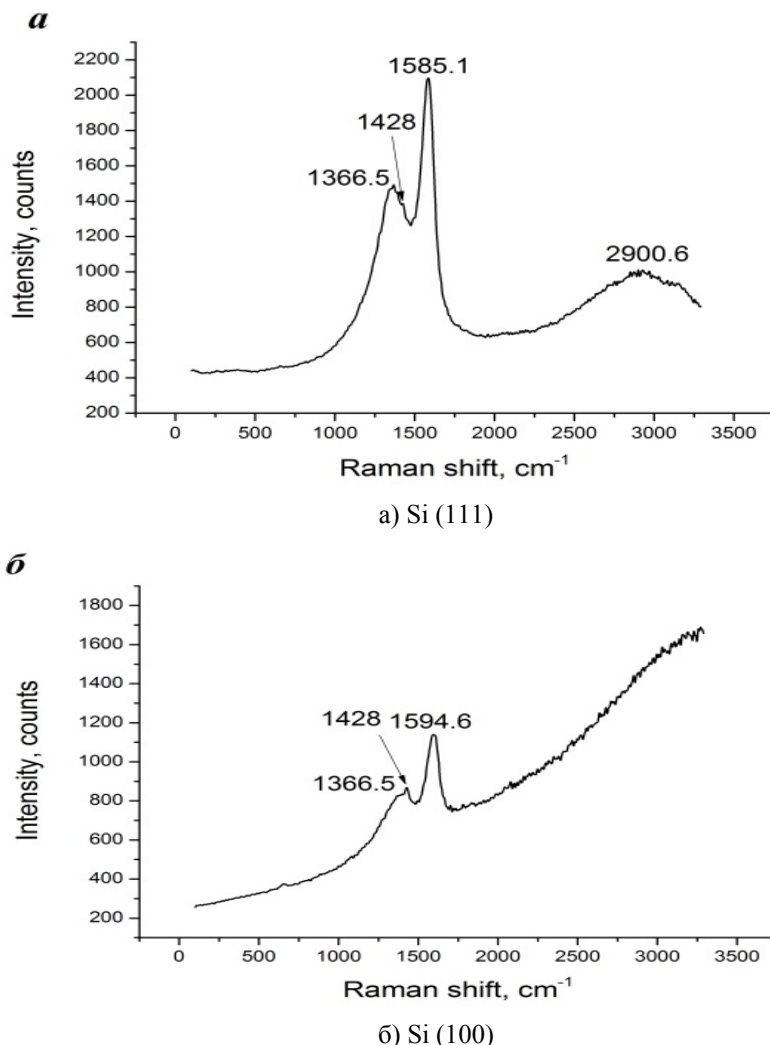


Рис. 5 – Спектры КРС углеродных структур, полученных на медной пленке после предварительного отжига при 600 °С

Полученные углеродные наноструктуры обладают различной морфологией, однако для детализации связи симметрии нанокластеров меди с формой и структурой углеродных наноструктур необходимо провести дополнительные исследования методами просвечивающей электронной микроскопии и дифракции электронов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Комитета Науки МОН РК №1540/ГФЗ.

Литература

1. Andrea Szabó, Caterina Perri, Anita Csató, Girolamo Giordano, Danilo Vuono and János B. Nagy. Synthesis Methods of Carbon Nanotubes and Related Materials. Materials 2010, 3, 3092-3140.

2. Seo, J.W.; Magrez, A.; Milas, M.; Lee, K.; Lukovac, V.; Forro, L. Catalytically grown carbon nanotubes: From synthesis to toxicity. J. Phys. D: Appl. Phys. 2007, 40, 10-120.

3. Rajesh Purohit et al. / Procedia Materials Science 6 (2014), 716- 728.

4. Буранова Ю.С. Физика, электроника, нанотехнологии // Труды МФТИ. – 2011. – Том 3. – № 3. – С. 30-41.

5. С.С. Букалов, Л. А. Михальщин, Я. В. Зубавичус, Л. А. Лейтес, Ю. Н. Новиков. Исследование строения графитов и некоторых других sp^2 углеродных материалов методами микро-спектроскопии КР и рентгеновской дифрактометрии. Рос. Хим. ж. (Ж. Рос. Хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2006, т. L, №1.

6. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects // Solid

State Communications. -2007. –V.143. –P.47-57.

7. Keith B. Dillon, Royal Society of Chemistry (Great Britain), David W. H. Rankin. Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds. . -2014. p. 311.

8. Andrea Carlo Ferrari and John Robertson. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon and nanodiamond. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A (2004) 362, 2477-2512.

9. Thermal chemical vapor deposition of layered aligned carbon-nanotube films separated by graphite layers. Bo Zeng, Min Gao, Shenghua Liu, Taisong Pan, Zhenlong Huang, and Yuan Lin. Phys. Status Solidi A 210, No. 6, 1128-1132 (2013).

10. Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy. S. Costa, E. Borowiakpalen, M. Kruszyńska, A. Bachmatiuk, R. J. Kaleńczuk. Materials Science-Poland, Vol. 26, No. 2, 2008.

SYNTHESIS OF CARBON NANOSTRUCTURES ON COPPER FILM BY THERMAL CVD

G. Partizan¹, B.S. Medyanova¹, B.Z. Mansurov^{1,2}, B.A. Aliyev¹, Xin Jiang³

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

²The Institute of Combustion Problems, 050012, Bogenbay batyr str., 172, Almaty, Kazakhstan

³Institute of Materials Engineering, University of Siegen, Paul-Bonatz-Straße 9-11, 57076, Siegen, Germany
E-mail: gulmira.partizan@gmail.com

Abstract

In this work are presented results of experiments on the synthesis of carbon nanostructures by the method of thermal chemical vapor deposition using copper films as catalysts. The effect of temperature and pressure on the nucleation and stable growth of carbon nanostructures were studied. To determine the optimal conditions for the synthesis, experiments were conducted at different temperatures (200-700 °C) and pressures (100-500 mbar). Experiments have shown that the lower temperature limit for stable growth of carbon nanostructures is 225°C at pressure of 300 mbar. The morphology of obtained samples was investigated by means of ultra-high resolution scanning electron microscopy. Likewise, obtained carbon nanostructures were investigated by Raman spectroscopy. Samples showed peaks *D* and *G* inherent carbon materials. Furthermore, peaks are present at 1428 cm⁻¹ which correspond to the CH₃ group.

ГАЗ ФАЗАСЫНАН ТЕРМИЯЛЫҚ ХИМИЯЛЫҚ ТҮНДЫРУ ӘДІСІМЕН МЫС ҚАБЫРШАҚТАРЫНДА КӨМІРТЕКТІ НАНОҚҰРЫЛЫМДАРДЫ СИНТЕЗДЕУ

Г. Партизан¹, Б.С. Медянова¹, Б.З. Мансуров^{1,2}, Б.А. Алиев¹, Xin Jiang³

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

²Жану проблемалары институты, 050012, Бөгенбай батыр к., 172, Алматы, Қазақстан

³Institute of Materials Engineering, University of Siegen, Paul-Bonatz-Straße 9-11, 57076, Siegen, Germany
E-mail: gulmira.partizan@gmail.com

Аннотация

Мақалада катализатор ретінде мыс қабыршақтарын қолданып газ фазасынан термиялық химиялық түндыру әдісімен көміртекті наноқұрылымдарды синтездеу бойынша жүргізілген тәжірибелердің нәтижелері келтірілген. Температура мен қысымның көміртекті наноқұрылымдардың түзілуі мен бірқалыпты өсуіне әсері зерттелді. Синтездің оптималды шарттарын табу мақсатымен әр түрлі температура (200-700 °C) мен қысымдарда (100-500 мбар) тәжірибелер жүргізілді. Тәжірибелер көміртекті наноқұрылымдардың бірқалыпты өсуіне қажет төмен температуралық шек 300 мбар қысымда 225 °C болатынын көрсетті. Алынған үлгілердің морфологиясы аса жоғары рұқсат етуі бар сканирлеуші электрондық микроскопия әдісімен зерттелді. Сонымен қатар, алынған көміртекті наноқұрылымдар жарықтың комбинациялық шашырау әдісімен қарастырылды. Үлгілер көміртекті материалдарға тән *D* және *G* пиктерін көрсетті. Одан басқа, 1428 см⁻¹ аумағында CH₃ тобына сәйкес келетін пиктер табылды.