Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології
Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii
2019, т. 17, № 4, сс. 679–688

© 2019 ІМФ (Інститут металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України)
Надруковано в Україні.
Фотокопіювання дозволено
тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 61.46.Np, 61.48.De, 81.07.De, 81.07.Gf, 81.15.Gh, 81.16.Be, 85.35.Kt

Вуглецеві наноструктури, синтезовані на модернізованій установці йонно-плазмового напорошення типу «Булат»

В. Є. Панарін, М. Є. Свавільний

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульвар Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна

Розроблено методу синтези вуглецевих наноструктур (вуглецеві нанотрубки (ВНТ), аморфний графен) на йонно-плазмових установках типу «Булат» з дуговим розпорошенням катоди на металевих підкладинках з титану та заліза. Для запобігання хемічній взаємодії металевих підкладинок з плівками металу-каталізатора за високих температур винайдено спосіб створення дифузійного бар'єру з нітридів або гідридів в одній технологічній операції. При створенні композиційного покриття на титанових стопах і залізі, зміцненого ВНТ, вирішено проблему відсутности взаємодії між ними та карбідоутворювальним металом-матрицею шляхом напорошення захисного покриття з міді. Суцільне мідне покриття на ВНТ, каталітичних центрах і металевій підкладинці з великою площею поверхні являє перспективну структуру для вирішення проблеми відповідности габаритів мініятюрних електронних пристроїв і радіяторів їх охолодження. Одержано покриття з наночастинок аморфного вуглецю на кремнійових і металевих підкладинках, що являє перспективну основу для розробки прямих перетворювачів сонячної енергії в електричну.

The method for synthesis of carbon nanostructures (carbon nanotubes (CNT), amorphous graphene) by ion-plasma 'Bulat'-type plants with arc sputtering of cathode on metal titanium and iron substrates is developed. In order to prevent the chemical interaction of metallic substrates with films of metal-catalyst at high temperatures, the method of creating a diffusion barrier of nitrides or hydrides in one technological operation is invented. When creating a composite coating on titanium alloys and iron strengthened by CNT, the problem of the absence of interaction between them and the carbide-forming metal-matrix by spraying a protective coating of copper is solved. Solid copper coating on CNT, catalytic centres and metal substrate with a large surface area is a perspective structure for solving the problem of matching the dimensions of miniature electronic devices and their cooling radiators. The coating of carbon amorphous nanoparticles on silicon and metal substrates is obtained that is a perspective base for the development of direct converters of

solar energy into electric one.

Разработан метод синтеза углеродных наноструктур (углеродные нанотрубки (УНТ), аморфный графен) на ионно-плазменных установках типа «Булат» с дуговым распылением катода на металлических подложках из титана и железа. Для предотвращения химического взаимодействия металлических подложек с плёнками металла-катализатора при высоких температурах разработан способ создания диффузионного барьера из нитридов или гидридов в одной технологической операции. При создании композиционного покрытия на титановых сплавах и железе, упрочнённого УНТ, решена проблема предотвращения взаимодействия между ними и карбидообразующим металлом-матрицей путём напыления защитного покрытия из меди. Сплошное медное покрытие на УНТ, каталитических центрах и металлической подложке с большой площадью поверхности представляет собой перспективную структуру для решения проблемы соответствия габаритов миниатюрных электронных устройств и радиаторов их охлаждения. Получено покрытие из наночастиц аморфного углерода на кремниевых и металлических подложках, что представляет перспективную основу для разработки прямых преобразователей солнечной энергии в электрическую.

Ключові слова: метода синтези вуглецевих наноструктур, металеві підкладинки, нанорозмірні радіятори, автоелектронна емісія.

Key words: carbon-nanostructures synthesis method, metal substrates, nanosize radiators, autoelectron emission.

Ключевые слова: метод синтеза углеродных наноструктур, металлические подкладки, наноразмерные радиаторы, автоэлектронная эмиссия.

(Отримано 26 червня 2019 р.)

1. ВСТУП

У всіх технічно розвинених країнах проводяться інтенсивні пошуки новітніх технологій одержання наноструктурних модифікацій вуглецю (фуллерени, графен, нанотрубки, нановолокна, карбін тощо) [1]. Переважну більшість нановуглецю, у ваговому вираженні, виробляють у вигляді порошку, левову частку якого, складають вуглецеві нанотрубки (ВНТ) різної морфології, довжини, діяметру, одно- або багатостінні, різної хіральности, дефектности, а відтак, властивостей — механічних, електричних, хемічних, оптичних тощо. Щорічне світове виробництво порошку ВНТ сягає не менше 1000 т.; мінімальна ціна може складати $\cong$ \$2/кг, що задовольняє ринкову потребу потенційних споживачів і уможливлює використовувати їх в якості зміцнювальної фази для створення різноманітних композицій. ВНТ добавляють у

бетон, пластмаси, полімери, гуму, фарби, наливну підлогу; виробляють папір з унікальними властивостями; і цей перелік постійно подовжується.

Крім розробки технологій виробництва порошку наноструктурного вуглецю, науковці технічно розвинених країн проводять інтенсивні пошукові дослідження для створення новітніх заданих нанорозмірних структур, таких як: світові лазери, електричні схеми, світлодіоди, напівпровідникові елементи електричних схем, складові нанороботів тощо [2]. Ці мікроскопічні вироби синтезуються, вирощуються або конструюються різними методами наноперемiщення та фіксації окремих атомів або їх угрупувань на твердотільних підкладинках, що є не менш важливим і перспективним напрямом використання нановуглецю.

В Інституті металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України вперше, на базі модернізованої установки йонно-плазмового напорошення типу «Булат» з дуговим розпорошенням катоди, було синтезовано вуглецеві нанотрубки й аморфній вуглець на підкладинках з SiO_2 та Al_2O_3 [3]. Завдяки оригінальному додатковому пристрою до установки у вигляді джерела йонів Пеннінґа (рис. 1)

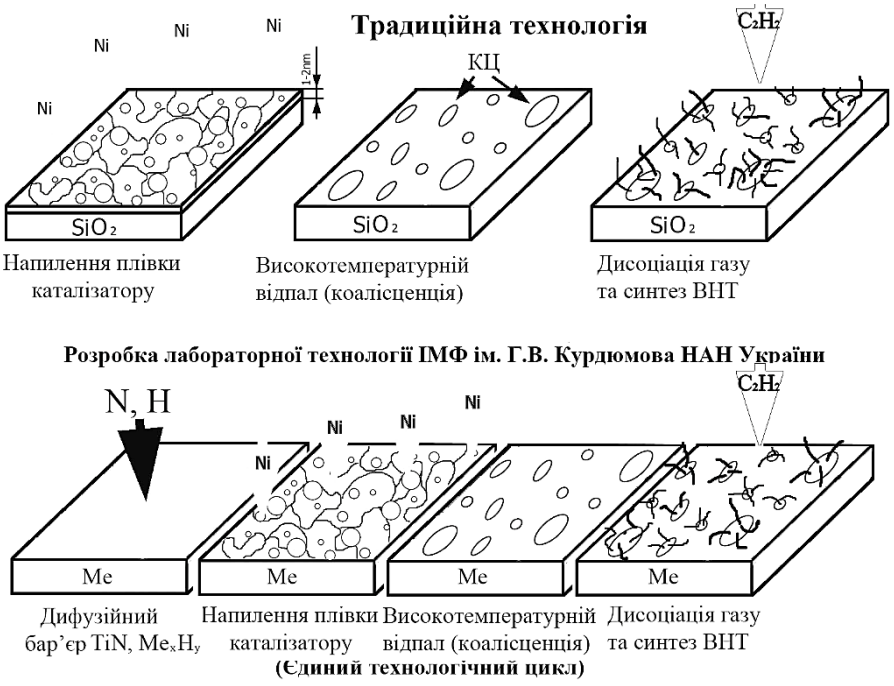


Рис. 1. Порівняння традиційної (верхній ряд) і нової технології синтези ВНТ на поверхні конструкційних металів зі створенням дифузійного бар'єру з нітридів або гідридів (нижній ряд).[1]

такі ж самі наноструктури вуглецю синтезовано у вигляді покриттів на металевих підкладинках — титанових стопах і сталях [4]. Перспективність цього результату полягає в тому, що відкриваються широкі можливості створення функціональних покриттів з високими триботехнічними властивостями на поверхні металів, особливо титану, який при терті схоплюється з контртілом, має низьку зносостійкість, високий коефіцієнт тертя та окиснення. Підвищення триботехнічних характеристик титанових стопів є важливим рішенням, оскільки істотно розширить область практичного використання їх у вузлах тертя.

Відмінність створеної технології (рис. 1) полягає в тому, що традиційні підкладинки є ізоляторами, і коли на їхню поверхню напорошується тонка (в 1–2 нм) плівка металу-каталізатора, то вона не змінює свого складу, тобто не взаємодіє хемічно. Так само вона не змінює свого складу, коли в подальшому піддається високотемпературному відпалу у вакуумі для перебігу коалесценції й утворення окремих каталітичних центрів (КЦ). Оскільки ізоляційна підкладинка є хемічно інертною, то взаємодії з металевою плівкою за високої температури відпалу немає, і на поверхні КЦ відбувається дисоціяція вуглецевмісного газу з виділенням атомів Карбону та наступний ріст ВНТ.

При напорошенні каталітичної плівки на поверхню металевої підкладинки її необхідно захистити від хемічної взаємодії з металом-каталізатором за високої температури. Цю проблему було вирішено шляхом насичення поверхні металевої підкладинки Нітроґеном або Гідроґеном (рис. 1) [5].

Операцію азотування або гідрування металевої підкладинки з утворенням, відповідно, нітридів і гідридів, виконано в єдиному технологічному циклі. Захищена таким чином поверхня металевої підкладинки хемічно не взаємодіє з плівкою металу-каталізатора.

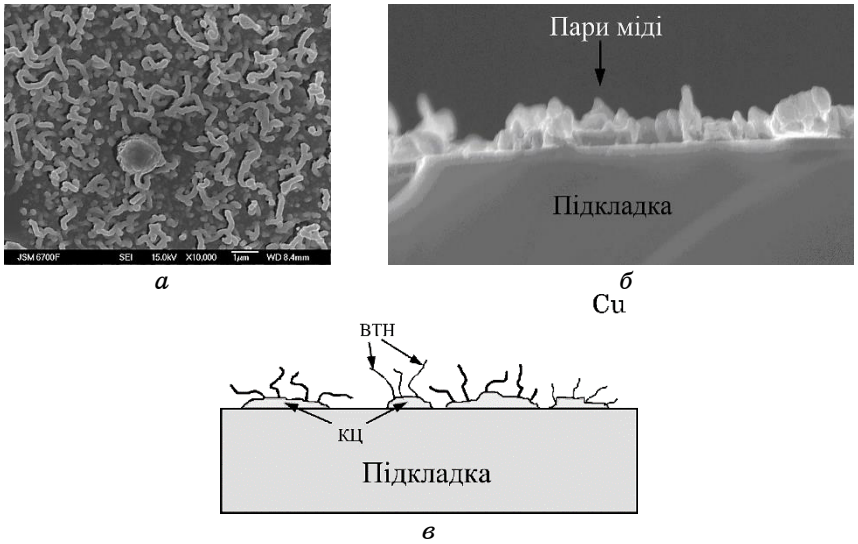
Формування наноструктур вуглецю на поверхні металу розкриває перспективи створення функціональних композиційних покриттів, в яких ВНТ, маючі унікальні властивості, виконують роль ефективного зміцнювача, а простір між ними заповнюється металевою матрицею. При створенні таких композицій виникає проблема запобігання можливій хемічній взаємодії між поверхнею ВНТ та металом-матрицею, якщо цей метал карбідоутворювальний. У результаті хемічної взаємодії будуть синтезуватися карбіди, властивості яких істотно відрізняються від властивостей ВНТ, а ефект композиційного зміцнення нівелюється.

2. РЕЗУЛЬТАТИ

У нашій роботі проблему відсутности хемічної взаємодії на між-

фазній поверхні ВНТ та металевої матриці вирішено шляхом напорошення на поверхню кожної трубки тонкого шару міді, який являє собою дифузійний бар'єр, оскільки мідь не взаємодіє з вуглецем [6]. У вакуумній камері установки додатково виготовлено пристрій для термічного випаровування міді, а пари Купруму розповсюджуються в усьому просторі вакуумної камери, проникаючи у простір між ВНТ. Конденсуючись на поверхнях ВНТ, підкладинці та каталітичних центрах, з яких виростають нанотрубки, пари Купруму утворюють суцільне покриття, здатне ефективно захищати від хемічної взаємодії з карбідоутворювальним металом-матрицею (рис. 2).

Крім вказаної вище функції, нанесене суцільне мідне покриття має велику загальну площу поверхні, яка контактує з підкладинкою, що представляє собою конструкційний метал, наприклад, сталь. Загальна площа поверхні суцільного мідного покриття є дуже великою, оскільки самі нанотрубки є нанорозмірними об'єктами та мають власну сильно розвинену поверхню. Таку «конструкцію» можна ефективно використовувати для вирішення задачі розсіяння тепла, що виникає в процесі роботи електронних пристроїв, особливо малих розмірів, для яких проблема охолодження стоїть дуже гостро. Усі наявні технології виготовлення радіяторів передбачають механічне оброблення масивних металевих заготовок, переважно з алюмінію, з метою розширення їхньої випромінювальної площі поверхні для дисипації тепло-

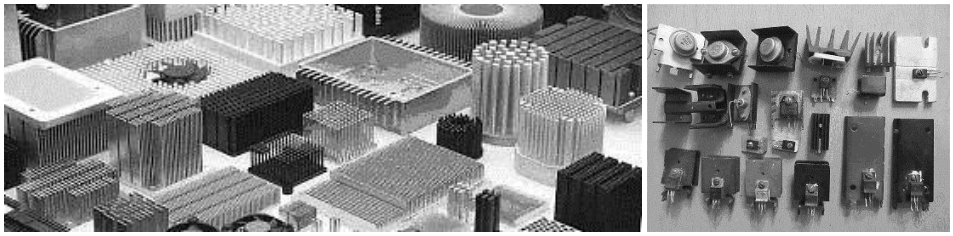


а *б* *в*

Рис. 2. Структури дифузійного бар'єру з міді, напорошені на ВНТ (*а* — вид зверху; *б* — вид збоку), та схема їх утворення (*в*).[2]

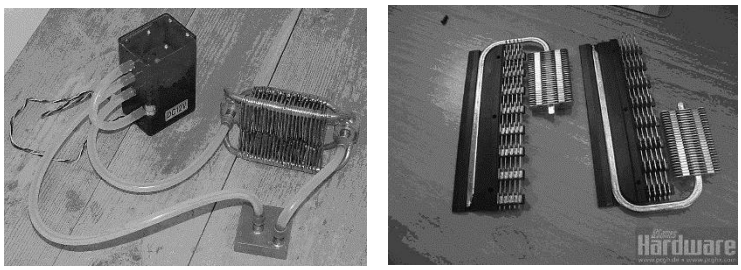
вої енергії в навколишній простір (повітря, вода, рідкий азот) (рис. 3) [7]. Такі конструкції є мало ефективними, але заміна повітряного теплоносія на воду або навіть рідкий азот (рис. 4) лише ускладнює конструкцію (додаткові насос, трубопроводи, арматура) та понижує надійність роботи й ускладнює технічне обслуговування охолоджувальної системи. При цьому через низький ККД та складну конструкцію габарити радіяторів зростають ще більше й істотно перевищують розміри самих електронних пристроїв, які вони охолоджують. Таким чином, виникає тупикова ситуація: загальна тенденція до мініятюризації базових елементів електронних схем втрачає сенс, оскільки габарити радіяторів істотно перевищують їхні розміри.

Для вирішення цієї проблеми потрібно віднайти новий підхід до розробки принципово іншої технології виготовлення радіяторів мініятюрних електронних пристроїв. У роботі пропонується принципово новий підхід до створення радіяторів охолодження електронних пристроїв з мікронними та нанометровими габаритами. Головна вимога до таких радіяторів полягає в тому, щоб їхні робочі елементи (поверхня розсіяння) мали розміри на рівні



а *б*

Рис. 3. Традиційні радіятори, виготовлені з масивних заготовок алюмінію, (*а*) та порівняння габаритів електронних пристроїв і їхніх радіяторів (*б*).[3]



а *б*

Рис. 4. Складні системи примусового охолодження водою (*а*) та рідким азотом (*б*).[4]

нанометрів, що забезпечить велику площу поверхні розсіяння. Виготовляти такі радіятори за традиційними технологіями неможливо.

Оскільки розроблена в роботі методика уможливлює синтезувати ВНТ на поверхні металів (залізо, титан), з них виготовляється підкладинка, на якій з одного боку розташовується малогабаритний електронний пристрій, а на іншому вирощуються нанотрубки. Одним кінцем напорошені міддю нанотрубки закріплені на поверхні КЦ і мають з ними надійний тепловий контакт, а інший кінець розташований довільно в навколишньому просторі, куди буде розсіюватися теплова енергія. У свою чергу, КЦ в процесі напорошення та високотемпературного відпалу також мають надійний тепловий контакт з підкладинкою і, таким чином, уся «конструкція» ефективно відводить тепло через підкладинку від працюючого елементу електронної схеми. Примусовий рух повітряного теплоносія при цьому не потрібен.

З використанням попереднього досвіду синтези ВНТ в умовах CVD-процесу на установці типу «Булат» і літературні дані було одержано покриття з так званого аморфного вуглецю, який являє собою шар із нанорозмірних частинок графенових площин, що конденсувалися на поверхні підкладинки при дисоціяції вуглецевмісного газу CO_2 (рис. 5). Розмір частинок неправильної форми складає сотні, а товщина — десятки нанометрів. Зігнута форма, вірогідно, є наслідком наявности внутрішніх напружень. Звертає увагу те, що представлене на рис. 5 зображення у вторинних електронах не розмите, тобто заряд, що утворюється на поверхні зразка під дією первинного пучка електронів у колоні растрового мікроскопу, стікає, не накопичується і не розфокусує пучок. Це говорить про те, що підкладинка з кремнію та шар аморфного вуглецю на ній є струмопровідними. Аналогічні вуглецеві структури було одержано на підкладинках з монокристалів вольфраму.

На рисунку 5 також видно, що практично усі ребра аморфних частинок вуглецю, розташовані вище за інші, є найбільш яскравими. Відповідно до умов формування зображення в режимі вторинних електронів, це говорить про те, що вихід вторинних електронів (струм) з цих місць є найбільшим, тобто робота виходу мінімальна. Вочевидь, це пов'язано з дуже малим радіюсом ребер, що визначає велику напруженість електричного поля та сприяє автоелектронній емісії, оскільки температура досліджуваного в мікроскопі зразка є кімнатною (термоемісія відсутня).

Підсумовуючи вищенаведене можна зробити висновок, що велика густина наночастинок аморфного вуглецю на одиниці поверхні підкладинки, висока струмопровідність, їхні розміри, форма та малий радіюс закруглення ребер роблять одержані структури вельми перспективними для розробки на їх основі емітерів елек-

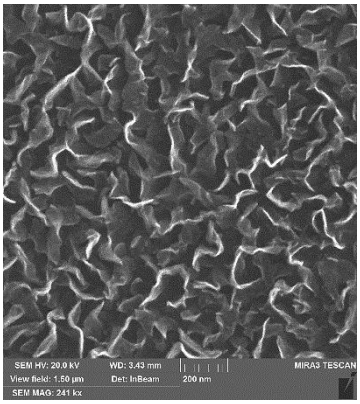


Рис. 5. Платівки аморфного вуглецю, синтезовані з CO_2 на підкладинці зі слабо окисненого кремнію. РЕМ; режим вторинних електронів.[5]

тронних пристроїв, зокрема для прямих перетворювачів сонячної енергії в електричну [1].

ВИСНОВКИ

Розроблено методику формування на титанових і залізних підкладинках дифузійних бар'єрів з гідридів і нітридів у вакуумній камері йонно-плазмової установки вуглецевих нанотрубок та аморфного вуглецю для створення функціональних композиційних покриттів.

Створено дифузійні бар'єри з міді на поверхні ВНТ, металевій підкладинці та КЦ для запобігання хемічній взаємодії з карбідоутворювальним металом-матрицею при формуванні композиційних покриттів.

Розроблено методику створення принципово нових радіяторів з великою площею розсіяння для охолодження мікро- та нанорозмірних електронних пристроїв та електронних схем, що вирішує проблему збереження їхніх мікрогабаритів.

Одержані покриття з аморфних графенових частинок на металевих підкладинках і слабо окисненому кремнії є перспективними для розробки прямих перетворювачів сонячної енергії в електричну.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. В. Михайленко, С. Ю. Смык, Ю. А. Куницкий, *Поверхность*, **18**: 50 (2011).
2. *Нанотехнологии в электронике* (Ред. Ю. А. Чаплыгин) (Москва:

Техносфера: 2005).
3. В. Є. Панарін, М. Є. Свавільний, А. І. Хомінич, *Пристрій для вакуумного синтезу вуглецевих наноструктур* (Патент України №98909, МПКВ82В 3/00. Бюлетень №12. Опубл. 25.06.2012).
4. В. Е. Панарин, Н. Е. Свавильный, А. И. Хоминич, А. А. Школа, *Інженерія майбутнього* (Київ: 2018), с.79; http://futurolog.com.ua/publish/13.
5. В. Є. Панарін, М. Є. Свавільний, А. І. Хомінич, А. А. Школа. *Спосіб одержання вуглецевих нанотрубок на титановій підкладці* (Патент України на винахід №115944. Бюлетень №1. Опубл. 10.01.2018).
6. В. Є. Панарін, М. Є. Свавільний, А. І. Хомінич, М. В. Кіндрачук, А. О. Корнієнко, *Журнал нано- та електронної фізики*, **9**, №6: 06023-1 (2017).
7. А. И. Улитенко, *Принципы построения индивидуальных систем охлаждения электронных приборов и устройств. Горячая линия* (Москва: Телеком: 2012).

REFERENCES

1. A. V. Mikhailenko, S. Yu. Smyk, and Yu. A. Kunitskii, *Poverkhnost'*, **18**: 50 (2011) (in Russian).
2. *Nanotekhnologii v Ehlektronike* (Ed. Yu. A. Chaplygin) (Moscow: Tekhnosfera: 2005) (in Russian).
3. V. Ye. Panarin, M. Ye. Svavil'nyi, and A. I. Khominich, *Pristriy dlya Vakuumnogo Syntezu Vugletsevykh Nanostruktur* [The Equipment for Vacuum Synthesis of Carbon Nanostructures] (Patent Ukrainy No. 98909, MPKV82V 3/00. Byuleten' No. 12. Opubl. 25.06.2012) (in Ukrainian).
4. V. E. Panarin, N. E. Svavil'nyi, A. I. Khominich, and A. A. Shkola, *Inzheneriya Maibutnyoho* (Kyiv: 2018), p. 79 (in Russian); http://futurolog.com.ua/publish/13.
5. V. Ye. Panarin, M. Ye. Svavil'nyi, A. I. Khominich, and A. A. Shkola, *Sposib Oderzhannya Vugletsevykh Nanotrubok na Tytanoviy Pidkladtsi* [The Method for Producing Carbon Nanotubes on a Titanium Substrate] (Patent Ukrayiny na Vynakhid No. 115944. Byuleten' No. 1. Opubl. 10.01.2018) (in Ukrainian).
6. V. Ye. Panarin, M. Ye. Svavil'nyi, A. I. Khominich, M. V. Kindrachuk, and A. O. Kornienko, *Zhurnal Nano- ta Elektronnoi Fizyky*, **9**, No. 6: 06023-1 (2017) (in Ukrainian).
7. A. I. Ulitenko, *Printsipy Postroeniya Individual'nykh Sistem Okhlazhdeniya Ehlektronnykh Priborov i Ustroistv. Goryachaya Liniya* (Moscow: Telekom: 2012) (in Russian).

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36, Academician Vernadsky Blvd.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine

[1] **Fig. 1.** Comparison of the traditional (upper row) and new technologies of CNT synthesis on the surface of structural metals with the creation of a diffusion barrier of nitrides or hydrides (lower row).
[2] **Fig. 2.** The structures of a diffusion barrier made of copper sprayed on CNT (*а*—the top view; *б*—the side view) and the scheme of their formation (*в*).

[3] **Fig. 3.** Traditional radiators made of massive billets of aluminium (*a*) and comparisons of the dimensions of electronic devices and their radiators (*б*).
[4] **Fig. 4.** Complex forced-cooling systems with water (*a*) and liquid nitrogen (*б*).
[5] **Fig. 5.** Plates of amorphous carbon synthesized from CO_2 on substrate of weakly oxidized silicon. SEM; secondary electron mode.