

УДК 541.16

## СИНТЕЗ ВПОРЯДКОВАНИХ НАНОРОЗМІРНИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

П. В. Турбін<sup>1,2</sup>, О. Ю. Кропотів<sup>1</sup>, В. Г. Удовицький<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна,  
майдан Свободи, 4, 61022, Харків, Україна*

<sup>2</sup>*Науковий фізико-технологічний центр МОН та НАН України,  
майдан Свободи, 6, 61022, а/я 4499, Харків, Україна*

**E-mail:** udovvg@meta.ua

Надійшла до редакції 21.08.2018

Вакуумно-дуговим методом здійснено синтез вуглецевих нанотрубок (ВНТ) на металевій пластині з паралельною та перпендикулярною спрямованістю. Визначено деякі переваги вирощування ВНТ безпосередньо на поверхні об'ємних металів. Встановлено наявність хороших електричних контактів наноструктур з підкладкою. Визначено основні фізико-технологічні характеристики отриманих упорядкованих наноструктур. Наводяться технологічні умови і параметри, за яких можливо отримати «ліс» нанотрубок. Отримані впорядковані нанорозмірні структури з ВНТ можуть застосовуватися для виготовлення електронних пристроїв та розробки нових композиційних матеріалів з унікальними властивостями.

**Ключові слова:** адгезійна міцність, композитні матеріали, «ліс» вуглецевих нанотрубок, вуглецеві наноматеріали.

## SYNTHESIS OF ORDERED NANOSTRUCTURES BASED ON CARBON NANOTUBES

Petro Turbin<sup>1,2</sup>, Oleksandr Kropotov<sup>1</sup>, Viktor Udovitskiy<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody Sqr, 61022, Kharkiv, Ukraine*

<sup>2</sup>*Scientific Center of Physical Technologies of MES and NAS of Ukraine,  
6 Svobody Sqr, 61022, Box 4499, Kharkiv, Ukraine*

Aligned carbon nanotubes (CNTs) on a metal plate with parallel or perpendicular directivity was synthesized by vacuum-arc method. Some advantages growing of CNTs directly on the surface of bulk metals are defined. The presence of good electrical contacts of nanostructures with the substrate is established. The main physical and technological characteristics of the obtained ordered nanostructures are determined. Technological conditions and parameters under which it is possible to obtain a forest of nanotubes are reported. The obtained ordered nano-sized structures from CNTs can be used for the manufacture of electronic devices and the development of new composite materials with unique properties.

**Key words:** adhesive strength, composite materials, forest of carbon nanotubes, carbon nanomaterials.

## СИНТЕЗ УПОРЯДЧЕННИХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

П. В. Турбін<sup>1,2</sup>, А. Ю. Кропотів<sup>1</sup>, В. Г. Удовицький<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,  
пл. Свободы, 4, 61022, Харьков, Украина*

<sup>2</sup>*Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины,  
пл. Свободы, 6, 61022, а/я 4499, Харьков, Украина*

Вакуумно-дуговим методом осуществлен синтез углеродных нанотрубок (УНТ) на металлической пластине с параллельной и перпендикулярной направленностью. Определены некоторые преимущества выращивания УНТ непосредственно на поверхности объемных металлов. Установлено наличие хороших электрических контактов наноструктур с подложкой. Определены основные физико-технологические характеристики полученных упорядоченных наноструктур. Сообщается о технологических условиях и параметрах, при которых возможно получить «лес» нанотрубок. Полученные упорядоченные наноразмерные структуры из УНТ могут использовать-

@ П. В. Турбін, О. Ю. Кропотів, В. Г. Удовицький, 2018

ся для изготовления электронных устройств и разработки новых композиционных материалов с уникальными свойствами.

**Ключевые слова:** адгезионная прочность, композитные материалы, «лес» углеродных нанотрубок, углеродные наноматериалы.

#### ORCID IDs

**Petro Turbin:** <http://orcid.org/0000-0003-2213-3042>

**Oleksandr Kropotov:** <https://orcid.org/0000-0001-8497-7297>

**Viktor Udovitskiy:** <https://orcid.org/0000-0003-1437-5308>

## ВСТУП

Впорядковані масиви ВНТ широко застосовуються в різних областях науки і техніки, зокрема, матеріалознавстві при розробці нових матеріалів; в електроніці, енергетиці, медицині, біотехнологіях та ін. [1 – 3]. У багатьох випадках практичного застосування УНТ виникає необхідність забезпечити надійний електричний контакт зі спеціальним чином сформованою структурою з ВНТ. При розробці композитних матеріалів на основі впорядкованих структур з ВНТ важливим є забезпечення адгезійної міцності зв'язку нанотрубок з підкладкою. Впорядковані структури (часто називаються «лісом» нанотрубок [3]) зараз створюються шляхом вирощування нанотрубок декількома методами на спеціально підготовлених підкладках з попередньо нанесеними на їх поверхню частинками каталітичного металу (Fe, Ni, Co та ін.) в тому місці, де необхідно виростити нанотрубки. За такої технології забезпечення електричного контакту зі структурою з ВНТ вирішується окремо на наступних етапах технологічного процесу виготовлення функціонального пристрою на основі ВНТ. Тому актуальним в сенсі оптимізації процесу виготовлення електронних пристроїв на основі ВНТ, зокрема, автоелектронних емітерів і фотоелектричних перетворювачів енергії, є розробка методики синтезу нанотрубок безпосередньо на поверхні металевого зразка.

Унікальні електричні, механічні, оптичні та інші властивості вуглецевих наноструктур – вуглецевих нанотрубок, а також фулеренів, конусів, шаруватих цибулеподібних структур, зробили їх надзвичайно привабливими щодо різноманітних практичних застосувань, зокрема, при створенні нових приладів елементного базису мікро- та наноелектроніки. Це стимулює, в свою чергу, дослідження, спрямовані на створення відтворюваних технологій синтезу необхідних структур з напе-

ред заданими властивостями. При вакуумно-дуговому синтезі вуглецевих наноструктур ефективним методом, що впливає на процес зростання і властивості одержаних структур, є вакуумно-дуговий синтез у схрещених електричному і магнітному полях [4 – 6].

У цій роботі представлені результати фізико-технологічних досліджень вакуумно-дугового синтезу впорядкованих вуглецевих наноструктур на металеву пластину з нікелю, з використанням розробленої установки. В роботі отримано «ліс» з ВНТ, орієнтованих уздовж або перпендикулярно підкладці. Визначено фізико-технологічні характеристики отриманих структур. Вказані можливі застосування наноструктур у різних галузях техніки.

## 1. ОБЛАДНАННЯ І МАТЕРІАЛИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Впорядковані вуглецеві наноструктури формувалися за допомогою виготовленої на основі серійного вакуумного поста ВУП-5М експериментальної установки. Така установка забезпечує можливість проведення тривалих плазмово-дугових процесів. Розташування основних елементів підковпачного пристрою схематично зображено на рис. 1.

У процесі модернізації установки необхідно було забезпечити її надійну експлуатацію в умовах підвищеного виділення теплової енергії всередині камери. Для кращого відведення тепла від стінок вакуумної камери на її поверхні з зовні був напаяний охолоджувач з мідної трубки, по якій циркулювала вода. Штатні вікна в камері були замінені на вікна з кварцового скла з фторопластовими ущільнювачами.

Для утворення плазми застосовувався аргон високої чистоти марки 4.8. Його тиск становив  $P_{Ar} = 0,3 - 0,7$  Па.

Як аноди і катоди використовувалися стрижні діаметром 6 мм і 8 мм з графіту над-

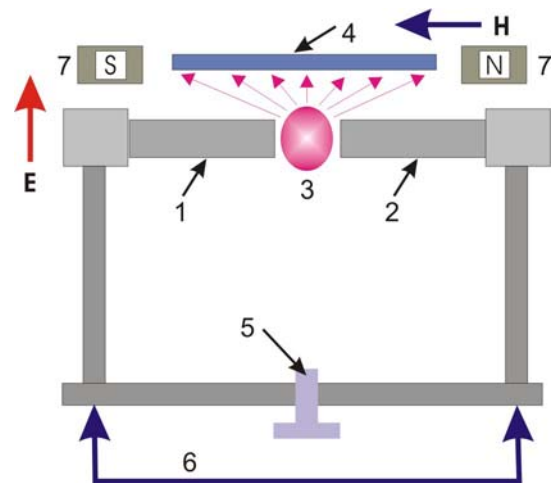
високої чистоти марки ГСМ-1. Відстань між анодом і катодом після загоряння дугового розряду підтримувалася за допомогою спеціально сконструйованого механізму електроприводу в діапазоні 1 – 3 мм. У деяких попередніх дослідженнях відстань анод-катод оцінювалася непрямими методами, наприклад, за падінням напруги на проміжку. Але непрямі методи при вимірюванні відстані анод-катод можуть давати значну похибку. У даній роботі поряд з використанням непрямих методів, застосовувалися також ряд прямих вимірювань вказаної відстані при горінні дуги в різних режимах. Вимірювання здійснювалися за допомогою спеціально сконструйованої камери-обскури, пристосованої до вікна вакуумної камери. За допомогою камери зображення анода, катода і проміжку між ними проектувалося в затемненій кімнаті на екран. По зображенню, знаючи діаметр електродів, можна досить точно обчислити відстань між анодом і катодом у процесі горіння дугового розряду. Зазначена методика дозволяє досить точно визначити відстань анод-катод, тоді як прямі спостереження і вимірювання відстані анод-катод істотно утруднені великою яскравістю дугового розряду.

Струм дугового розряду після його трансформації у відносно стаціонарний режим регулювався напругою джерела живлення (20 – 30 В) і підтримувався на рівні 50 – 80 А. Конфігурація розташування електродів – горизонтальна (рис. 1).

Вуглецеві впорядковані наноструктури формувалися вакуумно-дуговим методом на нікелеві пластини розміром 20 × 20 мм і товщиною 2 мм. Застосовувався нікель марки Н-1. Перед формуванням вуглецевих структур, поверхня пластин спеціально шліфувалася, полірувалася, а потім відмивалася в хімічних розчинниках і дистильованій воді. Нікель є катализатором формування вуглецевих нанотрубок. Ця обставина дозволяє формувати щільні впорядковані структури з ВНТ (часто називається «ліс» нанотрубок). У дослідженнях інших авторів вказується, що довжина таких ВНТ («висота лісу») може досягати декількох міліметрів [3].

Принцип роботи експериментальної установки наступний. Дуга на постійному струмі

запалюється і підтримується потрібний час між двома горизонтально розташованими графітовими електродами. Вуглецева пара, що утворюється при горінні дуги, поширюючись навколо дуги, конденсується на поверхні металевого ковпака і всіх елементах підковпачного пристрою, в т. ч. і на нікелевій пластині 4, розташованій паралельно площині, в якій лежать графітові електроди.



**Рис. 1.** Схема розташування основних елементів підковпачного пристрою в установці для синтезу впорядкованих вуглецевих наноструктур вакуумно-дуговим методом: 1 – катод, 2 – анод, 3 – плазма дуги, 4 – пластина на якій формуються наноструктури, 5 – до вакуумного насоса і джерела аргону, 6 – до джерела напруги, 7 – магнітна система

В установці можуть також застосовуватися схрещені постійне електричне та постійне магнітне поля. Електричне поле спрямоване вертикально. Воно докладене між пластиною-підкладкою 4 і корпусом камери. Магнітне поле спрямоване горизонтально, між двома магнітами 7, які розташовані зліва і праворуч нікелевої пластини 4.

## 2. АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Проведені експериментальні дослідження підтвердили, що розроблена експериментальна установка і вакуумно-дугова методика дозволяють синтезувати з вуглецевої плазми впорядковані структури з ВНТ безпосередньо на поверхні металевих пластин, зокрема з нікелю. При цьому, варіюючи спрямованість електричного і магнітного полів, можли-

во отримувати трубки, по-різному орієнтовані відносно поверхні пластини.

Знімки синтезованих структур з нанотрубок, отримані методом скануючої електронної мікроскопії, наведені на рис. 2 і рис. 3.

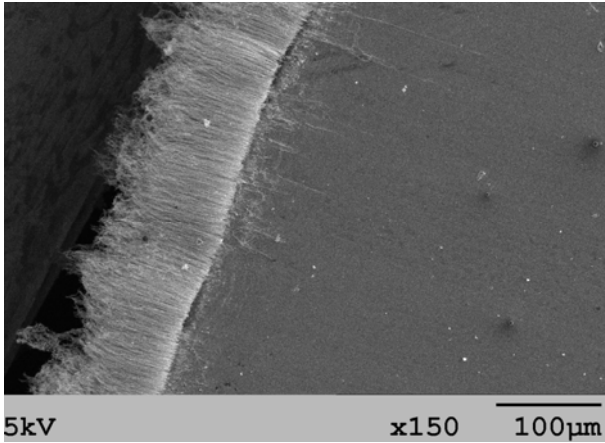


Рис. 2. ВНТ, орієнтовані по нормалі до поверхні нікелевої пластини

Висота упорядкованих структур з ВНТ в даних експериментальних дослідженнях становила 50 – 150 мкм. Діаметр синтезованих нанотрубок варіював від 5 нм до 20 нм. Таким чином, поверхнева щільність нанотрубок, перпендикулярних пластині з нікелю, становила приблизно 2500 – 40000 на мкм<sup>2</sup> в залежності від технологічних параметрів формування. Відстань між ВНТ становила 1 – 3 нм. Адгезійна міцність структур на основі ВНТ становить 1 – 1,5 ГПа.

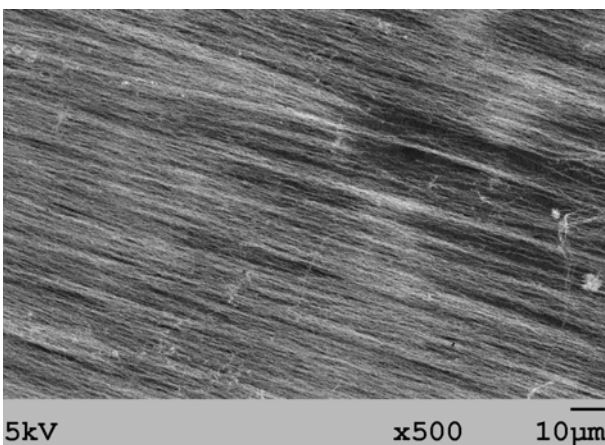


Рис. 3. ВНТ, які стеляться поверхнею нікелевої пластини

Орієнтація магнітного поля перпендикулярно пластині-підкладинці визначає зростання вуглецевих нанотрубок перпендикуля-

рно підкладинці (рис. 2). Розташування поверхні підкладинки паралельно силовим лініям магнітного поля визначає формування структур із ВНТ, що стеляться поверхнею підкладинки (рис. 3).

Орієнтуючи підкладинку в зоні плазмового розряду можна отримати нахилені структури нанотрубок під певним кутом.

Швидкість зростання впорядкованих наноструктур з ВНТ із застосуванням в експериментах вакуумно-дугового методу спостерігалася в межах 50 – 150 мкм/хв.

Сформовані впорядковані структури з ВНТ можуть становити основу для формування захисних покриттів, що наносяться на робочу поверхню різального інструменту. Матриця з упорядкованих структур на основі ВНТ з певною поверхневою щільністю і нанесеними шарами нітридів металів перехідної групи можуть сформувати композитний матеріал з високою термічною стабільністю і необхідними фрикційними властивостями. Можлива також комбінація «лісу» або «трави» з ВНТ з покриттями на основі кубічного нітриду бору cBN [7].

В роботі [3] розглянуті питання селективного зростання наноструктур на основі ВНТ і інтеграції пристроїв із застосуванням упорядкованих структур з ВНТ. Авторами пропонуються можливості контролю селективного зростання, довжини і діаметру ВНТ. Вертикально вирівняні масиви ВНТ синтезовані для розробки польового транзистора.

Омічний контакт по поверхні розділу ВНТ/метал утворюється в результаті швидкого термічного відпалювання. Контроль діаметра, синтез Y-подібних ВНТ і модифікація поверхні ВНТ відкривають можливість для різних енергетичних застосувань таких структур. Представлені також концепції транзистора надвисокої щільності на основі масиву вертикальних ВНТ та енергетично незалежної пам'яті на основі структури верхнього затвору з пасткою заряду зі структурою оксид-нітрид-оксид.

У роботі передбачається, що осаджена плівка, яка наділена функцією пам'яті, може застосовуватися для зберігання квантових точок через локалізовані електричні поля, які створюються нанорозмірним каналом елект-

ронів, який, в свою чергу, утворюється вуглецевими нанотрубками.

Таким чином, отримані в роботі впорядковані структури на основі ВНТ методом вакуумно-дугового синтезу перспективні для розробки нових композиційних матеріалів і для створення елементної бази наноелектроніки.

## ВИСНОВКИ

Авторами розроблена оригінальна установка і методика синтезу впорядкованих вуглецевих наноструктур у схрещених електричному і магнітному полях на основі вакуумного поста ВУП-5М.

Встановлено, що на основі зазначених структур можлива розробка нових композиційних матеріалів і елементів наноелектроніки.

Визначені можливості керування синтезом упорядкованих наноструктур у схрещених електричному і магнітному полях.

Визначено структурні та фізико-технологічні характеристики упорядкованих масивів з ВНТ: поверхнева щільність, висота (довжина), адгезійна міцність.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Ren Z., Lan Y., Wang Y. Aligned Carbon Nanotubes, Physics, Concepts, Fabrications and Devices. – 2013, 309 p.
2. Choi W. B., Bae E., Kang D., Chae S., Cheong B., Ko J., Lee E., Park W. Aligned carbon nanotubes for nanoelectronics // Nanotechnology. – 2004. – Vol. 15. – P. S512 – S516.
3. Раков Э. Г. Материалы из углеродных нанотрубок // Успехи химии. – 2013. – Т. 82, № 6. – С. 538-566.
4. Удовицкий В. Г., Кропотов А. Ю. Дуговой синтез углеродных наноструктур в электрическом и магнитном полях. Збірник наукових праць Міжнародної наукової конференції «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур» (FMMN'2008), 8-10 жовтня 2008. – Т. 1. – С. 111.
5. Удовицкий В. Г., Кропотов О. Ю., Слипенко М. И., Турбин П. В., Чичков Б. М. Особенности роста и будовы катодного депозита, отриманого при плазмово-дуговому синтезі вуглецевих нанотрубок // Радиоэлектроника и информатика. – 2018. – № 4(83). – С. 4-19.

6. Удовицкий В. Г., Слипенко Н. И., Кропотов А. Ю., Чичков Б. Н. Физические, химические и плазмо-химические методы функционализации и диспергирования углеродных нанотрубок для их применения в электронике // Журнал физики и инженерии поверхности. – 2017. – Т. 2, № 2-3. – С. 143-163.
7. Турбин П. В., Кропотов О. Ю., Удовицкий В. Г., Самсоник О. Л., Сребнюк П. А., Горюх Д. В. Эффективность защитных покрытий на основе систем cBN, Ti-B-C та AlN-(Ti-Cr(Si))B<sub>2</sub> для режущего инструмента // Журнал физики та інженерії поверхні. – 2017. – Т. 2, № 4. – С. 231-253.

## REFERENCES

1. Ren Z., Lan Y., Wang Y. Aligned Carbon Nanotubes, Physics, Concepts, Fabrications and Devices. – 2013, 309 p.
2. Choi W. B., Bae E., Kang D., Chae S., Cheong B., Ko J., Lee E., Park W. Aligned carbon nanotubes for nanoelectronics // Nanotechnology. – 2004. – Vol. 15. – P. S512 – S516.
3. Rakov E. G. Materialy iz uglerodnyh nanotrubok // Uspehi himii. – 2013. – Vol. 82, No. 6. – P. 538-566.
4. Udovitsky V. G., Kropotov A. Yu. Dugovoy sintez uglerodnyh nanostruktur v elektricheskom i magnitnom polyah. Zbirnyk naukovykh prats Mizhnarodnoi naukovoї konferentsii «Fizyko-himichni osnovy formuvannya i modyfikatsii mikro- ta nanostruktur» (FMMN'2008), 8-10 zhovtnya 2008. – Vol. 1. – P. 111.
5. Udovitskiy V. G., Kropotov O. Yu., Slipchenko M. I., Turbin P. V., Chichkov B. M. Osoblyvosti rostu i budovy katodnogo depozytu, otrymanogo pry plazmovo-dugovomu syntezi vugletsevyh nanotrubok // Radioelektronika i informatyka. – 2018. – No. 4(83). – P. 4-19.
6. Udovitsky V. G., Slipchenko N. I., Kropotov A. Yu., Chichkov B. N. Fizicheskie, himicheskie i plazmo-himicheskie metody funktsionalizatsii i dispergirovaniya uglerodnyh nanotrubok dlya ih primeneniya v elektronike // Zhurnal fiziki i inzhenerii poverhnosti. – 2017. – Vol. 2, Mo. 2-3. – P. 143-163.
7. Turbin P. V., Kropotov O. Yu., Udovitsky V. G., Samsonik O. L., Srebniuk P. A., Goroh D. V. Efektyvnist zahysnyh pokryttiv na osnovi system cBN, Ti-B-C ta AlN-(Ti-Cr(Si))B<sub>2</sub> dlya rizalnogo instrumentu // Zhurnal fizyky ta inzhenerii poverhni. – 2017. – Vol. 2, No. 4. – P. 231-253.