

МРНТИ 29.19.22;
УДК 539.23; 539.216.1;

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА РОСТ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

Б.С. МЕДЯНОВА^{1-3*}, Г. ПАРТИЗАН¹⁻³, Б.З. МАНСУРОВ²,
А.К. КЕНЖЕГУЛОВ^{2,3}, Г.С. СУЮНДЫКОВА¹⁻³, Б.А. АЛИЕВ^{1,2}

¹Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби

²Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа

³Центр инновационных технологий Института проблем горения

Аннотация: В статье представлены результаты пробных экспериментов по синтезу углеродных наноструктур на медных пленках методом низкотемпературного термического химического осаждения из газовой фазы в присутствии электрического поля. Морфология полученных образцов исследована методом сканирующей электронной микроскопии. В ходе проведенных экспериментов были определены технологические параметры, оптимальные для получения углеродных наноструктур.

Ключевые слова: углеродные наноструктуры, медная пленка, низкотемпературный синтез, химическое осаждение из газовой фазы, электрическое поле

КӨМІРТЕКТІ НАНОҚҰРЫЛЫМДАРДЫҢ ӨСУІНЕ ЭЛЕКТР ӨРІСІНІҢ ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ

Түйіндеме: Мақалада электр өрісінде газды фазада төменгі температуралы химиялық тұндыру әдісімен мыс қабықшаларында көміртекті наноқұрылымдарды алу тәжірибелерінің сынама нәтижелері көрсетілген. Алынған үлгілердің морфологиясы сканирлеуші электронды микроскоп әдісімен зерттелді. Тәжірибе барысында көміртекті наноқұрылымдарды алудың оңтайлы технологиялық параметрлері анықталды.

Кілт сөздер: көміртекті наноқұрылымдар, мысты қабықша, төмен температуралы синтез, газды фазадан химиялық тұндыру, электр өрісі

INVESTIGATION OF ELECTRIC FIELD INFLUENCE ON THE GROWTH OF CARBON NANOSTRUCTURES

Abstract: The article presents the results of trial experiments on the synthesis of carbon nanostructures on copper films by the method of low-temperature thermal chemical vapor deposition in the presence of electric field. The morphology of the obtained samples was studied by scanning electron microscopy. The optimal technological parameters for obtaining carbon nanostructures were determined in the course of the experiments.

Keywords: carbon nanostructures, copper film, low-temperature synthesis, chemical vapor deposition, electric field

Введение

Интерес к синтезу углеродных наноструктур (УНС) за последние два десятилетия значительно возрос. Разработаны и оптимизированы различные методики синтеза углеродных наноматериалов с разной струк-

турой, каждый из которых имеет определенные преимущества. В частности, исследование sp^2 наноструктур, т.е. графена, углеродных нанотрубок (УНТ) и нановолокон (УНВ) для практического применения, представляет огромный интерес для научного сообщества.

Наиболее универсальным методом для воспроизводимого, масштабируемого синтеза перечисленных углеродных наноструктур, является химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ), в котором газообразные углеродные соединения разлагаясь на металлическом катализаторе образуют УНС при определенных температурах [1].

Рост УНТ в присутствии электрических полей ранее изучался многими авторами (Nojeh et al., 2004; Gao et al., 2009; Dittmer et al., 2004; Bower et al., 2000; Zhang et al., 2001) и во всех случаях наблюдается тенденция к росту в направлении поля. Все эти экспериментальные работы были проведены в лабораторных условиях и позволили изучить динамику роста отдельных УНТ [2]. Было исследовано, что электрическое поле оказывает значительное влияние на химическую чистоту, морфологию и выход УНТ [3,4]. В работах [5-7] было обнаружено, что дополнительное электрическое поле может не только выравнивать рост УНТ вдоль направления напряженности электрического поля, но также улучшить равномерность распределения диаметра и кристалличность графитовых слоев.

Целью проведения исследований являлось определение влияния воздействия электрического поля на рост УНС и поиск оптимальных технологических параметров для синтеза массива нанотрубок.

Детали эксперимента

Рост УНС проводился в объеме кварцевого реактора с внутренним диаметром 90 мм, помещенным внутри горизонтальной трехзонной трубчатой печи длиной 1150 мм. Для исследования влияния воздействия электрического поля на рост УНС была проведена оптимизация системы контроля давления в камере и модернизация системы электрических вводов с целью подачи электро-потенциала на подложку. Модернизация входных фланцев, с целью ввода в камеру электродов (не предусмотренную в заводской комплектации) даёт возможность исследовать влияние величины и полярности электрического поля на структурообразование и морфологию УНС. На рисунке 1 представлена схема модернизированной установки.

Для определения распределения плотности энергии электростатического поля были

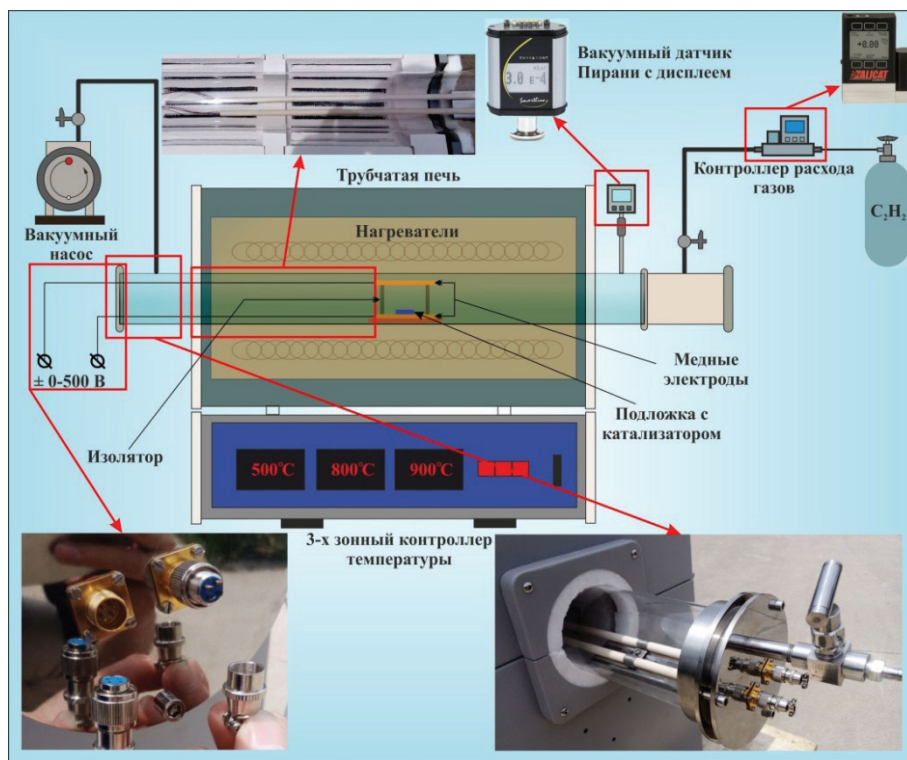


Рис. 1 – Схема технологической установки

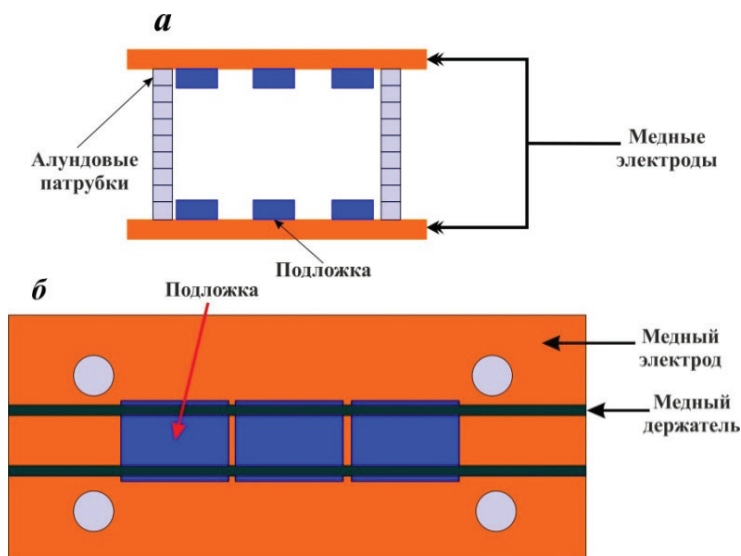


Рис. 2 – Держатель подложек: а – вид сбоку, б – вид сверху

проведены компьютерные эксперименты с изменением напряжения и расстояния между медными электродами. По результатам анализа компьютерных экспериментов был сконструирован и собран держатель подложек, который позволяет не только подводить напряжение, но и изменять расстояние между электродами. Схема держателя представлена на рисунке 2.

Синтез УНС на кластерах металлов проводился в два этапа. На первом этапе методом магнетронного распыления при постоянном токе проводилось напыление тонких плёнок меди на поверхность кремниевых пластин с различной ориентацией. С целью изучения влияния толщины буферного слоя меди на зародышеобразование и рост УНС время напыления варьировалось от 1 до 5 мин с шагом 1 мин.

Далее реактор нагревался до необходимой температуры синтеза УНС с контролируемой скоростью (скорость нагрева 5°C/мин.). При достижении заданной температуры в реактор подавался рабочий газ – ацетилен до необходимых значений давления. По окончании проведения синтеза (время экспериментов 2 часа), производилась откачка остаточных газов и охлаждение реактора до комнатной температуры. Эксперименты проводились при различных температурах синтеза, напряжениях на медных электродах, ориентации и

степени полировки кремниевых пластин.

Для определения влияния электрического поля были проведены эксперименты с приложением напряжения величиной 0, 200 и 400 В. Давление в камере и температура синтеза оставались постоянными и составляли 400 мбар и 500°C, соответственно.

Результаты и обсуждение

Пробные эксперименты показали, что при малых временах напыления наблюдается синтез УНС, тогда как при длительном напылении рост не происходит. Таким образом, наиболее интересные результаты наблюдаются на медных пленках, напыленных в течение 1, 2, 3 мин. На рисунке 3 показаны СЭМ изображения образцов, полученных в отсутствие электрического поля на медных пленках с ориентацией [100]. Верхние рисунки показывают морфологию поверхности образца, тогда как нижние демонстрируют поперечное сечение. Из рисунков 3а, б, в видно, что в обычных условиях наблюдается кластеризация буферного слоя. Можно предположить, что размеры кластеров зависят от времени напыления медной пленки, вследствие чего не происходит рост УНС при 4 и 5 мин. Изображение поперечного сечения пленки показывает, что высота образований варьируется в пределах 383 нм – 1.7 мкм.

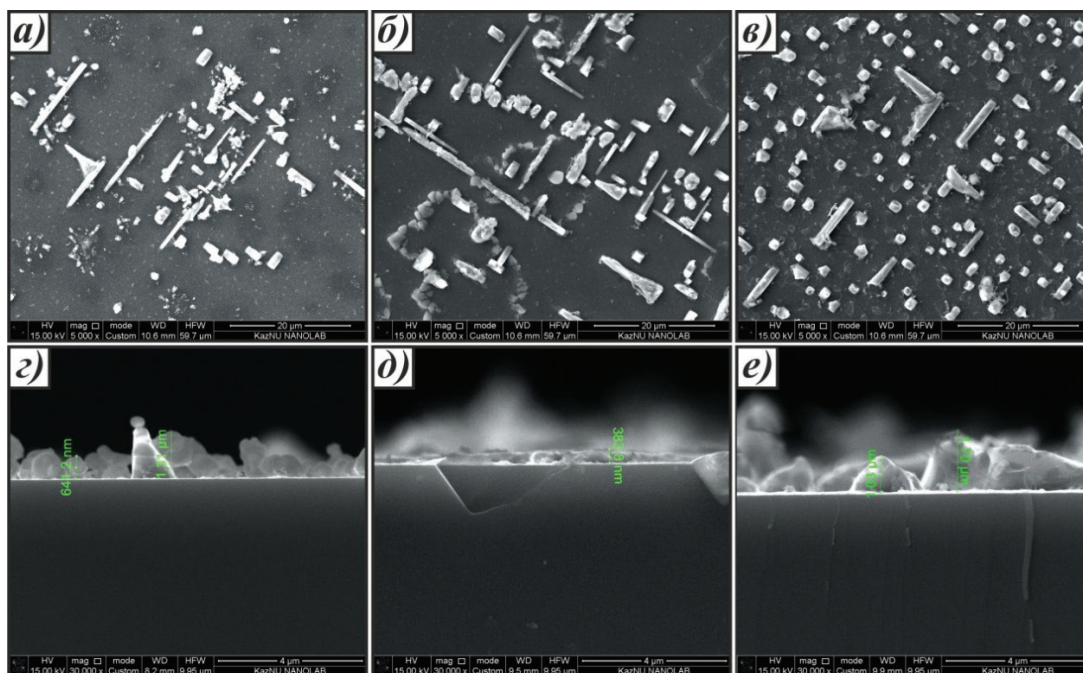


Рис. 3 – СЭМ изображение поверхности и поперечного сечения образцов, полученных без воздействия электрического поля на медных пленках с ориентацией $[100]$, напыленных в течение: а,г) 1 мин; б,д) 2 мин; в,е) 3 мин

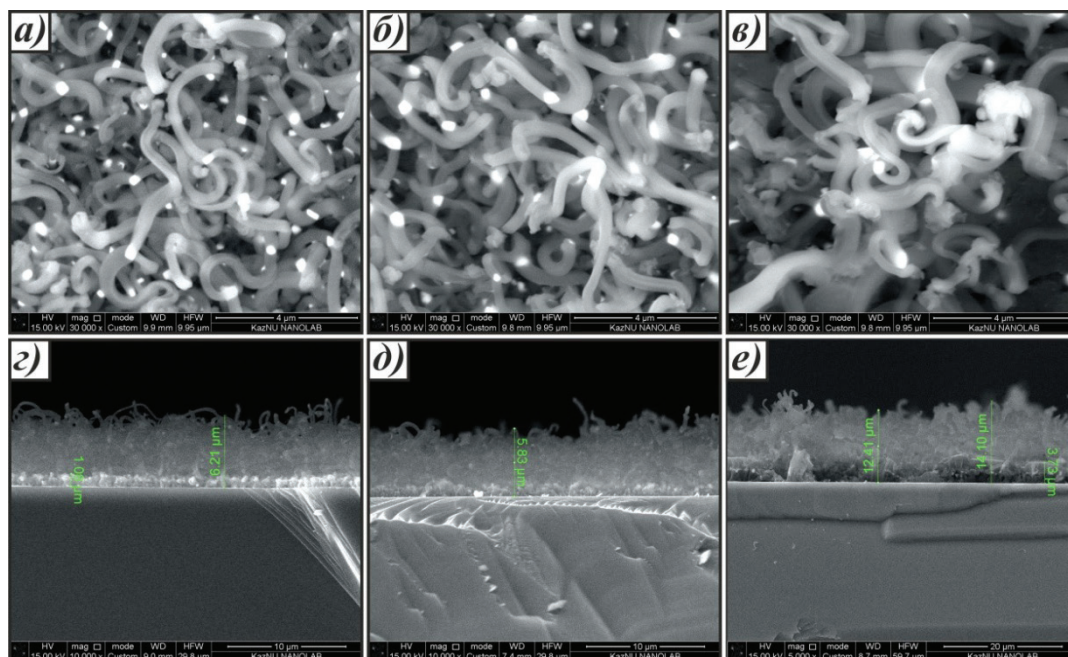


Рис. 4 – СЭМ изображение поверхности и поперечного сечения образцов, полученных на медных пленках с ориентацией $[100]$ при приложении напряжения величиной 200 В, напыленных в течение: а,г) 1 мин; б,д) 2 мин; в,е) 3 мин

Далее для изучения влияния воздействия электрического поля на рост УНС в процессе синтеза на подложки было подведено напряжение 200 В. Результаты этой серии экспериментов приведены на рис. 4.

СЭМ изображения образцов демонстрируют наличие углеродных нановолокон на всей поверхности подложки. Можно

заметить, что диаметр полученных наноструктур увеличивается с увеличением времени напыления медных пленок. Кластеры меди преимущественно расположены внутри растущих волокон. Изображения поперечного сечения образцов показывают, что полученные нановолокна представляют собой так называемый «лес нанотрубок»,

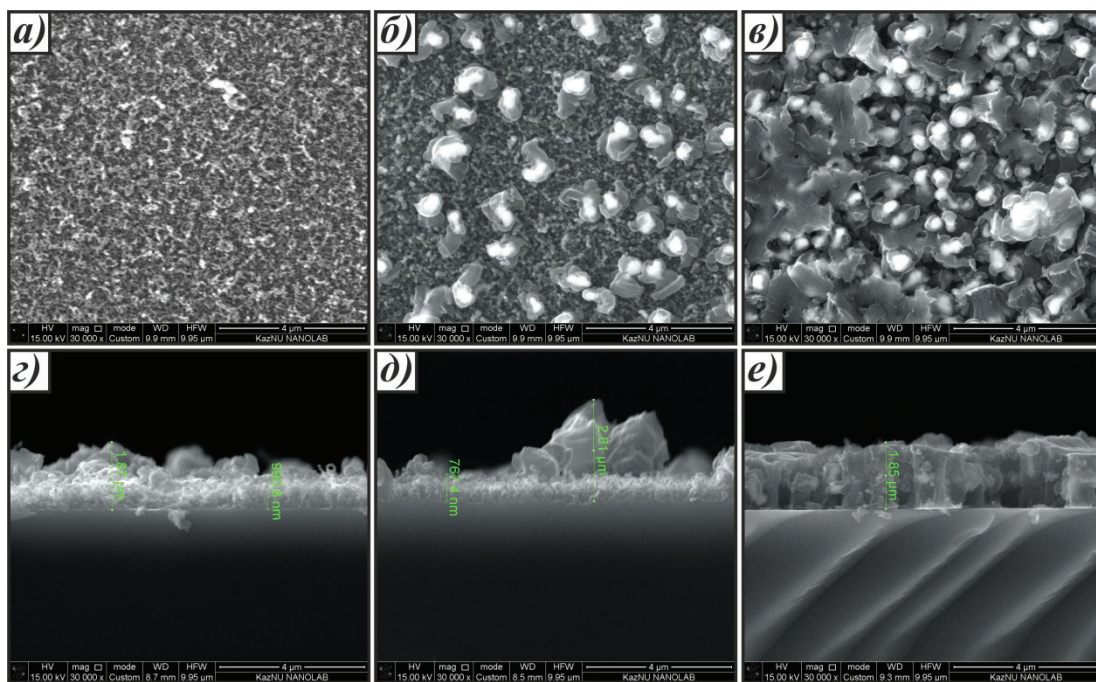


Рис. 5 – СЭМ изображение поверхности и поперечного сечения образцов, полученных на медных пленках с ориентацией $[100]$ при приложении напряжения величиной 400 В, напыленных в течение: а,з) 1 мин, б,д) 2 мин, в,е) 3 мин

высота которого варьируется в пределах 5.8 – 14.1 мкм.

В следующей серии экспериментов напряжение на подложках было увеличено до 400 В. Как видно из рисунка 5, при этих условиях происходит зауглероживание образцов. Изображения боковой поверхности все еще демонстрируют наличие «леса», но в этом случае волокна не являются четко выраженными. Также можно обратить внимание, что высота образований составляет 1.8 - 2.8 мкм, что намного меньше, чем в предыдущем эксперименте. Это также подтверждает, что вследствие карбонизации, рост углеродных нановолокон прекращается.

В ходе работы были проведены серии экспериментов, при которых варьировались величина приложенного напряжения и время напыления медных пленок. Анализируя полученные результаты можно сказать, что стабильный рост углеродных наноструктур происходит при значении потенциала смещения 200 В. Помимо этого, наблюдается корреляция между временем напыления пленок и диаметром синтезируемых нановолокон, что

указывает на зависимость диаметра синтезируемых УНС от размера кластеров меди.

Заключение

В результате проведенных экспериментов было установлено, что синтез УНС в присутствии электрического поля обеспечивает их стабильный и направленный рост при температурах, которые ниже обычно используемых при термическом ХОГФ. Было определено, что оптимальным значением прикладываемого напряжения для массового роста УНС является 200 В. С целью более глубокого изучения структуры и понимания механизма роста, полученные образцы будут дополнительно исследованы методами КРС и ИК спектроскопий, рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Дальнейшие исследования будут направлены на определение дополнительных технологических параметров, влияющих на структурообразование и поиск их оптимальных сочетаний.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Комитета Науки МОН РК AP05132865.

ЛИТЕРАТУРА

1. Krauß P., Wombacher T., Schneider J. J. Synthesis of carbon nanofibers by thermal conversion of the molecular precursor 5,6;11,12-dio-phenylenetetracene and its application in a chemiresistive gas sensor // RSC Adv. – 2017. – Vol.7. – P. 45185–45194.
2. Plaza E., Briceno-Fuenmayor H., Are´valo J., Atencio R., Corredor L. Electric field effect in the growth of carbon nanotubes // J. Nanopart. Res. – 2015. – Vol. 17, I. 246. – P. 1-11.
3. Bhoraskar S.V. et al. Effect of a focusing electric field on the formation of arc generated carbon nanotubes // Nanotechnology. – 2006. – Vol.17. – P. 5895–5902.
4. Bhoraskar S.V. et al. A new approach towards improving the quality and yield of arc-generated carbon nanotubes // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2007. – Vol. 40. – P. 4829–4835.
5. Bao, Q., Zhang, H. & Pan, C. Electric-field-induced microstructural transformation of carbon nanotubes // Appl. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 89. – P. 063124.
6. Bao, Q. & Pan, C. Electric field induced growth of well aligned carbon nanotubes from ethanol flames // Nanotechnology. – 2006. – Vol. 17. – P. 1016–1021.
7. Luo Ch., Fu Q., Pan Ch. Strong magnetic field-assisted growth of carbon nanofibers and its microstructural transformation mechanism // Scientific reports. – 2015. – Vol. 5, I. 9062. – P. 1-6.