

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
PHYSICO-MATHEMATICAL SERIES

ISSN 1991-346X

Volume 6, Number 310 (2016), 38 – 44

UDC 621.039.6, 537.523/527

D.G. Batryshev^{1,3}, T.S. Ramazanov², M.K. Dosbolayev², M.T. Gabdullin³, Ye.Yerlanuly^{1,3}

¹Laboratory of Engineering Profile, Al-Farabi Kazakh National University;

²Scientific and Research Institute of Experimental and Theoretical Physics,
Al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan;

³National Nanotechnology Laboratory of Open Type, Al-Farabi Kazakh National University
Kazakhstan, 050040, Almaty, Al-Farabi avenue, 71
e-mail: yerlanuly@physics.kz

**SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES BY PLASMA CHEMICAL
DEPOSITION METHOD FROM VAPOUR-PHASE
IN RADIO-FREQUENCY CAPACITIVE DISCHARGE**

Abstract. In this work a synthesis of carbon nanotubes by plasma chemical deposition method from vapour-phase in radio-frequency capacitive discharge is considered. As a result of the experiment, two samples were obtained – a silicon substrate with a small bright deposition on its surface and soot inside the heating element. These samples have been studied by using Ntegra Spectra Raman spectroscopy and scanning electron microscopy Quanta 3D 200i (SEM, FEI company, USA). The results of analysis indicate that carbon nano particles were deposited on the surface of the silicon substrate, whereas SEM and RS analysis of soot indicates the presence of carbon fibers and nanotubes. The formation of CNTs and other carbonaceous nanostructures inside the quartz tube is explained by the fact that the heater material is nichrome (Ni + Cr) and the heating leads to evaporation of a small fraction of nickel, which served as a catalyst for CNT growth.

Keywords: carbon nanotubes, plasma chemical deposition, plasma.

УДК 621.039.6, 537.523/527

Д.Г. Батрышев^{1,3}, Т.С. Рамазанов², М.К. Досболаев², М.Т. Габдуллин³, Е. Ерланулы^{1,3}

¹Лаборатория инженерного профиля, КазНУ им. аль-Фараби;

²Научно-исследовательский институт экспериментальной и теоретической физики, КазНУ им. аль-Фараби;

³Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа, КазНУ им. аль-Фараби,
Казахстан, 050040 Алматы, пр. аль-Фараби, 71

**СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ
МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ
В ВЫСОКОЧАСТОТНОМ ЕМКОСТНОМ РАЗРЯДЕ**

Аннотаци. Данная работа посвящена синтезу углеродных нанотрубок плазмохимическим методом осаждения из газовой фазы в высокочастотном емкостном разряде. В результате эксперимента были получены два образца – кремниевая подложка с неким светлым осаждением на ее поверхности и сажа внутри нагревательного элемента, которые были исследованы с помощью Рамановской спектроскопией Ntegra SPECTRA и сканирующей электронной микроскопией Quanta 3D 200i (SEM, FEI company, USA). Результаты анализа свидетельствуют, что на поверхности кремниевой подложки были осаждены углеродные наночастицы, тогда как СЭМ и РС анализ сажи свидетельствует о наличии углеродных волокон и нанотрубок. Образование УНТ и других, углеродосодержащих наноструктур внутри кварцевой трубки

объясняется с тем, что материалом нагревателя является нихром (Ni+Cr), при нагревании которого из материала выделялась малая доля никеля, который служил катализатором роста УНТ.

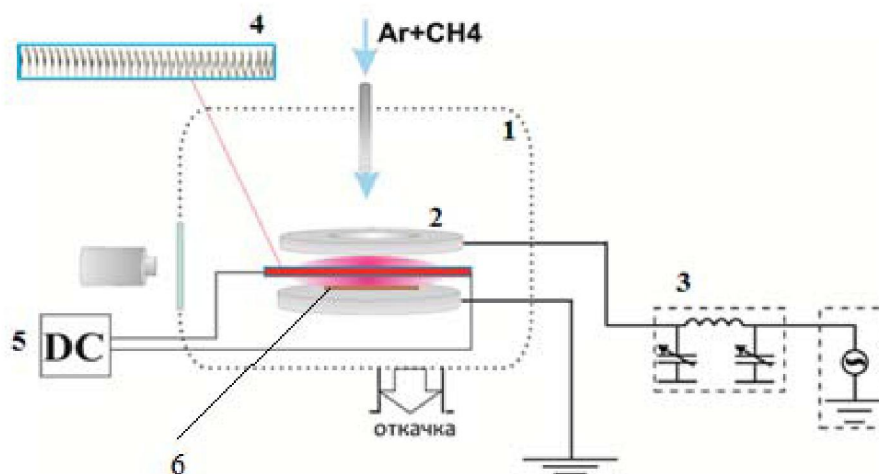
Ключевые слова: углеродные нанотрубки, плазмохимическое осаждение, плазма.

Введение

Синтез углеродных нанотрубок (УНТ) методом осаждения из газовой фазы с плазменным усилением (PECVD) применяется для создания вертикально ориентированных УНТ на подложках при относительно низкой температуре [1,2]. В соответствии с типом газового разряда, для генерации плазмы существуют различные PECVD реакторы тлеющего разряда [3,4], высокочастотного (ВЧ) разряда 13,56 МГц [5-8], сверхвысокочастотного разряда 2,56 ГГц [9]. Для синтеза УНТ также применяются такие методы, как: электродуговое распыление (ЭДР) графита [10], лазерная абляция [11], метод химического осаждения углеродсодержащих паров на катализаторах (CVD) [12]. Преимущество PECVD метода, по сравнению с перечисленными выше методами, это возможность контроля и получения вертикально ориентированных УНТ за счет электрических сил плазмы. УНТ имеют широкую область применения: в электронике (гибкие дисплеи, датчики, быстродействующие и экономичные диоды и транзисторы) [13,14], в медицине (лечение онкологических заболеваний, биосовместимые функциональные препараты и маркеры) [15-17], в энергетике (создание солнечных панелей, топливные элементы, эффективный катодный электрокатализатор) [18-20] и т.д. Благодаря этому, на сегодняшний день исследование и синтез УНТ представляют большой интерес с научной точки зрения. Таким образом, в представленной работе рассматривается синтез углеродных нанотрубок плазмохимическим методом осаждения из газовой фазы в высокочастотном емкостном разряде.

Эксперимент

В данной работе синтез УНТ методом PECVD реализуется на экспериментальной установке, представленной на рисунке 1, которая состоит из рабочей камеры (1), двух параллельных электродов (2), верхний – ВЧ электрод, нижний заземленный, ВЧ генератора (3), нагревательного элемента (4) – кварцевая трубка с нихромовой спиралью, источника питания нагревателя (5), системы откачки и напуска реакционного газа в рабочую камеру.



1 – рабочая камера, 2 – ВЧ электроды, 3 – ВЧ генератор, 4 – нагревательный элемент, 5 – источник питания нагревательного элемента, 6 – кремниевая подложка с каталитическим нанослоем

Рисунок 1 – Принципиальная схема экспериментальной установки для синтеза УНТ PECVD методом

На основе представленной схемы была собрана установка комбинированного высокочастотного разряда с термическим нагревателем для первичной инициации процесса пиролиза. На рисунке 2 представлены фото рабочего режима горения ВЧ плазмы с нагревателем в методе PECVD.

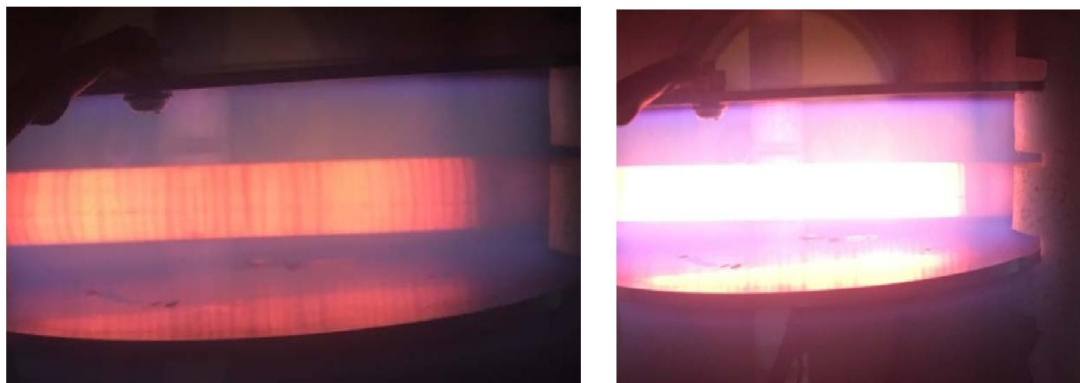
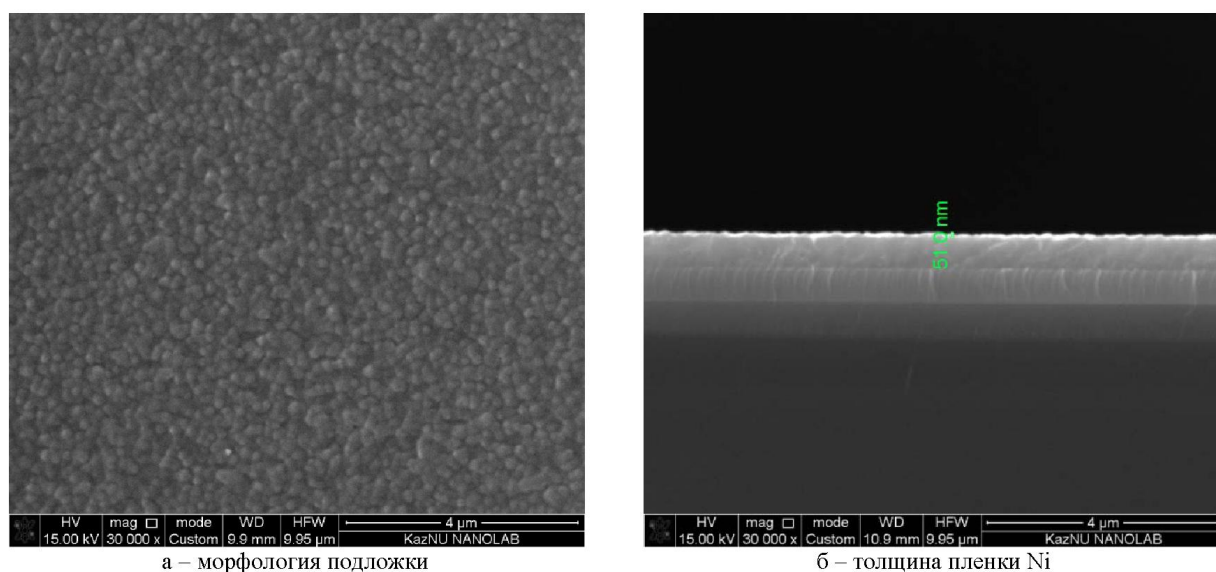


Рисунок 2 –PECVD процесс в рабочем режиме

Как известно, рост УНТ осуществляется согласно модели пар-жидкость-кристалл (ПЖК), где одной из основных элементов является катализатор. Поэтому для синтеза УНТ на кремниевой подложке (б) в начале эксперимента на ее поверхность методом электронно-лучевого напыления наносят нанослой катализатора – никеля. Далее после напыления, полученный образец исследуется на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ). Результаты анализа показывают, что на поверхности кремниевой подложки после напыления образовался равномерный сплошной никелевый нанослой, толщиной порядка ~50нм. СЭМ изображения подложки представлены на рисунке 3.



а – морфология подложки

б – толщина пленки Ni

Рисунок 3 – СЭМ анализ кремниевой подложки с каталитическим нанослоем никеля

Далее полученную кремниевую подложку с каталитическим нанослоем загружают в рабочую камеру на поверхность нижнего электрода и создают условие вакуума, после установления вакуума подается поток рабочего газа аргона (Ar) до давления порядка 4 Тор и включают нагревательный элемент. Как только нагревательный элемент достигает температуры 750°C, с помощью ВЧ генератора на верхний электрод подают ВЧ напряжение с мощностью 5-15Вт, вследствие которого поджигается аргоновая ВЧ плазма и выдерживается в течение 15 минут. На данном этапе за счет плазменной и термической обработки на поверхности кремниевой подложки скавитическим нанослоем формируются нанокластеры (островки) никеля, которые являются основой для роста УНТ по модели ПЖК. Действительно, на рисунке 4 представлен СЭМ изображение полученных нанокластеров никеля на поверхности кремниевой подложки. Из рисунков 3 и 4 видно, что доплазмотермической обработки поверхность кремниевой пластины

имел сплошной никелевый слой, на которой после плазмотермической обработки образовались отдельные островки нанокластеров со средним диаметром $\sim 20-70$ нм. Согласно модели ПЖК диаметр этих нанокластеров, в конечном счете, определяет диаметр синтезируемых УНТ.

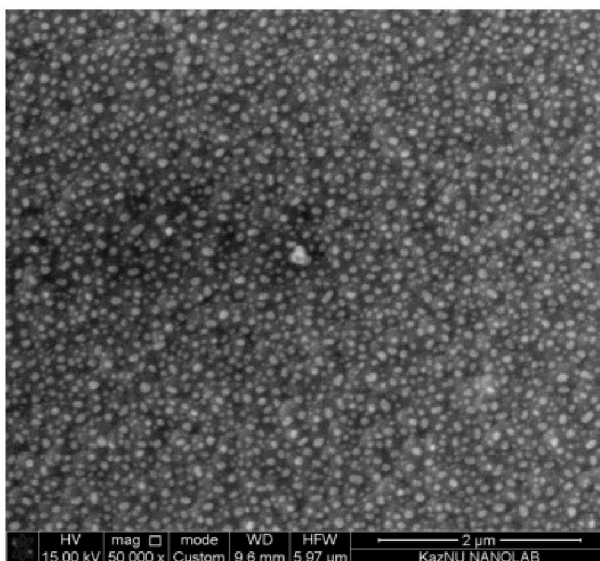


Рисунок 4 – СЭМ изображения нанокластеров на поверхности кремниевой подложки

Для образования островков никеля на поверхности кремниевой подложки достаточно 15 минут, после для роста УНТ в рабочую камеру напускается дополнительный реакционный углеродосодержащий газ – метан (CH_4) до давления 5 Тор, затем процесс синтеза длится 15-30 минут.

Таким образом, в результате эксперимента были получены два образца – кремниевая подложка с осажденными на ее поверхности углеродными наночастицами (рисунок 6) и сажа внутри нагревательного элемента (рисунок 5).

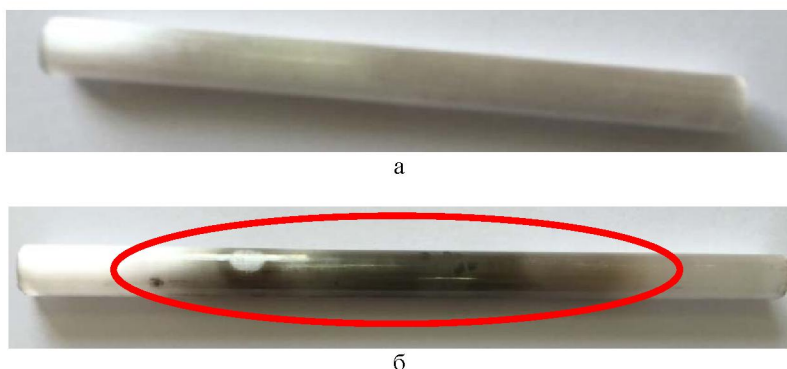
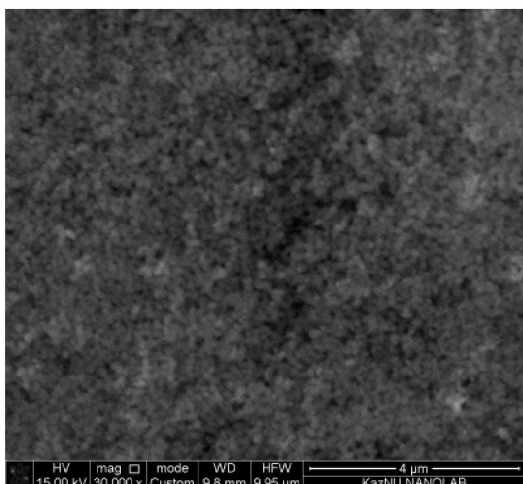
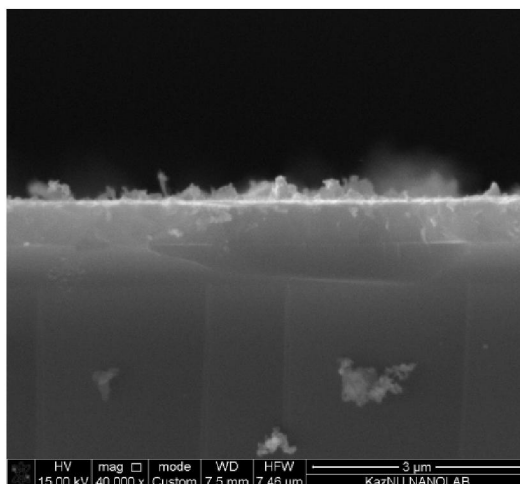


Рисунок 5 – Кварцевая трубка до (а) и после (б) синтеза УНТ методом PECVD

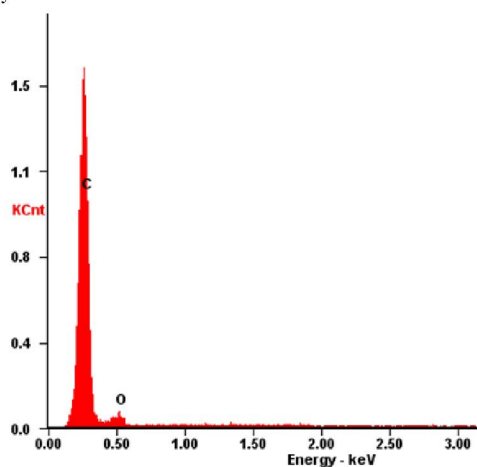
Исследование полученных образцов на сканирующем электронном микроскопе и Рамановской спектроскопией (РС) показывают, что действительно в процессе PECVD образуются углеродные наночастицы, которые осаждаются на поверхности кремниевой подложки. На рисунке 6 представлены СЭМ изображения осажденных углеродных наночастиц, тогда как СЭМ и РС анализ сажи свидетельствует о наличии углеродных волокон и нанотрубок (рисунок 7). Изначально, предполагалось синтез УНТ на поверхности кремниевой подложки, но как результаты анализа показывают отсутствие осаждения УНТ. Возможная причина - это все еще низкая температура среды вблизи подложки для роста УНТ, но достаточная для формирования нанокластеров никеля.



а – вид сверху



б – вид сбоку



в – химический состав

Рисунок 6 – СЭМ изображения и химический состав осажденных углеродных наночастиц на поверхности кремниевой подложки

Благодаря достаточно высокой температуре никромового нагревателя, из последнего из-за термической эмиссии образовались наночастицы, которые и явились основой роста УНТ и образования сажи внутри нагревательного элемента.

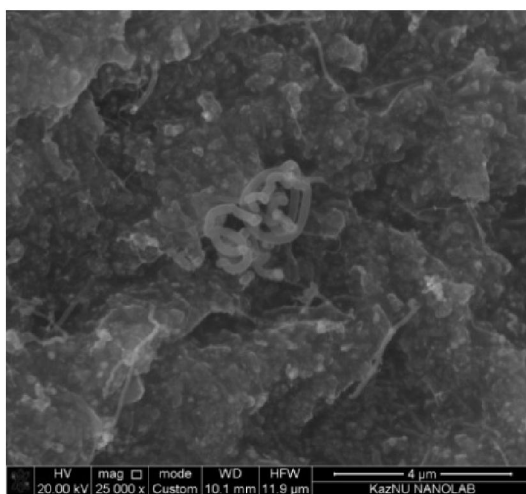


Рисунок 7 – СЭМ изображения полученных УНТ PECVD методом

Спектры рамановского рассеяния полученных образцов сажи представлены на рисунке 8. Рамановский спектр, представленный на рисунке 8а, соответствует типичному спектру многостенных УНТ (МУНТ) с основными G, D и G'(2D) – полосами при частотах 1591 см^{-1} , 1360 см^{-1} и 2719 см^{-1} соответственно, а также G+D – полосами при частотах 2950 см^{-1} . G-полоса в данном спектре соответствует тангенциальным колебаниям двух смежных атомов углерода в решетке УНТ, G' (или 2D)-полоса соответствует обертону D-полосы, вызванной двухфононным неупругим рассеянием. Присутствие в спектре D-полосы и G'-полосы позволяет судить о дефектности структуры и ее совершенстве (качестве). Таким образом, для оценки дефектности структуры много прибегнуть формуле отношения интенсивностей полос D и G: $L_a = 4,4 \cdot \frac{I_G}{I_D}$, где L_a - область гомогенного рассеяния в углеродных структурах. Значение для данного спектра соответствует $L_a = 4,7$, что говорит о довольно не плохом качестве МУНТ. Свидетельство этому и выраженная полоса 2D. Но слияние полосы D и G говорит о наличии аморфной фазы в образце. Рамановский спектр, представленный на рисунке 8б, более типичен спектру многослойного графена (FLG – Few-layer graphene). Об этом свидетельствуют слабая D-полоса (1359 см^{-1}) и довольно узкие и интенсивные полосы G ($1581,8\text{ см}^{-1}$) и 2D ($2733,6\text{ см}^{-1}$).

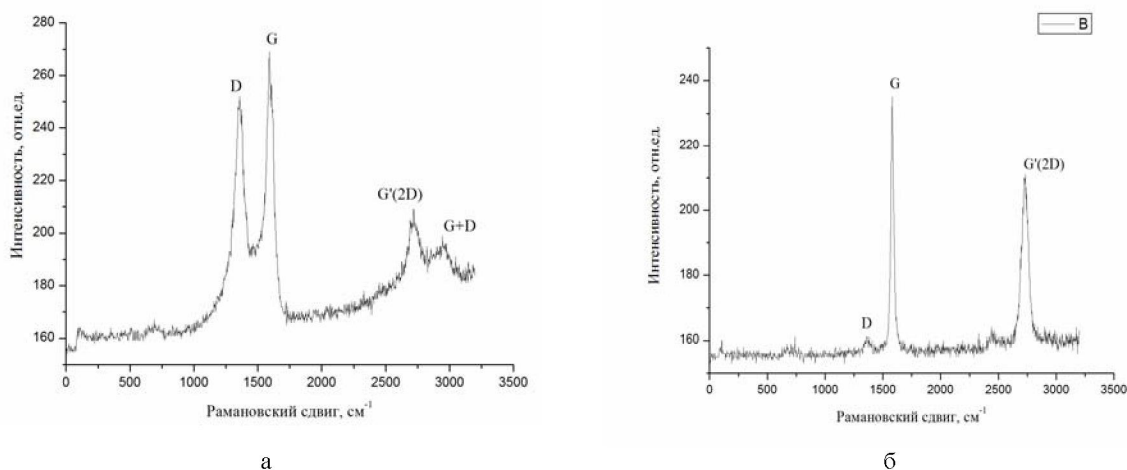


Рисунок 8 – Рамановские спектры полученных УНТ методом PECVD

Заключение

В данной работе был рассмотрен синтез углеродных нанотрубок плазмохимическим методом осаждения из газовой фазы в высокочастотном емкостном разряде. В результате эксперимента были получены два образца – кремниевая подложка с неким светлым осаждением на ее поверхности и сажа внутри нагревательного элемента, которые были исследованы с помощью РС и СЭМ анализа. Результаты анализа свидетельствуют, что на поверхности кремниевой подложки были осаждены углеродные наночастицы, тогда как СЭМ и РС анализ сажи свидетельствует о наличии углеродных волокон и нанотрубок. Образование УНТ и других углеродосодержащих наноструктур внутри кварцевой трубки объясняется с тем, что материалом нагревателя является никром (Ni+Cr), при нагревании которого из материала выделялась малая доля никеля, который служил катализатором роста УНТ.

Данная работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан в рамках гранта 3214/ГФ 4.

REFERENCES

- [1] Man Y.H., Li Z.C., Zhang Z.J., Influence of plasma condition on carbon nanotube growth by rf-PECVD // Nano-Micro Letters, **2010**, V. 2, №1, P.37-41.
- [2] Wang H., Lin J., Huan C.H.A., Dong P., He J., Tang S.H., Eng W.K., Thong T.L.J., Controlled synthesis of aligned carbon nanotube arrays on catalyst patterned silicon substrates by plasma-enhanced chemical vapor deposition//Appl. Sur. Sci. **2001**, Vol. 181, №3, P. 248-254.
- [3] Chhowalla M., Teo K.B.K., Ducati C., Rupesinghe N.L., Amaratunga G.A.J., Ferrari A.C., Roy D., Robertson J., Milne W.I., Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition// J. Appl. Phys. **2011**, Vol. 90, P/ 5308.
- [4] Lee D.H., Lee W.J., Kim S.O., Vertical Single-Walled Carbon Nanotube Arrays via Block Copolymer Lithography//Chem. Mater. **2009**, Vol.21, №7, P.1368-1974.

- [5] Kim, U.J. Lee E.H., Kim J.M., Min Y., Kim E., Park W., Thin film transistors using preferentially grown semiconducting single-walled carbon nanotube networks by water-assisted plasma-enhanced chemical vapor deposition//Nanotechnology, **2009**, Vol. 20, №29, P.5201.
- [6] Shiratori Y., Hiraoka H., Takeuchi Y., Itoh S., M. Yamamoto, A One-step formation of aligned carbon nanotube field emitter sat 400°C//Ap. Phys. Lett., **2003**, Vol. 82, P.2485.
- [7] Gohier H.A., Minea T.M., Djouadi A.M., Granier A., Dubosc M., Limits of the PECVD process for single wall carbon nanotubes growth//Chem. Phys. Lett. **2006**, Vol. 42, №3, P.242-245.
- [8] Zhong G., Iwasaki T., Honda K., Furukawa Y., Ohdomari I., Kawarada H., Low Temperature Synthesis of Extremely Dense and Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes// Jpn. J. Appl. Phys. **2005**, Vol. 44, №4A, P.1558.
- [9] Maschmann H.M.R., Amama P.B., Goyal A., Iqbal Z., Gat R., Fisher T.S., Parametric Study of Synthesis Conditions in Plasma-Enhanced CVD of High-Quality Single-Walled Carbon Nanotubes// Carbon, **2006**, V. 44, №1, P.10-18.
- [10] Абдуллин Х.А., Габдуллин М.Т., Рамазанов Т.С., Батрышев Д.Г., Исмаилов Д.В., Щур Д.В., Получение углеродных нанотрубок в дуговом разряде в среде дионизированной воды без каталитическим методом // Вестник КазНУ, физическая, **2015**, Т.53, №2, С. 68-72
- [11] Thess et al., Lee R., Nikolaev P., Dai H., Petit P., Robert J., Xu C., Lee Y. H., Kim S. G., Rinzler A. G., Colbert D. T., Scuseria G. E., Tomanek D., Fischer J. E., Smalley R. E. Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes // Science, **1996**, V. 273, P. 483-487.
- [12] Abdullin Kh.A., Batryshev D.G., Chihray E.V., Gabdullin M.T., Ismailov D.V., Kim B.G., Togambaeva A.K., Obtaining multi walled and single-walled carbon nanotubes and nano composites // Canadian J. Phys. 2014, Vol. 92, № 7/8, P. 813-818.
- [13] Xiao L., Chen Zh, Feng Ch., Liu L., Bai Z.-Q, Wang Y., Qian L., Zhang Y., Li Q., Jiang K., Fan Sh., Stretchable, Transparent Carbon Nanotube Thin Film Loudspeakers// Nano Lett. **2008**, Vol. 8, №12, P. 4539-4545
- [14] Zheng Q., Jiang Q., Multiwalled Carbon Nanotubes as Gigahertz Oscillators // Phys. Rev. Lett. **2002**, Vol. 88 – 045503
- [15] Chen J., Chen S., Zhao X., Kuznetsova L.V., Wong S.S., Ojima I. Functionalized single-walled carbon nanotubes as rationally designed vehicles for tumor-targeted drug delivery // J. Am. Chem. Soc. **2008**. V. 49, no. 130. P. 16778-16785.
- [16] Devitt M.R. Tumor targeting with antibody-functionalized, radio labeled carbon nanotubes // The J. of nuclear medicine. 2007. V. 48, no. 7. P. 1180-1189.
- [17] Kateb B., Yamamoto V., Alizadeh D., Zhang L., Manohara H.M., Bronikowski M.J., Badie B. Multi-walled carbon nanotube (MWCNT) synthesis, preparation, labeling, and functionalization // Immunotherapy of Cancer, Methods in Molecular Biology. **2010**. No. 651. P. 307-317
- [18] Ye Y., Ahn C.C., Witham C., Fultz B., Liu J., Rinzler A.G., Colbert D., Smith K.A., Smalley R.E., Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes // Applied Physics Letters 1999, 74, (16), 2307-2309.
- [19] Xu W.C., Takahashi K., Matsuo Y., Hattori Y., Kumagai M., Ishiyama S., Kaneko K., Iijima S., Investigation of hydrogen storage capacity of various carbon materials.// International Journal of Hydrogen Energy, **2007**, 32, (13), 2504-2512.
- [20] Panella B., Hirscher M., Roth S., Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures // Carbon, 2005, Vol.43, №10, P. 2209-2214.

Д.Ф. Батрышев^{1,3}, Т.С. Рамазанов², М.К. Досболаев², М.Т. Габдуллин³, Е. Ерланұлы^{1,3}

¹Инженерлі бейіндегі зертхана, әл-Фараби атындағы ҚазҰУ;

²Эксперименттік және теориялық физика ғылыми-зерттеу институты, әл-Фараби атындағы ҚазҰУ;

³Ашық түрдегі Ұлттық нанотехнологиялық зертхана, әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, Қазақстан, 050040 Алматы, әл-Фараби, 71

ЖОҒАРЫ ЖИЛІКТІ СЫЙЫМДЫЛЫҚ РАЗРЯДЫНДА ГАЗДЫҚ ФАЗАДАН ПЛАЗМОХИМИЯЛЫҚ ӘДІСІМЕН КӨМІРТЕК НАНОТҮТІКШЕЛЕРІН СИНТЕЗДЕУ

Аннотация. Бұл жұмыс жоғары жиілікті сыйымдылықты разрядта газдық фазадан плазмохимиялық әдісімен көміртегі нанотүтікшелерін синтездеу тақырыбына арналған. Эксперимент нәтижесінде екі үлгі алынды – беттік қабатында қандай да бір ашық қондырмасы бар кремнийлік төсем және қыздыру элементінің ішіндегі күйе. Аталған үлгілер Рамандық Ntegra SPECTRA спектроскопиясымен және Quanta 3D 200i (SEM, FEI company, USA) электроды сканерлеуші микроскопия көмегімен зерттелді. Анализі нәтижелері кремнийлі төсемнің беттік қабатында көміртегі нанобөлшектердің қондырылғанын, ал күйенің ЭСМ және РС анализі көміртегі талшықтардың және нанотүтікшелердің бар екендігін дәлелдейді. Кварцтық түтікшенің ішінде КНТ және басқа да көміртегі нанокұрылымдардың пайда болуы қыздырғыш нихром (Ni+Cr) материалынан болғанымен түсіндіріледі. Қыздырғыштың температурасын жоғарылатқанда материалдан КНТ өсуінің катализаторы болатын никельдің шағын бөлігі айырылды.

Түйін сөздер: көміртегі нанотүтікшелер, плазмохимиялық қондыру, плазма.

Сведения об авторах:

Батрышев Д.Г. – ст. преподаватель, КазНУ им. аль-Фараби, Аль-Фараби 71а, физ-тех, 123 каб., batryshev@physics.kz;
Рамазанов Т.С. – Профессор, КазНУ им. аль-Фараби, Аль-Фараби 71а, физ-тех, 332 каб., ramazan@physics.kz;
Досболаев М.К. – Ассоциированный профессор, КазНУ им. аль-Фараби, Алматинская обл., поселок Кокозек, ул. Жибек-жолы, д.29а Аль-Фараби 71а, физ-тех, 125 каб., merlan@physics.kz;
Габдуллин М.Т. – Ст. преподаватель, КазНУ им. аль-Фараби, Аль-Фараби 71а, физ-тех, 427 каб., gabdullin@physics.kz;
Ерланұлы Е. – Инженер, КазНУ им. аль-Фараби, Аль-Фараби 71а, физ-тех, 120 каб., yerlanuly@physics.kz