

**В. Є. Панарін¹, М. Є. Свавільний^{1,*}, М. А. Скорик¹,
А. І. Хомінич¹, Т. О. Пріхна², А. П. Шаповалов^{2,**}**

¹Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
м. Київ, Україна

²Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України,
м. Київ, Україна

*svavil@imp.kiev.ua

**shapovalovap@gmail.com

Особливості синтезу “лісу” ВНТ в умовах додавання регульованої плазмової компоненти робочого газу

Показано, що при синтезі вуглецевих нанотрубок методом PECVD на каталітичних центрах, утворених з тонкої плівки, нанесеної вакуумно-дуговим розпиленням каталізатора, додавання до робочої газової суміші регульованої плазмової компоненти газу приводить до утворення нанотрубок двох морфологічних типів: “лісу” і багатостінних зі субструктурою поверхні. Вуглецеві нанотрубки мають центри росту або на суцільній “шкірці”, що утворюється на поверхні підкладки завдяки плазмовій компоненті, або знаходяться безпосередньо на поверхні підкладки, коли на ній утворюються достатньо малі (5–20 нм) каталітичні центри великої густини. Плазмова компонента утворює на багатостінних нанотрубках дуже розвинену поверхню, що важливо для їх прикладного застосування.

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, “ліс” трубок, CVD-синтез, плазмове стимулювання, нанорозмірні каталітичні центри.

ВСТУП

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) завдяки низці унікальних властивостей широко використовують в різних галузях техніки, зокрема, як компоненту, що при додаванні в різні композитні суміші зміцнює композит [1]. Сучасні методи синтезу ВНТ на поверхнях підкладок дозволяють керувати як їх фізико-хімічними характеристиками, так і морфологією, товщиною, густиною нанотрубок. Серед поширених модифікацій структури покриттів з ВНТ значне місце займають структури нанотрубок типу “лісу”, які характеризуються великою густиною на одиницю поверхні і однорідністю товщини і довжини. Вивченню цього типу трубок, починаючи з перших публікацій [2, 3], присвячено численні роботи, достатньо великий перелік яких наведено, наприклад, в оглядах [4, 5]. Поширеним способом вирощування “лісу” нанотрубок є CVD-метод, модифікований додаванням в робочий газ в процесі синтезу плазмової компоненти (PECVD-метод) [6]. Плазмова компонента будь-якої речовини (чи то газової, чи парової твердофазної) при осадженні на підкладку постачає значну енергію (як кінетичну складову енергії частинок, так і енергію рекомбінації іонів) [7]. Тому важливо, з метою вивчення ролі плазмової компоненти в процесах вирощування ВНТ, мати можливість регу-

лювати інтенсивність потоку плазми, що поступає в зону синтезу. В якості джерела регульованої по інтенсивності плазми використовували стандартну розрядну комірку типу Пеннінга з емітуючим катодом.

В даній роботі досліджували вплив плазмової компоненти робочого газу на динаміку процесів CVD-синтезу ВНТ, зокрема типу “лісу”, на підкладках з окисленого кремнію і кварцю.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА УСТАНОВКА І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Всі експерименти було виконано на промисловій установці вакуумного напилення “Булат”, що призначена для нанесення іонно-плазмовим методом захисних, зносостійких і декоративних покриттів з різних матеріалів (Ti, Zr, Cr, Mn, Al, Mo, W, їх оксидів, нітридів і карбідів, сплавів і композицій) на деталі й інструмент, в тому числі різальний. Установку було модифіковано під виконання зазначеної вище задачі шляхом монтування додаткового пристрою, а саме: джерела регульованої плазми на основі комірки Пеннінга [8] з розжарюваним катодом, а також нагрівального столика для зразків. Схематичне зображення установки приведено на рис. 1.

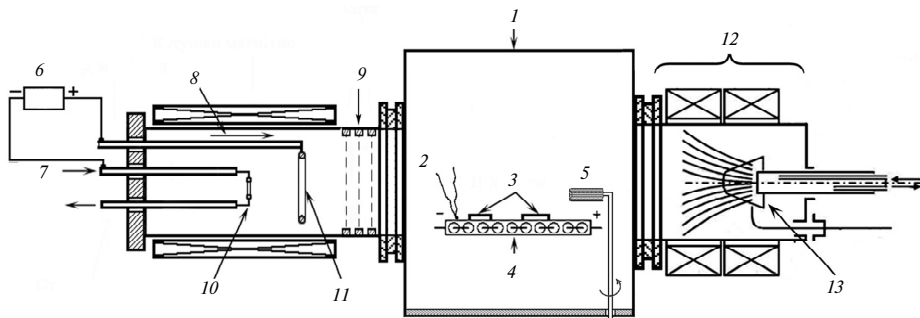


Рис. 1. Схема експериментальної установки: вакуумна камера (1), вольфрам-ренієва термопара (2), підкладка (3), нагрівальний столик (4), зонд (5), джерело живлення (400 В × 5 А) (6), система водяного охолодження (7), напрямок магнітного поля (8), регулююча сітка (9), розжарюваний катод (10), анод (11), плазмово-дуговий пристрій (12), катод (13).

В даній роботі ВНТ синтезували за методом PECVD. Як каталізатор використовували технічно чисте залізо, з якого був виготовлений катод, що розпилювали в вакуумно-дуговому розряді за допомогою модифікованого плазмово-дугового пристрою (ПДП).

Параметри плазми визначали з зондових характеристик плоского електростатичного зонда, під час же процесу синтезу густину плазми контролювали неперервним вимірюванням іонного струму насичення на ньому. Густину плазми, що поступала в зону синтезу, регулювали як зміною розрядного струму комірки Пеннінга, так і подачею постійних потенціалів на регулюючі сітки [9]. В якості робочого газу використовували ацетилен.

Температуру нагрівального столика безперервно вимірювали за допомогою вольфрам-ренієвих термопар.

Підкладки перед початком процесу синтезу ретельно очищували в ультразвуковій ванні спочатку в ректифікованому бензині, а потім у спирті і дистильованій воді. Після очищення підкладки висушували в сушильній шафі.

Товщину нанесених тонких плівок каталізатора визначали методом зважування на вагах ВЛР-20 з точністю до $1,5 \cdot 10^{-5}$ г.

Зображення отриманих покриттів й елементний склад досліджували за допомогою електронного мікроскопа Mira 3 (“Tescan”, Чехія).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Тонкі плівки заліза для утворення каталітичних центрів напилювали на підкладки з окисленого кремнію і кварцу безпосередньо перед початком процесу синтезу, товщина шару каталізатора в різних експериментах змінювалась від 2 до 20 нм. Такі плівки утворюються за рахунок осадження на поверхню підкладки переважно (біля 90 %) іонної компоненти потоку плазми парів катоду, що генерується ПДП, хоча в цьому потоці присутня в невеликій кількості також атомарна компонента і мікрокраплі матеріалу катоду, які завжди виникають в емісійних плямах вакуумно-дугових розрядів [10]. До речі, така велика кількість іонної компоненти в потоці дозволяє додатково впливати на процес зародження і формування каталітичних центрів на підкладках через подачу потенціалу на нагрівальний столик під час осадження тонких плівок каталізатора. При достатньо високих потенціалах можливе навіть часткове перерозпилення тонкої плівки, що наноситься, за рахунок бомбардування підкладок високоенергетичними іонами каталізатора, прискореними цим потенціалом. При цьому на поверхні підкладок утворюються дефекти, що стають “рукотворними” первинними центрами коагуляції матеріалу каталізатора.

Тонкі плівки каталізатора наносили, як правило, на поверхню підкладок, які було попередньо нагріто до температури відпалу плівки. Це дозволяло точно фіксувати початок і закінчення процесу відпалу. У випадку, коли каталізатор наносять на охолоджену поверхню підкладки, потрібен час для нагрівання столика (і, відповідно, підкладки) до необхідної температури відпалу, але при цьому одночасно відбувається також і відпал нанесеної тонкої плівки каталізатора за умови не постійної, а змінної температури підкладки.

Типовий вигляд наночентрів, отриманих з відпаленої в умовах вакууму $\sim 10^{-3}$ Па тонкої плівки заліза на підкладці SiO_2 , представлено на рис. 2.

Можна бачити, що в наведених умовах експерименту на поверхні підкладки утворюються каталітичні центри двох типів – один тип з розмірами в діапазоні 20–60 нм й інший ~ 20 нм і менше. Взагалі, розміри каталітичних центрів при відпалюванні тонких плівок каталізатора залежать, як це добре відомо [11], від товщини нанесеної плівки, температури відпалу, часу відпалу, типу і стану поверхні підкладки, а також деяких інших важливих параметрів (наприклад, хімічної взаємодії матеріалу підкладки і каталізатора). Тому апріорне передбачення точного вигляду каталітичних центрів після їх відпалу є завжди проблематичним, але можна пояснити вигляд утворених каталітичних центрів, що спостерігали у даному випадку. Річ у тім, що важливу роль в їх формуванні можуть відігравати первинні мікрочастинки і наночастинки заліза, які завжди утворюються в випаровуваних центрах емісії при функціонуванні вакуумно-дугового розряду і переносяться на підкладку разом з потоками іонів [10]. Оскільки автори використовували для напилювання тонкої плівки саме вакуумно-дуговий розряд, то можна пояснити появу серед наночентрів розміром ~ 10 –20 нм, що утворюються з іонної компоненти матеріалу покриття підкладки, також і наночентрів розміром ~ 60 нм – це первинні мікрокраплі. Апріорі можна очікувати, що з отриманих таких різних наночентрів (див. рис. 2), при синтезі ВНТ можуть утворюватись нанотрубки і різного діаметру, і різної структури.

І дійсно, як продемонстрували експерименти, на підкладці сформувалися як структури типу “лісу”, так і структуровані утворення досить великого діаметру (рис. 3).

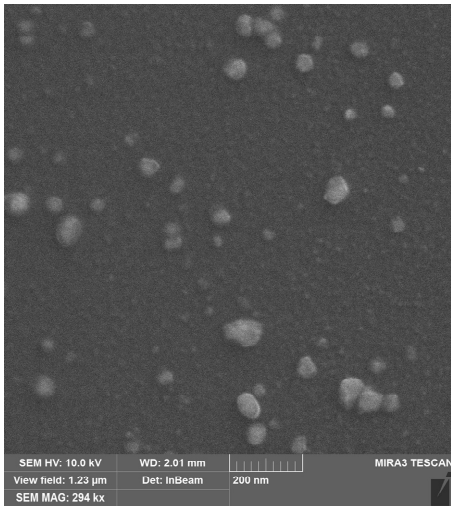


Рис. 2. Зображення наночервців заліза після відпаду плівки товщиною 4 нм.

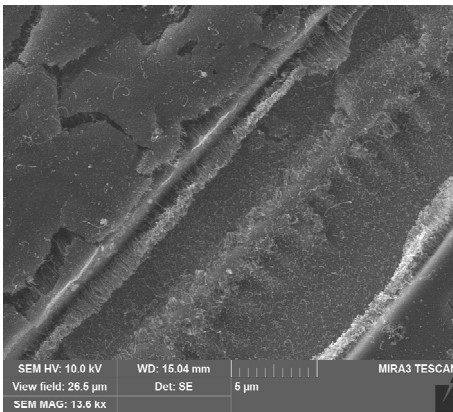


Рис. 3. Зображення ВНТ, синтезованих на різних каталітичних центрах; підкладка – SiO_2 ; густина плазмової компоненти робочого газу по відношенню до загальної густини газу, що надходить на підкладку, дорівнює $\sim 1\%$.

підкладці в різних її місцях можуть бути синтезовані нанотрубки або типу “лісу”, або вуглецеві наноструктури типу “волокна”. Але слід звернути увагу на те, що “ліс” знаходиться або під “шкіркою” (див. рис. 5), або виростає самостійно (див. рис. 7), а волоконоподібні структури ростуть безпосередньо на поверхні суцільної “шкірки” (див. рис. 5, 4). Остання утворилась між наночастинками, найімовірніше з аморфного вуглецю, що суцільно покриває поверхню підкладки, і окремі наночастинки аморфного вуглецю утримуються між собою якоюсь зв’язуючою компонентою. Можна припустити, що така “шкірка” – це карбід заліза, який утворився з тонких острівців первинної залізної плівки, що в силу особливостей поверхні підкладки не коагулювала в наночастинки, а залишилась в вигляді тонкого покриття. Тоді такі острівці карбідної плівки, здається, могли б сприяти утворенню суцільної “шкірки”.

Але дослідження елементного складу покриття на поперечному перерізі підкладки показує, що в спектрі, в тому місці, де зосереджена “шкірка”,

Як можна бачити зліва на верхній частині рис. 3, синтезоване покриття є практично суцільною плівкою (“шкірка”), на якій зверху присутні окремі ВНТ. В нижній частині цього малюнку видно, що утворились, в основному, структури “лісу”. Аналіз поверхні в іншому місці цієї підкладки (рис. 4, а) показав, що структура ВНТ з більшим діаметром більше схожа на квазіволокна з власною субструктурою поверхні.

Поперечний переріз даного покриття показує, що під суцільною “шкіркою” плівки каталізатора виростає густий “ліс” нанотрубок діаметром 5–15 нм, але безпосередньо на поверхні підкладки SiO_2 вони не мають центрів росту, тобто ростуть трубки не від “кореня”, який знаходився б на поверхні підкладки SiO_2 , а від “шапочки”, яка відірвалась від підкладки і знаходиться на поверхні “шкірки” (рис. 5).

І цей тип росту “лісу” ВНТ з “шапочки”, що знаходиться в “шкірці”, а не на поверхні підкладки, особливо переконливо виглядає на рис. 6.

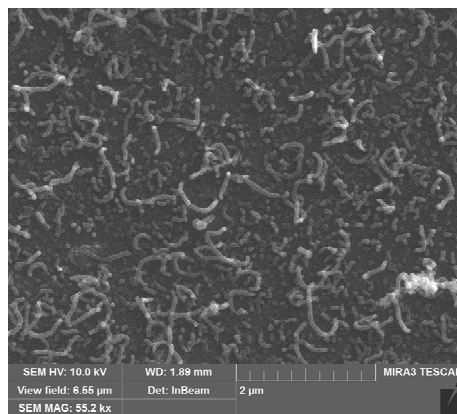
На місцях підкладки, де утворюються, в основному, наночастинки малих розмірів, при збільшенні інтенсивності плазмової компоненти синтезуються трубки лише типу “лісу” (рис. 7).

Таким чином, в залежності від типу утворених наночервців на

кількість заліза не збільшується (рис. 8, крива 1 на відстані 5 мкм). При віддаленні від поверхні підкладки поступово збільшується лише вуглецева компонента сигналу (див. рис. 8, крива 4). Це свідчить про те, що “шкірка” складається з вуглецю. В цьому разі можна припустити, що аморфний вуглець в “шкірці” зв’язується між собою не окремими острівцями карбідного заліза, а полімерною плівкою, яка утворюється з радикалів СН. Останні, як було помічено практично в усіх експериментах, легко утворюються, наприклад, на поверхнях арматури при дисоціації C_2H_2 в плазмі газового розряду.



a



б

Рис. 4. Зображення ВНТ, синтезованих з крупних наночастин на суцільній “шкірці” на підкладці з SiO_2 , при різному збільшенні.

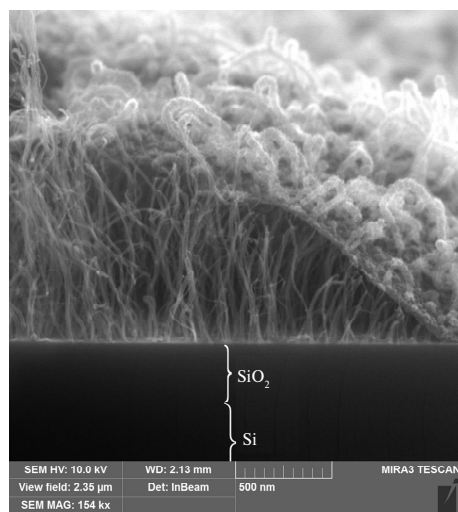


Рис. 5. Зображення ВНТ двох типів в поперечному перерізі підкладки: “ліс” під “шкіркою” і волокна зверху “шкірки”.

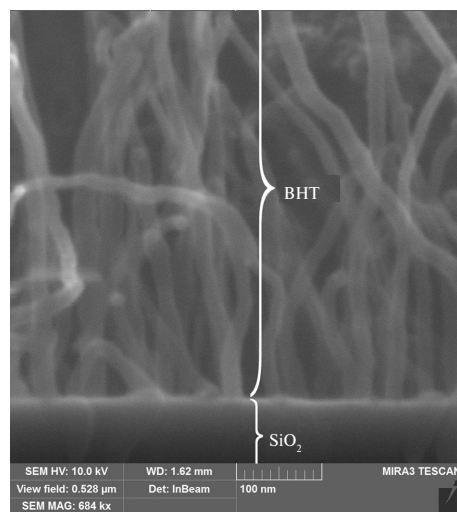


Рис. 6. Зображення “лісу” ВНТ в поперечному перерізі підкладки SiO_2 .

Важливо, що і структури типу “лісу”, і ВНТ більшого діаметру зі субструктурою поверхні утворюються лише при достатній кількості плазмової компоненти робочого газу, що за оцінками мала густину біля 1% від загальної

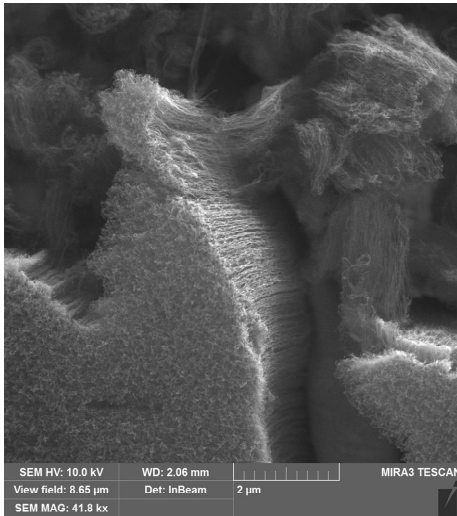


Рис. 7. Типове зображення “лісу” ВНТ, отриманих з додаванням інтенсивної плазмової компоненти (густина плазмової компоненти не менше 2%); підкладка – SiO₂.

їй маленькі (до 20 нм) наночентри, найімовірніше, знаходяться в зрідженому стані під час процесу синтезу, особливо зважаючи на те, що температура плавлення наночастинок такого розміру значно нижча температури плавлення об’ємного зразка [12, 13].

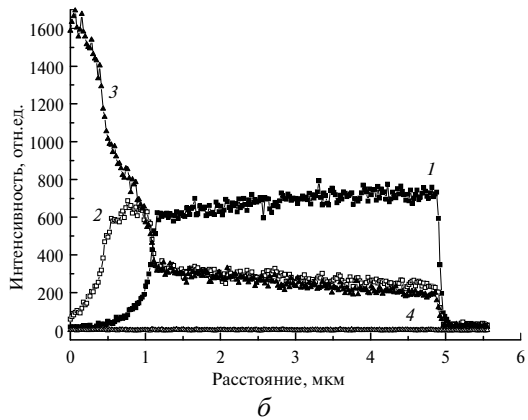
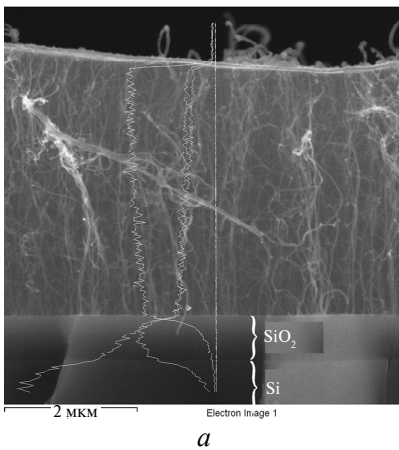


Рис. 8. Дані локального мікрорентгеноспектрального аналізу в поперечному перерізі зразка Si/SiO₂: область зняття даних (а) і розподіл елементів вздовж лінії аналізу (б): вуглець (1), кисень (2), кремній (3), залізо (4).

Розплавлені наночентри заліза мають дуже низьку адгезію до поверхні підкладки і легко відриваються від неї при виділенні зайвого вуглецю з цього наночентру у вигляді структурованої ВНТ. Саме це і спостерігається на рис. 5, 6: ріст “лісу” нанотрубок відбувається не з центрів, які утворюються в результаті відпалу на поверхні підкладки, а з “шапочки” із заліза, яка відривається від поверхні підкладки і “вмонтовується” в суцільну “шкірку”. Вся ж “шкірка” відривається від підкладки саме цією сумарною силою “лісу” тру-

бок, що зростає, а плазмово-активованій робочий газ продовжує поступати на поверхню “шкірки”, і через “вмонтовані” в “шкірку” наночастини заліза вуглець вбудовується в зростаючі нанотрубки “лісу”.

Дещо несподівано, що і наночастини досить великого розміру, з яких виробляються волоконоподібні ВНТ, теж відриваються від підкладки разом з “шкіркою”, але ріст таких структур здійснюється не з “шапочки”, а від “кореня”, який знаходиться на поверхні відірваної “шкірки” (див. рис. 5, 4). Оскільки доволі крупний, відірваний від підкладки, центр росту не контактує з поверхнею підкладки і не може від неї отримувати енергію, то це означає, що навіть таким крупним наночастинкам вистачає енергії, що постачається з плазмовою компонентою в місця синтезу (тобто до кожного каталітичного наночастинку) волоконоподібних ВНТ. Наявність субструктури безпосередньо на поверхнях волоконоподібних ВНТ, ймовірно, пов’язана з плазмовою компонентою робочого газу, яка поступає на поверхню ВНТ. Адже каталіз енергетично збуджених компонент робочої речовини значно полегшений навіть на поверхнях з невисокою каталітичною здатністю, якими і є поверхні нанотрубок.

ВИСНОВКИ

Плазмова компонента робочого газу надзвичайно сильно впливає як на кінетику процесів синтезу ВНТ, так і на поверхневі явища на підкладці й на самих нанотрубках.

Іонна і енергетично збуджені компоненти робочого газу постачають на маленьку каталітичну частинку достатню енергію, щоб перевести її в зріджений стан і забезпечити відривання каталітичного центру від підкладки і подальше зростання трубок з “шапочки”.

Умови росту (синтезу) тоненьких ВНТ під “шкіркою”, на поверхню яких не може потрапити плазмова компонента, та доволі товстих ВНТ над шкіркою, на поверхню яких вільно надходять іонна і енергетично збуджена компоненти робочої речовини, значно відрізняються за ступенем впливу плазмової компоненти (а значить відрізняються і термодинамічні умови синтезу). Це є причиною суттєвої різниці у вигляді цих двох типів ВНТ. Багатошарові, з розвиненою поверхнею ВНТ, утворюються на відносно великих каталітичних центрах і можуть синтезуватись ефективно при одночасній дії як дисоціації нейтрального робочого газу, так і взаємодії плазмових компонент великої густини з поверхнями ВНТ і каталізатора.

Коли плазмова компонента має можливість надходити безпосередньо на поверхню нанотрубки (для крупних ВНТ, що зростають з “кореня”, який знаходиться на поверхні “шкірки”), то на ній утворюється субструктура, яка сприяє сильному зростанню поверхневої площі крупних ВНТ. Це може бути важливим для забезпечення хорошої адгезії таких трубок до матриці при застосуванні трубок як зміцнюючої компоненти в різних композитах, а також коли такі трубки використовуються як адсорбенти.

На поверхні підкладки плазмова компонента, а саме та її частина, що здатна слугувати складовою полімерів, може (при сприятливих для синтезу полімерів умовах) утворювати суцільну “шкірку”, яка дуже сильно змінює кінетику синтезу ВНТ в цілому.

Показано, что при синтезе углеродных нанотрубок методом PECVD на каталитических центрах, образованных из тонкой пленки, нанесенной путем вакуумно-дуговой распыления катализатора, добавления к рабочей газовой смеси регулируемой плазменной компоненты газа приводит к образованию нанотрубок двух морфологических типов: “леса” и многостенных с субструктурой поверхности. Углеродные нанотрубки

имеют центры роста или на сплошной “шкурке”, образующейся на поверхности подложки благодаря плазменной компоненте, или находящиеся непосредственно на поверхности подложки, когда на ней образуются достаточно малые (5–20 нм) каталитические центры большой плотности. Плазменная компонента образует на многослойных нанотрубках очень развитую поверхность, что важно для их прикладного применения.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, “лес” трубок, CVD-синтез, плазменное стимулирование, наноразмерные каталитические центры.

It has been shown that in the synthesis of carbon nanotubes (CNTs) by the PECVD method on catalytic centers formed from a thin film deposited by vacuum-arc sputtering of a catalyst, the addition of a regulated plasma component to the working gas mixture leads to the formation of CNTs of two morphological types: the type “forest” and type multi-wall CNTs with substructure on their surface. CNTs growth centers are located on solid “crust” formed on the surface of the substrate due to the plasma component, or directly on the substrate surface, when it forms sufficiently small (5–20 nm) catalytic centers of high density. Plasma component on multilayer CNTs forms a very developed surface, which is important for applied applications of this type of morphology of CNTs.

Keywords: carbon nanotubes, nanotube “forest”, CVD synthesis, plasma stimulation, nanosized catalytic centers.

1. Bakshi S. R., Lahiri D., Agarwal A. Carbon nanotube reinforced metal matrix composites – a review // *Int. Mater. Rev.* – 2010. – **55**. – N 1. – P. 41–64.
2. Terrones M., Grobert N., Olivares J., Zhang J. P., Terrones H., Kordatos K. Controlled production of aligned-nanotube bundles // *Nature*. – 1997. – **388**. – P. 52–55.
3. Ren Z. F., Huang Z. P., Xu J. W., Wang J. H., Bush P., Siegal M. P., Provencio P. N. Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass // *Science*. – 1998. – **282**. – N 6. – P. 1105–1107.
4. Chen H., Roy A., Baek J.-B., Zhu L., Qu J. Controlled growth and modification of vertically-aligned carbon nanotubes for multifunctional applications // *Mater. Sci. Eng.* – 2010. – **70**. – P. 63–91.
5. Раков Э. Г. Материалы из углеродных нанотрубок. “Лес” // *Успехи химии*. – 2013. – **82**, № 6. – С. 538–566.
6. Melechko A. V., Merkulov V. I., McKnight T. E., Guillorn M. A., Klein K. L., Lowndes D. N., Simpson M. L. Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: controlled synthesis and directed assembly // *J. Appl. Phys.* – 2005. – **97**, art. 041301.
7. Свавильный Н. Е. Динамика поведения капельной фазы в плазменных потоках, формирующихся в разрядных промежутках вакуумно-дуговых разрядов с рабочим газом аргоном // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2016. – **38**, № 2. – С. 247–265.
8. Габович М. Д. Физика и техника плазменных источников ионов. – М.: Атомиздат, 1972. – 304 с.
9. Пат. 98909 Україна, МПК B01J 3/03, B01J 19/08, B82B 3/00, C23C 14/35, H05H 1/16. Пристрій для вакуумного синтезу вуглецевих наноструктур / В. Є. Панарін, М. Є. Свавильний, А. І. Хомінич. – Заявл. 11.08.2011; Опубл. 25.06.2012, Бюл. № 12.
10. Аксенов И. И., Андреев А. А., Белоус В. А., Стрельницкий В. Е., Хороших В. М. Вакуумная дуга: источники плазмы, осаждение покрытий, поверхностное модифицирование. – К.: Наук. думка, 2012. – 728 с.
11. Yamada T., Namai T., Hata K., Futaba D. N., Mizuno K., Fan J., Yudasaka M., Yumura M., Iijima S. Size-selective growth of double-walled carbon nanotube forests from engineered iron catalysts // *Nat. Nanotechnol.* – 2006. – **1**. – P. 131–136.
12. Terrado E., Tacchini I., Benito A. M., Maser W. K., Martinez M. T. Optimizing catalyst nanoparticle distribution to produce densely-packed carbon nanotube growth // *Carbon*. – 2009. – **47**. – P. 1989–2001.
13. Harutyunyan A. R., Tokune T., Mora E. Liquid as a required catalyst phase for carbon single-walled nanotube growth // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – **87**, art. 051919.

Надійшла 25.07.17