

УДК 538.975, 66.017

**СИНТЕЗ МИКРО- и НАНОАЛМАЗОВ
МЕТОДОМ КИСЛОРОДНО-АЦЕТИЛЕНОВОЙ ГОРЕЛКИ****С.Т. Сабитов^{1,2}, Б.З. Мансуров¹, Б.С. Медянова^{1,2}, Г. Партизан^{1,2},
А.Б. Кошанова^{1,2}, Б.Т. Лесбаев¹**¹Институт проблем горения, 050012, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, 050040, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан
E-mail: sanat_sabitov_01.16@inbox.ru**Аннотация**

В работе представлены результаты экспериментов по синтезу микро- и наноалмазов методом кислородно-ацетиленовой горелки на поверхности предварительно осажденных медных тонких пленок. В ходе проведенных экспериментов были изучены влияние толщины буферной пленки меди и соотношения концентраций кислорода и ацетилена на структурообразование осаждаемых образцов. Исследования методами комбинационного рассеяния света и сканирующей электронной микроскопии показали, что при определенных условиях экспериментов происходит синтез микро- и наноалмазов.

Ключевые слова: микро- и наноалмазы, кислородно-ацетиленовая горелка, медная пленка, комбинационное рассеяние света, сканирующая электронная микроскопия

Введение

В последние годы наноалмазы используются во многих научно-технических областях благодаря уникальному набору физических, химических и трибологических характеристик. Высокая подвижность электронов, полевая электронная эмиссия и магнитные свойства позволяют применять их в электронике. Высокие трибологические и механические свойства наноалмазов послужили основанием для синтеза жестких покрытий с целью создания широкого спектра абразивных материалов. Наноалмазные покрытия являются биологически совместимым с человеческими тканями материалом и могут обеспечить улучшенную адгезию и малый износ протезов. Такой широкий диапазон возможностей технологических применений способствовал активному поиску новых, более эффективных и экономически выгодных методов синтеза и производства алмазных и алмазоподобных материалов [1].

На сегодняшний день разработаны несколько основных способов для получения алмазов, такие как различные виды физико-химического осаждения из газовой фазы (методы кристаллизации из водород-углеводородных смесей, активируемых высокочастотными и сверхвысокочастотными разрядами, плазмой на постоянном токе, термически при помощи накаливаемой нити из тугоплавкого металла) [1, 2]. Кроме того, применяются фи-

зические методики: ударно-волновой или детонационный синтез, кристаллизация при высоких давлениях и температурах, метод магнетронного распыления [3, 4]. К наиболее простым, но эффективным способам получения углеродных материалов относится метод кислородно-ацетиленовой горелки, в котором осаждение происходит при атмосферном давлении, т.е. не требуется сложной вакуумной и электронной аппаратуры. Эта технология имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами, такие как высокая скорость синтеза, простота и низкая стоимость используемого оборудования [5, 6]. Кроме того, для проведения синтеза не требуются дорогостоящие прекурсоры, в том числе высокой чистоты.

В работе представлены результаты исследований методом комбинационного рассеяния света и сканирующей электронной микроскопии микро- и наноалмазов, полученных в пламени кислородно-ацетиленовой горелки на поверхности медных пленок, предварительно осажденных на кремниевые пластины.

Эксперимент**Подготовка и исследование подложек**

В качестве подложек и основы для медных пленок использовались пластины монокристаллического кремния (аналог марки КДБ-20, производитель Siegert Wafer GmbH, Герма-

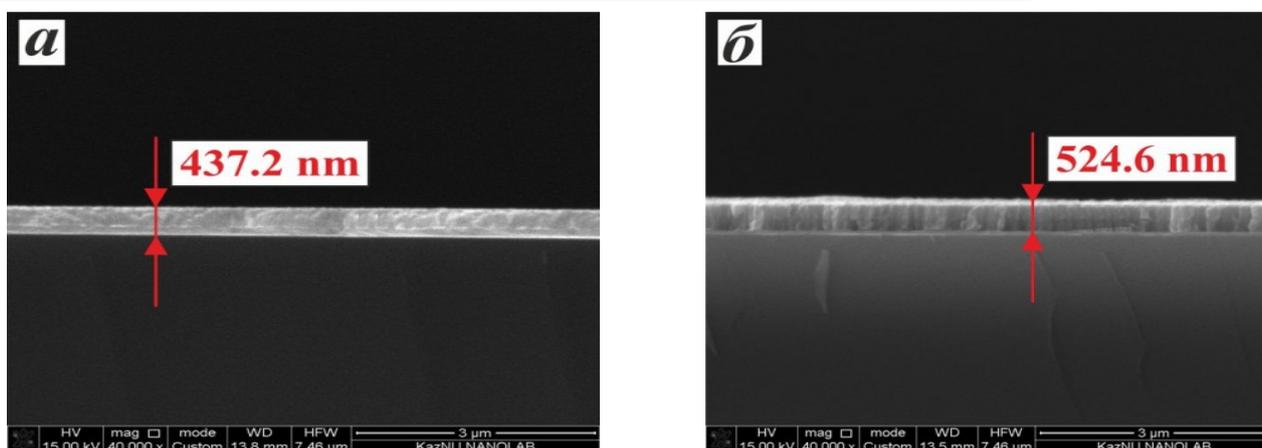
ния) размерами 1×1 см с ориентациями [100] и [111]. Предварительно подложки проходили химическую очистку. Обработка проводилась в растворе смеси NH_4OH , H_2O_2 и дистиллированной воды в объемном соотношении 1:1:6.5, при температуре 20°C , в течение 10 мин, с применением ультразвуковых волн частотой 27 кГц (мощность генератора 120 Вт). Далее производилась 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. Напыление проводилось в потоке рабочего газа Ag при давлении 10^{-2} мм.рт.ст. Скорость потока Ag составляла $6 \text{ см}^3/\text{мин}$ и регулировалась с помощью контроллера расхода газов MCV-500SCCM. Экс-

перименты проводились при постоянном напряжении на аноде-мишени (740 В), ток плазмы составлял 35 мА. Время экспериментов составляло 30 и 60 минут.

Полученные образцы были изучены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа с помощью микроскопа Quanta 3D 200i.

На рис. 1 показаны поперечные СЭМ изображения тонких медных пленок на кремниевой подложке, выращенных за 30 и 60 минут. СЭМ исследования показали, что толщина медных пленок, осажденных на кремниевую пластину в течение 30 мин составляет 437.2 нм, тогда как при времени напыления 60 минут наблюдается слой толщиной 524.6 нм, вне зависимости от ориентации Si.



a – 30 минут, *б* – 60 минут

Рис. 1 – Поперечные СЭМ изображения тонкой медной пленки на кремниевой подложке

Синтез микро- и наноалмазов

Детально схема технологической установки для синтеза углеродных материалов в пламени кислородно-ацетиленовой горелки, и процедура проведения экспериментов были описаны в работе [6]. Была проведена серия экспериментов, в которой оставались постоянными расстояние от сопла горелки до подложки ($h = 4$ мм) и угол наклона фронта пламени ($\alpha = 90^\circ$), длительность напыления варьировалась от 15 до 60 мин, соотношение концентраций кислорода и ацетилена ($\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2$) изменялось от 0.9 до 0.94 с шагом 0.01.

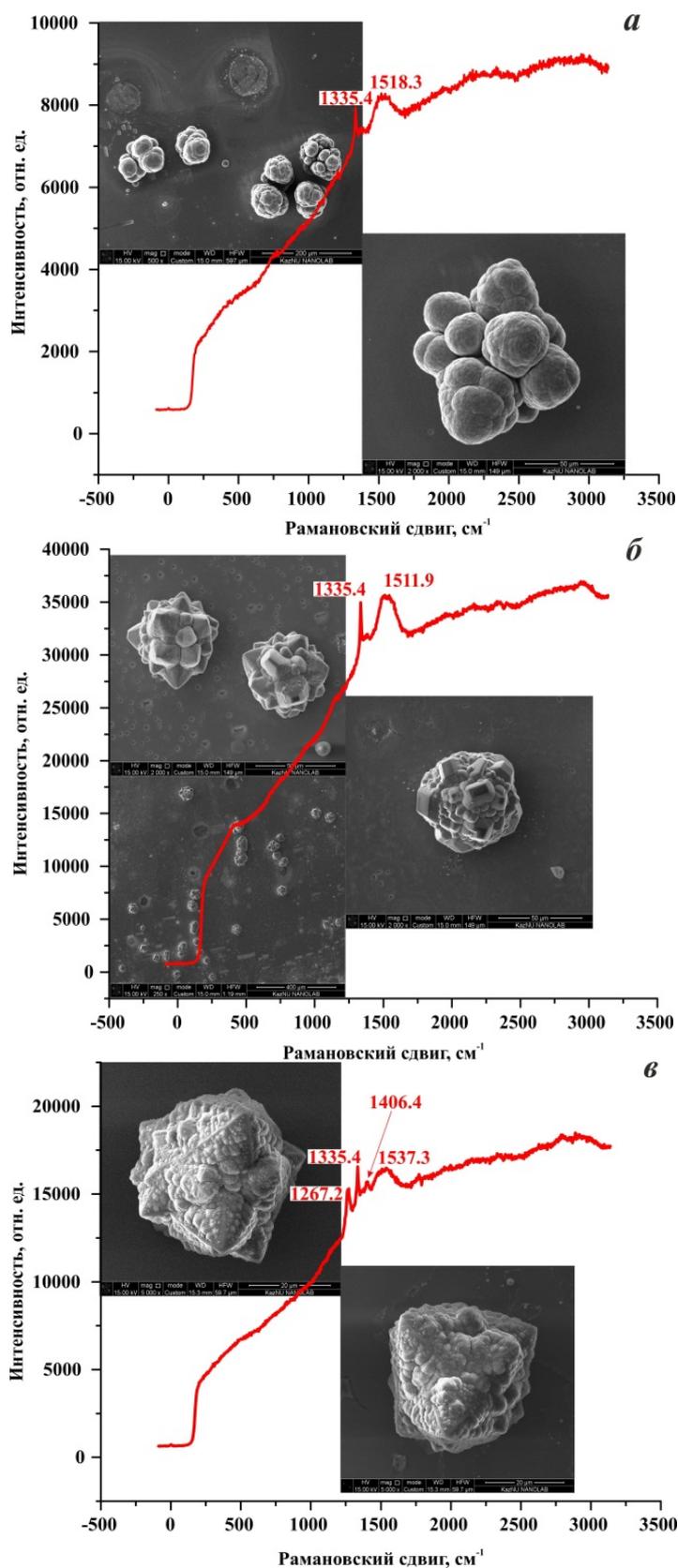
Полученные образцы были исследованы методом комбинационного рассеяния света (КРС) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Изучение образцов проводилось в Национальной нанотехнологической лабора-

тории открытого типа с помощью спектрометра NT-MDT NTegra Spectra (длина волны лазерного излучения $\lambda = 473$ нм) и микроскопа Quanta 3D 200i. Ниже приведены наиболее интересные результаты исследований.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены спектры КРС и СЭМ изображения структур, синтезированных на Si подложках, выращенных на Si с ориентацией [111] в течение 30 минут. Спектры КРС образцов демонстрируют присутствие характеристического алмазного пика (sp^3) в области 1335.4 см^{-1} .

На рис. 2а в области 1518.3 см^{-1} наблюдается пик, соответствующий G группе.



a – $C_{O_2/C_2H_2} = 0.93$, 30 мин, *б* – $C_{O_2/C_2H_2} = 0.94$, 30 мин, *в* – $C_{O_2/C_2H_2} = 0.94$, 45 мин

Рис. 2 – Спектры КРС и СЭМ изображения углеродных структур, полученных на Cu (30 мин), выращенных на Si (111) при $h = 4$ мм

Смещение от стандартного значения к $1334\text{--}1342\text{ см}^{-1}$ может происходить из-за двухосного сжимающего напряжения, которое появляется вследствие несоответствия коэффициента теплового расширения между кремниевой подложкой и алмазной пленкой [7]. Для образцов 2б и 2в G пик наблюдается в пределах 1511.9 и 1537.3 см^{-1} . В спектре третьего образца можно заметить дополнительные пики. Пик в области 1406.4 см^{-1} , является ν_3 модой трансполиацетилена [8]. В случае очень маленьких частиц может наблюдаться пик при 1270.4 см^{-1} , который является пиком в фоновой плотности состояний алмаза [9]. Из СЭМ изображений видно, что полученные углеродные образования имеют четко выраженные кристаллографические грани. Эти данные хорошо согласуются с результатами исследования методом комбинационного рассеяния света. На рис. 3 приведены спектры КРС и СЭМ изображения углеродных структур, полученных на Cu пленках, выращенных на $\text{Si}(100)$ в течение 60 минут. Все спектры показывают пик в области 1331.3 см^{-1} , который является характерным для алмазной фазы. Расположение G группы смещается в низкочастотную область с течением времени. В образцах 3б-г можно заметить группу второго порядка в пределах $2788.1\text{--}2866.1\text{ см}^{-1}$. Наличие алмазных микрокристаллов подтверждается СЭМ изображениями. При этом хорошо видно, что с увеличением времени синтеза происходит сглаживание граней кристаллитов (СЭМ изображения) и снижение интенсивности алмазного пика (КРС спектры). Это говорит о том, что происходит постепенная графитизация структуры. Из результатов КРС и СЭМ видно, что главным образом на структурообразование алмазных кристаллов влияет время напыления медной пленки и соответственно ее толщина. На пленках, напыленных в течение 30 мин, наблюдается смещение алмазного пика, что возможно происходит вследствие наличия напряжения в кристаллах. Тогда как, образцы, синтезированные на буферном слое меди толщиной 524.6 нм , показывают пик при 1331.3 см^{-1} . Помимо этого, можно заметить, что во втором случае рост алмазных кристаллов носит более массовый характер по сравнению с первым.

Заключение

В ходе исследований были проведены

эксперименты по синтезу углеродных структур методом кислородно-ацетиленовой горелки на медных пленках. Согласно проведенному анализу методом КРС и СЭМ некоторые полученные образцы обладают алмазной структурой, с четко выраженными кристаллическими гранями и ребрами.

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

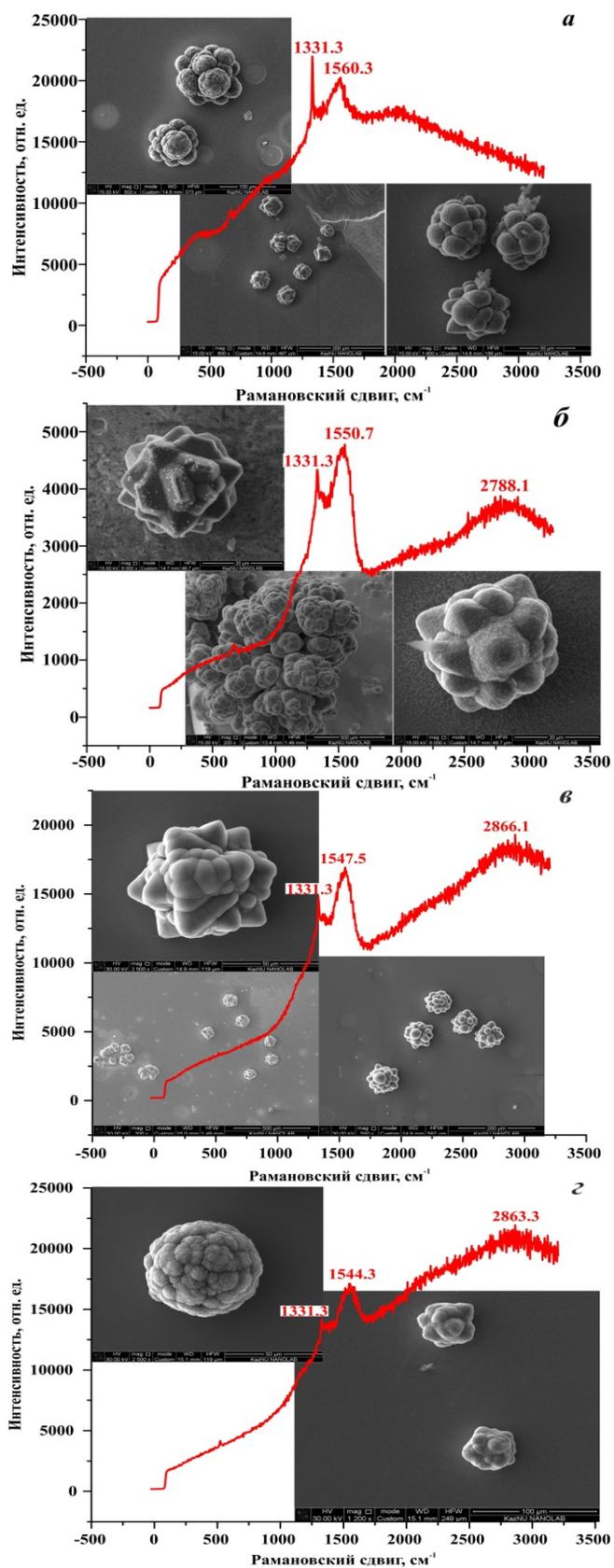
- Время напыления медной пленки и соответственно ее толщина;
- Ориентация кремниевой подложки;
- Соотношение концентраций кислорода и ацетилена.

Таким образом, были определены технологические параметры, при которых происходит синтез микро- и наноалмазов. Дальнейшие исследования будут направлены на определение дополнительных технологических параметров, влияющих на структурообразование и поиск их оптимальных сочетаний.

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

Литература

1. P.W. May. Diamond thin films: a 21st-century material // Phil.Trans. R. Soc. Lond., – 2000. – A 358, – P. 473-495.
2. Francisco C. B. Maia, Ricardo E. Samad, Jefferson Bettini, Raul O. Freitas, Nilson D. Vieira Junior & Narcizo M. Souza-Neto. Synthesis of diamond-like phase from graphite by ultrafast laser driven dynamical compression // Scientific Reports. – 2015. – Vol. 5, Article number: 11812.
3. Chengzhi Luo, Xiang Qi, Chunxu Pan, Wenge Yang. Diamond synthesis from carbon nanofibers at low temperature and low pressure // Scientific Reports. – 2015. – Vol. 5, Article number: 13879.
4. Mansurov B.Z., Aliyev B.A., Medyanova B.S., Kenzhegulov A., Tolegen A., Partizan G., Mansurova M.E., Mansurov Z.A. Diamond like carbon films prepared by magnetron sputtering technique // Proceedings of the Annual International World Conference on Carbon (Carbon 2015), Dresden, Germany, 12-17 July, – 2015.– P. 89.



a – 15 мин, *б* – 30 мин, *в* – 45 мин и *г* – 60 мин

Рис. 3 – Спектры КРС и СЭМ изображения углеродных структур, полученных на Cu (60 мин), выращенных на Si (100) при $C_{O_2}/C_{C_2H_2} = 0.94$, $h = 4$ мм

5. Mamoru Takahashi, Osamu Kamiya. Effect of nitrogen addition on synthesis of nanocrystalline diamond films on tungsten carbide substrate by flame combustion method using high purity acetylene // *Advanced Materials Research*. – 2015. – Vol. 1110. – P. 277-283.

6. С. Сабитов, А. Кошанова, Б.С. Медянова, Г. Партизан, Б.З. Мансуров, Б.А. Алиев. Синтез углеродных наноструктур на никелевых пленках методом кислородно-ацетиленовой горелки // *Горение и плазмохимия*. – 2015. – Т. 13, № 1. – С. 47-52.

7. Haitao Ye, Chang Q. Sun, Peter Hing, Hong Xie, Sam Zhang, Jun Wei. Nucleation and growth dynamics of diamond films by microwave

plasma-enhanced chemical vapor deposition (MPECVD) // *Surface and Coatings Technology*. – 2000. – V. 123. – P.129–133.

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

9. Xue Feng, Christopher Matranga, Radisav Vidic and Eric Borguet. A Vibrational Spectroscopic Study of the Fate of Oxygen-Containing Functional Groups and Trapped CO₂ in Single-Walled Carbon Nanotubes During Thermal Treatment // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – P. 19949-19954.

SYNTHESIS OF MICRO- and NANODIAMONDS by the METHOD of OXY-ACETYLENE TORCH

S.T. Sabitov^{1,2}, B.Z. Mansurov¹, B.S. Medyanova^{1,2}, G. Partizan^{1,2},
A.B. Koshanova^{1,2}, B.T. Lesbayev¹

¹The Institute of Combustion Problems, 050012, Bogenbay batyr str., 172, Almaty, Kazakhstan

²Al-Farabi Kazakh National University, 050040, al-Farabi ave., 71, Almaty, Kazakhstan

E-mail: sanat_sabitov_01.16@inbox.ru

Abstract

In this work are presented results of experiments on the synthesis of micro- and nanodiamonds by oxy-acetylene torch on the surface of pre-deposited copper thin films. The influence of the thickness of the buffer copper film and the concentration ratio of oxygen and acetylene on the structure formation of the deposited samples was investigated during performed experiments. Studies by Raman scattering and scanning electron microscopy showed that the synthesis of micro- and nano-diamonds occurs under certain experimental conditions.

Keywords: micro-and nanodiamonds, oxy-acetylene torch, copper foil, Raman scattering of light, scanning electron microscopy

ОТТЕКТИ-АЦЕТИЛЕНДІ ЖАНАРҒЫ ӘДІСІМЕН МИКРО- және НАНОАЛМАЗДАРДЫ СИНТЕЗДЕУ

С.Т. Сабитов^{1,2}, Б.З. Мансуров¹, Б.С. Медянова^{1,2}, Г. Партизан^{1,2},
А.Б. Кошанова^{1,2}, Б.Т. Лесбаев¹

¹Жану проблемалары институты, 050012, Бөгенбай батыр к., 172, Алматы, Қазақстан

²әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, 050040, әл-Фараби даңғылы, 71, Алматы, Қазақстан

E-mail: sanat_sabitov_01.16@inbox.ru

Аннотация

Мақалада оттекті-ацетиленді жанарғы әдісімен алдын-ала тұндырылған мыс жұқа қабыршақтардың бетіне микро- және наноалмаздарды синтездеу бойынша жасалған тәжірибелердің нәтижелері келтірілген. Жүргізілген тәжірибелер барысында аралық мыс қабыршағының қалыңдығы мен оттектен ацетиленнің концентрацияларының арақатынасының тұндырылатын үлгілердің құрылым түзуіне әсері зерттелді. Жарықтың комбинациялық шашырауы және сканирлеуші электрондық микроскопия әдістерімен зерттеу тәжірибелердің белгілі бір шарттарында микро- және наноалмаздардың синтезі жүзеге асатынын көрсетті.

Түйінді сөздер: микро және наноалмаздар, кислород-ацетилен алау, мыс пленкасы, раман шашырау, электронды микроскопия сканерлеу