

Синтез углеродных наноструктур методом кислородно-ацетиленовой горелки в присутствии электрического поля

Б.Е. Жумадилов^{1,2*}, Б.З. Мансуров², Б.С. Медянова^{1,2}, Г.С. Суюндыкова^{1,2}, А.К. Кенжегулов^{1,2}, Г. Партизан^{1,2}, Б.А. Алиев¹

¹Казахский Национальный университет им. аль-Фараби, пр.ал-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

²Центр инновационных технологий Института проблем горения, ул. Полежаева, 20, Алматы, Казахстан

Дата поступления:
27 Сентября 2018

Принято на печать:
25 Октября 2018

Доступно онлайн:
6 Ноября 2018

УДК: 543.272.73,
661.666.14

АННОТАЦИЯ

В статье представлены результаты экспериментов по получению углеродных наноструктур на медных пленках методом кислородно-ацетиленовой горелки под воздействием электрического поля. Полученные образцы были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, Рамановской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Проведенные исследования показали, положительное влияние внешнего электрического поля на структурообразование и эффективность роста нано- и микроалмазов.

Ключевые слова: Углеродные наноструктуры, Нано- и микроалмазы, Медная пленка, Кислородно-ацетиленовая горелка, Электрическое поле.

1. Введение

Наноалмазы или алмазные наночастицы полностью обладают sp^3 (тетраэдрической) гибридизацией и имеют диаметр <100 нм [1]. Наноалмазы привлекают внимание ученых в связи с сочетанием выдающихся механических характеристик, химической стойкости, универсальной химии поверхности, биосовместимости и уникальных оптических и электрических свойств. Наноалмазы менее токсичны, чем другие наноматериалы и стали ключевой платформой для разработки нанонауки и нанотехнологий.

Было установлено, что наноалмазы обладают широким спектром применений в области микроэлектроники, оптоэлектроники и биосенсоров. Кроме того, наноалмазы также используются в новых износостойких полимерах, металлических покрытиях и смазочных добавках из-за их сверхтвердости, исключительного химического сопротивления и абразивной природы. Наноалмазы также широко используются в биомедицинской визуализации, доставке лекарств и других областях медицины [2].

Наноструктурированные алмазные частицы известны с 1960-х годов и были получены путем сжатия ударной волной графита и сажи, смешанной с катализатором. Альтернативным методом синтеза является использование смеси углеродных и высокоэнергетических взрывчатых веществ или использование углерода, содержащегося в высоких энергетических взрывчатых веществах. Эти

алмазы известны как детонационные наноалмазы.

В ходе других способов получения наноалмазов использовали микроволновые плазменные горелки и условия высоких давлений и температур. Все описанные выше методы требуют экстремальных условий и плохо подходят для массового производства, что является недостатком, поскольку наноалмазы имеют замечательные свойства которые могли бы найти множество применений в биомедицине, нанокompозитах и в качестве исходного материала для выращивания алмазных пленок [3].

Метод кислородно-ацетиленовой горелки относится к самым простым, но эффективным способам получения углеродных материалов, где осаждение происходит при атмосферном давлении, то есть оно не требует сложного вакуумного и электронного оборудования. Он имеет различные преимущества по сравнению с другими способами, такие как высокая скорость синтеза, безопасность и низкая стоимость используемого оборудования [4, 5].

2. Экспериментальная часть

В качестве подложки основы для медных пленок использовались пластины монокристаллического кремния 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 °С, 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 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 30 минут.

Детально схема технологической установки для синтеза углеродных материалов в пламени кислородно-ацетиленовой горелки и процедура проведения экспериментов были описаны в работе [6]. Для исследования влияния воздействия электрического поля на структурообразование углеродных покрытий была проведена оптимизация и модернизация блока держателя подложек с целью подачи электро-потенциала на подложку.

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, с шагом 15 мин, соотношение концентраций кислорода и ацетилена (O_2/C_2H_2) изменялось от 0.9 до 0.96, с шагом 0.01, прикладываемый потенциал ± 100 -700 В, с шагом 100 В.

Полученные образцы были исследованы методами комбинационного рассеяния света

(КРС), рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Изучение образцов проводилось в Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа с помощью спектрометра NT-MDT NTegra Spectra (длина волны лазерного излучения $\lambda = 473$ нм), дифрактометра Rigaku MiniFlex 600 XRD и микроскопа Quanta 3D 200i. Ниже приведены наиболее интересные результаты исследований.

3. Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлены рентгенограмма и спектр КРС образца, синтезированного на Cu плёнке (время напыления 30 минут), выращенной на Si с ориентацией [100] в течении 30 минут, $CO_2/C_2H_2 = 0.92$, при подаче на подложку отрицательного потенциала 600 В.

Рентгеноструктурный качественный анализ фазового состава образца свидетельствует о том, что в составе содержатся Cu, CuO и Si. На дифрактограмме образца (рисунок 3.4а) присутствует отражение, характерное для кубического алмаза (PDF # 06-0675). Отражения алмаза от плоскостей (111) и (220) наблюдаются при значении $2\theta - 43.725^\circ$ и 74.435° , соответственно. Все положения пика дифрактограммы незначительно смещены в сторону более низких значений 2θ по сравнению с объемным алмазом, что подчеркивает nanoосную природу синтезированных кристаллов и предполагает увеличение решетки из-за поверхностных напряжений. При этом происходит наложение пиков алмаза и меди. По табличным данным разница в углах отражения для них составляет 0.615° для рефлекса (111) и 1.173° для

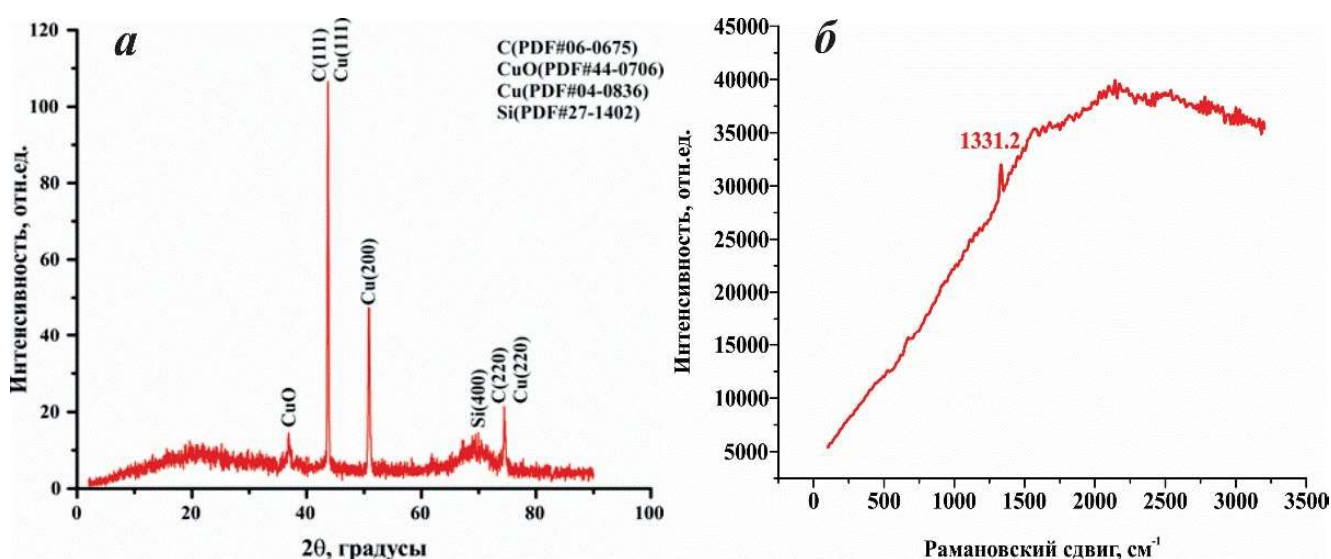


Рис. 1. Рентгенограмма (а) и спектр КРС образца (б), синтезированного при подаче на подложку отрицательного потенциала 600 В

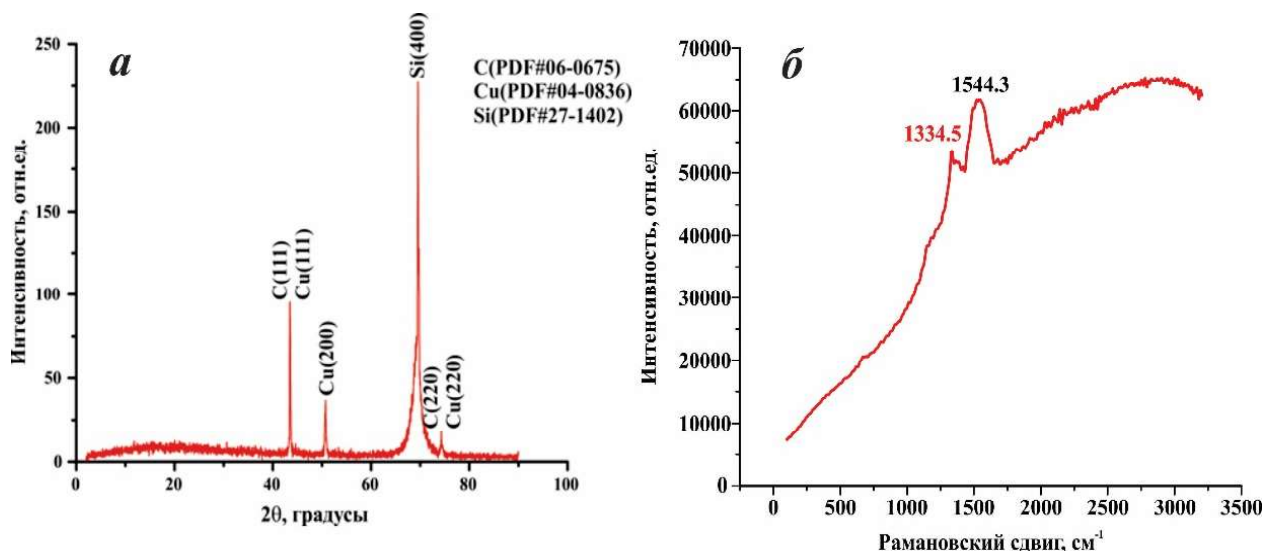


Рис. 2. Рентгенограмма (а) и спектр КРС образца (б), синтезированного при подаче на подложку отрицательного потенциала 700 В

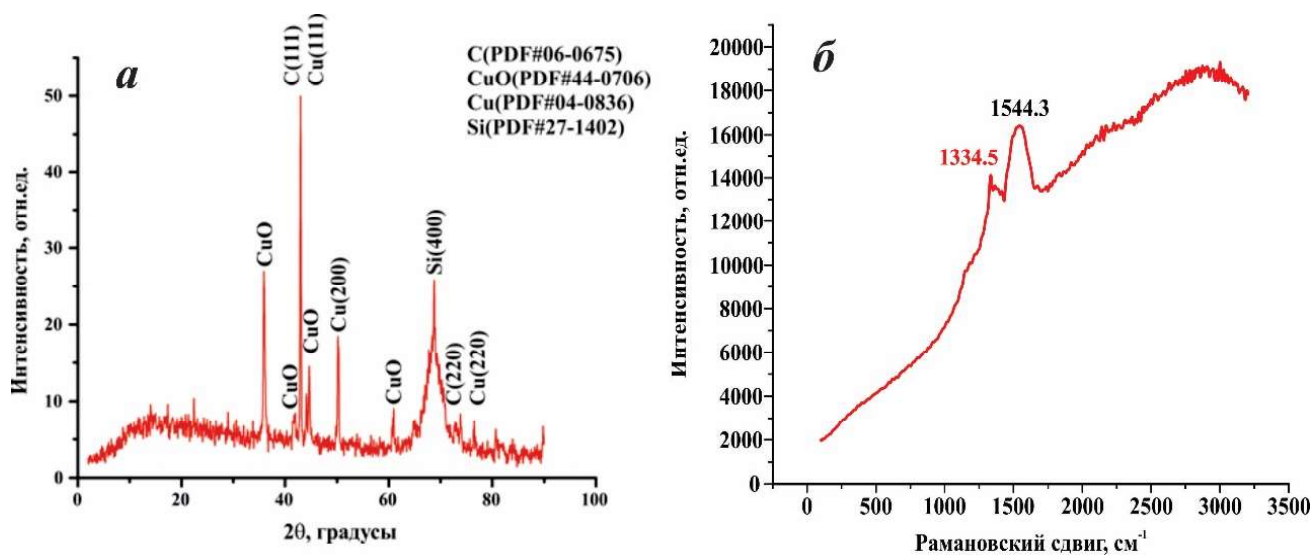


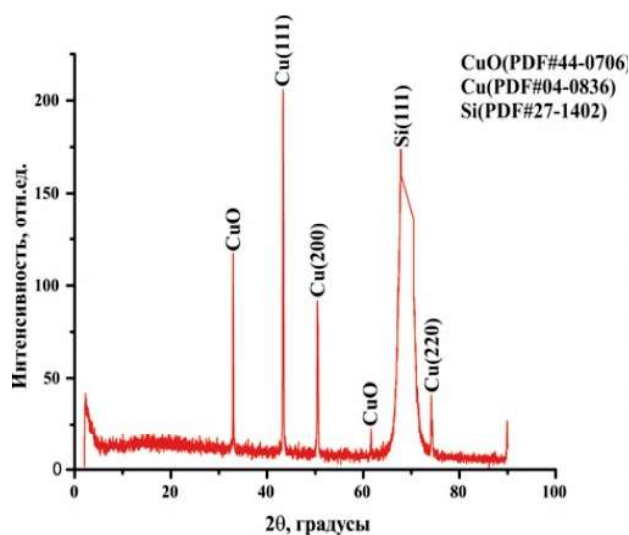
Рис. 3. Рентгенограмма (а) и спектр КРС образца (б), синтезированного при подаче на подложку отрицательного потенциала 500 В

(220). Но более чувствительная к углеродным материалам КРС спектроскопия показала (рисунок 1б) присутствие характеристического алмазного пика (sp^3) в области 1331.2 см^{-1} .

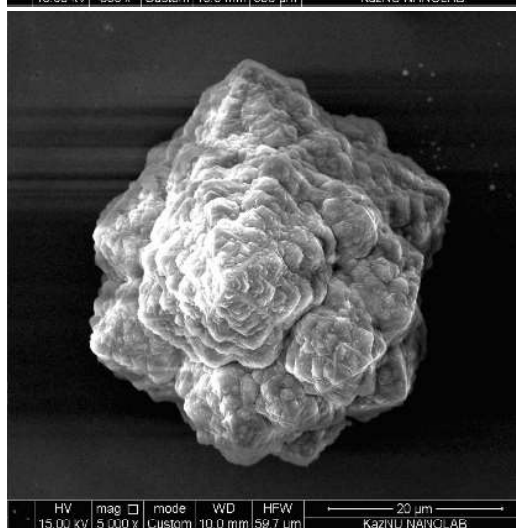
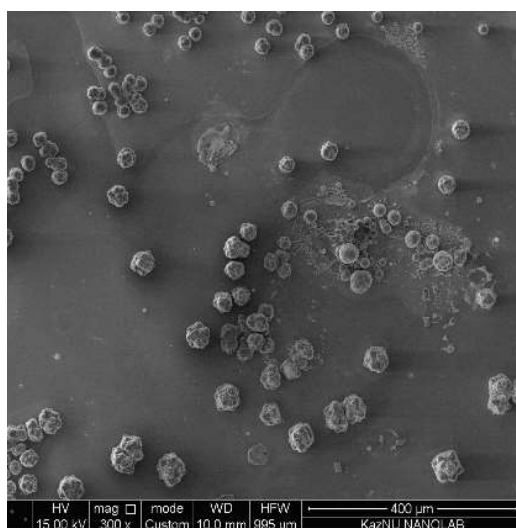
Результаты рентгеноструктурного анализа и КРС спектроскопии аналогичны предыдущему образцу. Единственным отличием является наличие пика в области 1518.3 см^{-1} , который соответствует G группе, что может быть связано с графитизацией поверхности образца. На рисунке 3 представлены рентгенограмма и спектр КРС образца, синтезированного в аналогичных технологических режимах, но при подаче на подложку положительного потенциала 500 В.

Результаты рентгеноструктурного анализа и КРС спектроскопии схожи с предыдущими образцами. Однако в спектре КРС наблюдается смещение алмазного пика от стандартного значения к 1334.5 см^{-1} , что может происходить из-за двухосного сжимающего напряжения в кристалле.

На рисунке 4 показаны рентгенограмма и СЭМ изображения образца, синтезированного в аналогичных технологических режимах, но при подаче на подложку положительного потенциала 700 В. СЭМ изображения показывают наличие кристаллов с четко выраженными ребрами и гранями. Рентгеноструктурный качественный анализ фазового состава образца показал наличие фаз Cu, CuO



а



б

Рис. 4. Рентгенограмма (а) и СЭМ снимки (а) образца, синтезированного при подаче на подложку положительного потенциала 700 В

и Si. Интересные результаты показали СЭМ исследования образца, синтезированного на Cu плёнке (время напыления 30 минут), выращенной на Si с ориентацией [111] в течении 30 минут, $CO_2/C_2H_2 = 0.90$, при подаче на подложку положительного потенциала 700 В (рисунок 5). Как видно на рисунке 5 в процессе синтеза образовались волокнистые углеродные наноструктуры.

Заключение

В ходе исследований были проведены эксперименты по синтезу углеродных структур методом кислородно-ацетиленовой горелки на буферном слое меди в присутствии электрического поля. Согласно проведенному анализу методами КРС, РСА и СЭМ, полученные образцы обладают алмазной структурой, некоторые из которых имеют чётко выраженные кристаллические грани и рёбра. Также при определенных условиях были синтезированы волокнистые наноструктуры.

Помимо этого исследования показали, что приложение внешнего электрического поля в процессе синтеза играет значительную положительную роль на структурообразование и эффективность роста нано- и микроалмазов.

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

- Время напыления медной пленки и, соответственно, её толщина;
- Ориентация кремниевой подложки;
- Соотношение концентраций кислорода и ацетилена.
- Время синтеза углеродных наноструктур.

Литература

- [1]. Nee Ch.-H., Yap S.-L., Tou T.-Y., Chang H.-Ch. and Yap S.-Sh. Direct synthesis of nanodiamonds by femtosecond laser irradiation of ethanol // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6, I. 33966. – doi:10.1038/srep33966.
- [2]. Das T., Saikia B.K. Nanodiamonds Produced from Low-Grade Indian Coals // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2017. – DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b02500.
- [3]. Kamali A.R., Fray D.J. Preparation of nanodiamonds from carbon nanoparticles at atmospheric pressure // *Chem. Commun.* – 2015. – V. 51. – P. 5594-5597.
- [4]. Maia F.C.B, Samad R.E., Bettini J., Freitas R.O., Vieira Junior N.D., Souza-Neto N.M. Synthesis of diamond-like phase from graphite by ultrafast laser driven dynamical compression // *Scientific Reports*. – 2015. – Vol. 5. – P. 11812.
- [5]. Chengzhi L., Xiang Q., Chunxu P., Wenge Y. Diamond synthesis from carbon nanofibers at

low temperature and low pressure // Scientific Reports. – 2015. – Vol. 5. – P. 13879.

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

Көміртекті нанокұрылымдарды оттекті-ацетиленді жанарғы әдісімен электр өрісі қатысында синтездеу

Б.Е. Жумадилов^{1,2}, Б.З. Мансуров²,
Б.С. Медянова^{1,2}, Г.С. Суюндыкова^{1,2},
А.К. Кенжегулов^{1,2}, Г. Партизан^{1,2}, Б.А. Алиев¹

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

²Жану проблемалары институтының инновациялық технологиялар орталығы, Полежаева көшесі, 20, Алматы, Қазақстан

Аңдатпа

Мақалада көміртекті нанокұрылымдарды көміртекті-ацетиленді жанарғы әдісімен электр өрісі қатысында алу бойынша жасалған тәжірибелердің нәтижелері келтірілген. Алынған үлгілер сканерлеуші электрондық микроскопия, Раман спектроскопиясы және рентген құрылымдық сараптау әдістерімен зерттелді. Жүргізілген зерттеулер сыртқы электр өрісінің нано- және микроалмаздардың құрылым түзілуі мен өсуінің эффективтілігіне оң әсерін көрсетті.

Түйін сөздер: көміртекті нанокұрылымдар, нано- және микроалмаздар, мыс қабыршағы, оттекті-ацетиленді жанарғы, электрлік өріс.

Synthesis of carbon nanostructures by the method of oxygen-acetylene torch in the presence of electric field

В.Е. Zhumadilov^{1,2}, В.З. Mansurov²,
В.С. Medyanova^{1,2}, Г.С. Suyundykova^{1,2},
А.К. Kenzhegulov^{1,2}, Г. Partizan^{1,2}, В.А. Aliyev¹

¹Al-Farabi Kazakh National University, Faculty of Physics and Technology, Al-Farabi Ave. 71, Almaty, Kazakhstan

²Centre for Innovative Technologies, Institute of Combustion Problems, Polezhaeva str., 20, Almaty, Kazakhstan

Abstract

The article presents the results of experiments on the obtaining carbon nanostructures on copper films by the method of oxygen-acetylene torch under the influence of electric field. The obtained samples were studied by scanning electron microscopy, Raman spectroscopy and X-ray diffraction analysis. Studies have shown a positive effect of external electric field on the structure formation and growth efficiency of nano- and microdiamonds.

Keywords: carbon nanostructures, nano- and microdiamonds, copper film, oxygen-acetylene torch, electric field.