

ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ім. Г.В. КУРДЮМОВА НАЦІОНАЛЬНОЇ
АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ім. І.М. ФРАНЦЕВИЧА
НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ХОМІНИЧ АНАСТАСІЯ ІВАНІВНА

УДК 541.16; 539.216.1

ДИСЕРТАЦІЯ
ПЛАЗМОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ТА БУДОВА ШАРІВ ВУГЛЕЦЕВИХ
НАНОТРУБОК, ПРИЗНАЧЕНИХ ДЛЯ СТВОРЕННЯ
КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОКРИТТІВ

Спеціальність 05.02.01 – матеріалознавство

Технічні науки (13 Механічна інженерія)

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 Хомінич А.І.
(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник: Панарін Валентин Євгенович, д.т.н., с.н.с.

Київ – 2018

АНОТАЦІЯ

Хомінич А.І. Плазмохімічний синтез та будова шарів вуглецевих нанотрубок, призначених для створення композиційних покриттів. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство (132 Матеріалознавство). Підготовка праці відбувалась в Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова Національної академії наук України, Київ. Подається на захист в Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України, 2018.

Дисертацію присвячено експериментальному вивченню процесів синтезу вуглецевих нанотрубок методами хімічного осадження з парової фази (CVD) та плазмостимульованого CVD як базової операції для розробки нових методів створення покриття з композиційних матеріалів на основі вуглецевих нанотрубок та дослідженню умов формування таких покриттів на їх окремих етапах. Актуальність цього напрямку досліджень обґрунтована перспективністю використання вуглецевих нанотрубок в якості зміцнюючої компоненти композиційних матеріалів, особливо металевих. Існує ряд невирішених задач, які перешкоджають створенню таких композитів, серед них проблема спрямованого синтезу вуглецевих нанотрубок (ВНТ) із заданою структурою та морфологією на заданих підкладках, агломерація ВНТ при введенні їх до складу порошків металів, проблема отримання зміцнюючи покриттів на поверхнях конструкційних матеріалів і деталей механізмів. Представлена дисертаційна робота являє собою один з етапів заповнення прогалини знань в цій області.

Запропоновано нову феноменологічну модель динаміки протікання фізико-хімічних процесів дугового розряду високих тисків ($2\cdot 5\cdot 10^4$ Па) з випаровуваним анодом на дрейфуючих в розрядному проміжку випаровуваних з аноду наночастках з атомів вуглецю. Показано, що визначальну роль в

еволюції складних вуглець-металевих наночасток відіграє іонна компонента робочої суміші парів вуглецю, металів, газів.

Керуючись сформульованими уявленнями щодо ролі іонної компоненти в процесах зародження та росту ВНТ, з метою синтезу вуглецевих наноструктур було обрано вакуумний дуговий розряд, де іонна компонента матеріалу графітового катоду біля площини катоду складає біля 90% всього потоку. Усі експерименти були виконані на модернізованій промисловій установці іонно-плазмового наплення ННВ-6,6 типу «Булат». В роботі приймалося до уваги, що подальша розробка технології отримання ВНТ повинна відповідати умовам промислового виробництва, тобто базуватися на існуючих промислових установках з певною необхідною модернізацією.

З метою вилучення небажаної крапельної фази з плазмового потоку вакуумно-дугового розряду було сконструйовано, виготовлено та апробовано блок магнітної сепарації плазми. Експерименти показали, що вплив плазмової компоненти на процеси зародження та росту вуглецевих наноструктур на підкладках різного складу дуже сильний. Навіть при мінімальних значеннях енергії та густини іонів з цього джерела їх вплив проявляється в утворенні великої кількості аморфного та алмазоподібного покриття на підкладці, але ВНТ на них практично не синтезуються. Тому було прийняте рішення по вирощуванню ВНТ на підкладках з реалізацією процесу PECVD-синтезу із застосуванням окремого регульованого джерела плазми на базі розряду з емітуючим катодом.

Для реалізації процесу вирощування ВНТ на промисловій установці ННВ-6,6 типу «Булат» було виконано ряд конструктивних змін. Для цього було спроектовано, виготовлено та встановлено на установці ННВ-6,6 додаткове обладнання, яке дозволяло здійснити наступні технологічні операції, не передбачені заводською технологією:

- нагрів підкладок резистивним нагрівачем з метою їх термічного очищення, іонне бомбардування підкладок компонентою плазми аргону (за

допомогою підпалювання в вакуумному об'ємі окремого газового розряду, типу Пеннінга), або іонами плазми матеріалу катоду за допомогою штатного плазмово-дугового пристрою (ПДП);

- напилення, в разі необхідності, захисного підшару на підкладки, іонно-плазмове напилення тонкої плівки металу-каталізатору на підкладки з наступним високотемпературним відпалом для її коалесценції з метою формування каталітичних центрів дисоціації вуглецевмісного газу і, як останній етап, синтез ВНТ на сформованих каталітичних центрах.

Зменшення інтенсивності потоку та енергії іонів, а також розділення впливу на формування ВНТ параметрів плазми від інших фізичних процесів на поверхні підкладки було досягнуто спроектованим та виготовленим джерелом іонів вуглецю на основі розрядної комірки типу Пеннінга.

З метою регулювання густини плазмового потоку від 10^{16} до 10^{13} м^{-3} комірка Пеннінга була доповнена розрахованою і сконструйованою системою електростатичного керування плазмовим потоком з комірки.

Для регулювання температури підкладок була виготовлена конструкція столика з резистивним нагрівачем, яка дозволяє нагрівати підкладки в межах температур від 20 до 1200°C, а також регулювати енергію іонів на підкладці шляхом подачі потенціалу зміщення на столик.

Для визначення морфології, топографії та елементного складу об'єктів дослідження використано методи: растрової електронної мікроскопії, атомно-силової мікроскопії, рентгеноспектрального мікроаналізу та спектроскопії комбінаційного розсіювання лазерного випромінювання. Для визначення ваги плівок використовувався метод гравіметрії.

Було проведено ряд експериментів з: 1) нанесення різної кількості металу-каталізатору (Fe чи Ni) на підкладки з різних матеріалів з метою визначення придатних для росту ВНТ товщин плівки каталізатору; 2) визначення параметрів високотемпературного відпалу тонких плівок металу-каталізатору (Fe, Ni), напилених на підкладки різного складу, в тому числі

напівпровідникові (Si, TiN) та ізоляційні (SiO_2 , Al_2O_3), з метою її коагуляції та формування каталітичних центрів; експериментальний підбір придатних параметрів вирощування ВНТ на каталітичних центрах обраних підкладок; створення дифузійних бар'єрів (TiH, TiN) на поверхні металевих підкладок; 3) розробці високопродуктивного джерела вуглецю для формування ВНТ; 4) вивчення впливу параметрів вуглецевої плазмової компоненти робочого газу на ріст ВНТ.

Експериментально було визначено придатні параметри синтезу ВНТ в вакуумі на промисловій установці ННВ-6,6 типу «Булат» методами CVD та PECVD: товщина плівки каталізатора, при якій відбувається ефективний синтез ВНТ, становить $\sim 10\text{-}15\text{ нм}$, при цьому розміри каталітичних центрів, придатних для росту ВНТ, знаходяться в межах $5\text{-}50\text{ нм}$. Встановлено, що збільшення температури підкладок в різних експериментах від 500°C до 800°C приводить до більш ефективного синтезу ВНТ.

Розроблено фізико-технологічні основи додавання регульованої по густині та енергії плазмової компоненти робочого газу в зону синтезу ВНТ для отримання вуглецевих нанотрубок. Показано, що збільшення густини плазмового потоку в зоні CVD-синтезу з 10^{13} до 10^{16} м^{-3} з подачею на нагрівальний столик потенціалу зміщення дозволяє зменшити температуру синтезу на $\sim 150^\circ\text{C}$ і збільшити швидкість зростання ВНТ в $\sim 8\text{-}10$ разів. Висота шару ВНТ при цьому збільшується з $\sim 2\text{ мкм}$ до $\sim 11\text{ мкм}$.

Встановлено, що додавання кисню в зону синтезу дозволяє варіювати товщину аморфного шару за рахунок утворення газоподібного окису вуглецю та його відкачування вакуумними насосами. Показано, що додавання плазмової компоненти в зону синтезу дає змогу функціоналізувати поверхню ВНТ, зробити її розвиненою, керувати товщиною і будовою отримуваних структур, а також щільністю та висотою шару покриття з ВНТ. Плазмова стимуляція процесу дозволяє ефективно впливати на процеси синтезу ВНТ, зокрема, прискорити зростання нанотрубок, підвищити ККД використання

вуглецевмісного газу та, що є надзвичайно важливим, суттєво знизити температуру синтезу.

З метою реалізації синтезу ВНТ безпосередньо на підкладках з титанових сплавів марок VT1-0 та VT6 висунуто та реалізовано ідею формування дифузійного бар'єру на їх поверхнях у вигляді гідридних сполук, які є фазами втілення і можуть ефективно затримувати дифузію атомів метала-катализатора вглиб матеріалу підкладки. Вперше встановлено пасивуючу роль водню на підкладках з титанових сплавів на процеси синтезу вуглецевих нанотрубок. За результатами даних гравіметрії та проведених розрахунків було встановлено залежність глибини проникнення водню від параметрів наводнювання – тиску газу, температури підкладки, часу наводнення. Показано, що збільшення глибини наводненого шару поверхні сплаву VT1-0 з ~ 100 нм до ~ 200 нм дозволяє збільшити кількість ВНТ на одиницю площі в ~ 25 разів. Показано, що для ефективної деактивації поверхні сплаву VT1-0 щодо його взаємодії з каталітичними матеріалами, необхідна глибина наводнення його приповерхневого шару складає ~ 200 нм.

Встановлено фізико-технічні умови рівномірного осадження атомів металу при утворенні композиційних покриттів на вуглецевих нанотрубках. Розроблено та виготовлено пристрій для випаровування міді. Показано рівномірність покриття міддю поверхонь ВНТ. За допомогою порівняльного кількісного аналізу РЕМ-зображення вихідного стану з напиленням встановлено товщину нанесеного шару покриття (~ 100 нм).

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Запропоновано нову феноменологічну модель фізичних процесів по зародженню і зростанню вуглецевих нанотрубок в дугових розрядах високого тиску ($2-5 \cdot 10^4$ Па) з випаровуванням анодом. Ґрунтуючись на даних експериментів і розрахунків авторів численних робіт по цьому способу синтезу, показано, що визначальну роль в формуванні нанотрубок відіграє вуглецева наночастка, генерована анодом, допованим металом-катализатором,

на яку в процесі дрейфу через розрядний проміжок осаджуються плазмові і нейтральні компоненти суміші продуктів випаровування аноду, а саме: іонізовані, збуджені, нейтральні компоненти вуглецю та металу-катализатору, також відзначено важливу роль молекул буферного газу в охолодженні цієї первинної двохкомпонентної наночастки.

2. Розроблено фізико-технологічні основи додавання регульованої по густині та енергії плазмової компоненти робочого газу в зону синтезу ВНТ (концентрація електронної компоненти 10^{13} - 10^{16} м⁻³ і енергія іонів 0,5-10 eV), для отримання вуглецевих нанотрубок. Показано, що в діапазоні проведених досліджень збільшення густини плазми в зоні CVD-синтезу з 10^{13} до 10^{16} м⁻³ дозволяє зменшити температуру синтезу на $\sim 150^\circ\text{C}$ і збільшити швидкість зростання ВНТ у ~ 8 -10 разів. Висота шару ВНТ при цьому збільшується з ~ 2 мкм до ~ 11 мкм.

3. Вперше встановлено пасивуючу роль водню на підкладках з титанових сплавів на проведення на них процесів синтезу вуглецевих нанотрубок. Показано, що збільшення глибини наводненого шару поверхні сплаву ВТ1-0 з ~ 100 нм до ~ 200 нм дозволяє збільшити кількість ВНТ на одиницю площі в ~ 25 разів.

4. Вперше визначено фізико-технологічні умови рівномірного осадження атомів міді при утворенні композиційних покриттів на вуглецевих нанотрубках: показано, що температура, яку набуває підкладка під час осадження потоку міді, достатня для вільної дифузії і рівномірного розподілу атомів міді по підкладці та по поверхні ВНТ. Довжина вільної дифузії атомів міді, які осаджуються з парової фази на поверхню ВНТ, перевищує довжину кола перерізу кожної трубки, завдяки чому покриття трубок міддю є рівномірним по довжині та їх діаметру.

Практичне значення одержаних результатів.

1. Для промислової установки ННВ-6,6 типу «Булат» розроблено додаткові модулі, які дозволяють створювати композиційні покриття з вуглецевими

нанотрубками в єдиному технологічному циклі шляхом: попереднього очищення поверхні підкладок в розряді Пеннінга; пасивації поверхні неметалевих підкладок (кремнію) нітридом титану; нанесення на підкладку плівки металу-каталізатору (Fe чи Ni); відпалу плівки металу-каталізатору з метою її коагуляції та формування каталітичних центрів; PECVD-синтезу вуглецевих наноструктур на сформованих каталітичних центрах; нанесення на поверхню ВНТ та підкладки бар'єрного шару міді шляхом випаровування з алундового тигля (Патент України на винахід №103869, Бюлетень №22, 25.11.2013р., Акт застосування результатів досліджень від 13.02.2018р.).

2. Для кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника” розроблено технічні рекомендації щодо синтезу ВНТ заданої морфології і розподілу по поверхні на титанових сплавах VT1-0. За результатами випробувань оцінено здатність до накопичення електричного заряду та виміряно його величину для різних структурних станів зразків з ВНТ. Було встановлено, що ємність зразків складала 45-50 Ф/г, що вище на 12-15% за середні показники для електродів, виготовлених на основі карбонізованих вуглецевих матеріалів. (Акт застосування результатів досліджень від 29.01.18 р., Патент України на винахід №115944, Бюлетень №1, 10.01.2018, Акт застосування результатів досліджень від 13.02.18 р.). Це відкриває перспективи використання таких ВНТ-структур, як надзвичайно ефективних накопичувачів заряду для акумуляторів високої ємності і суперконденсаторів.

3. Отримані здобувачем науково-практичні результати використовуються в процесі підготовки фахівців у галузі знань 13 «Механічна інженерія» спеціальності 131 «Прикладна механіка» спеціалізації «Тертя та зношування в машинах» на кафедрі машинознавства Національного авіаційного університету при виконанні лабораторних робіт з курсу «Теорія будови рідкого, аморфного та кристалічного стану речовини» (Акт використання в учбовому процесі від 28.02.2018р.).

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, CVD-синтез, плазмове стимулювання, нанорозмірні каталітичні центри, композиційні покриття, дифузійний бар'єр.

SUMMARY

Khominich A.I. Plasmochemical synthesis and structure of carbon nanotubes layers intended for the creation of composite coatings. – Qualifying scientific work with the rights of manuscript.

Thesis for qualification for PhD in Engineering science in 05.02.01– Materials Science (132 Materials Science). Work was performed in G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine. Submitted for defense at I.M. Frantsevich Institute of Problems of Materials Science of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2018.

The dissertation is devoted to the experimental study of the processes of carbon nanotube synthesis by chemical vapor deposition (CVD) and plasma-enhanced CVD as the basic operation for the development of new methods for the coating of composite materials based on carbon nanotubes and the study of the conditions for the formation of such coatings at their individual stages. The urgency of this research direction is grounded on the prospect of carbon nanotubes using as a strengthening component of composite materials, especially for metallic ones. There are a number of unresolved problems, which impede the creation of such composites. Among them the problem of directed carbon nanotubes (CNTs) synthesis with a given structure and morphology on given substrates, CNTs agglomeration when they are introduced into metal powders, the problem of reinforcing coatings obtaining on surfaces of structural materials and mechanisms parts. The presented dissertation paper represents one of the stages of filling the knowledge gaps in this field.

The new model of physical and chemical dynamics of high-pressure arc discharge ($2\cdot 5\cdot 10^4$ Pa) processes on drifting in a discharge gap evaporated from the anode carbon atoms nanoparticles is proposed. It is shown that the fundamental role

in the CNTs origination and growth play the ionic component of the working mixture of carbon monoxide, metals, gases.

Guided by the formulated idea about the ionic component role in the processes of the CNTs origin and growth, a vacuum arc discharge was chosen for the synthesis of carbon nanostructures, where the ionic component of the cathode material near the cathode plane is about 90% of the total flow. All experiments were carried out using the modernized industrial ion-plasma spraying plant NNV-6,6 "Bulat"-type. In the work it was taken into account that further development of the CNTs obtaining technology should match industrial production conditions, i.e. should to be based on existing industrial plants with some necessary modernization.

In order to remove the unwanted droplet phase and plasma flow separation, a block of electromagnetic separation of plasma was constructed, fabricated and tested. Experiments have shown that plasma component influence on carbon nanostructures nucleation and growth processes on substrates of various composition is very strong. Even with the minimum energy and ion density values from this source, their effect is manifested in the formation of a large number of amorphous and diamond-like coatings on the substrate, but CNTs are practically not synthesized on them. Consequently, a decision was made to grow CNTs on the substrates with the implementation of the CVD-synthesis using a separate regulated plasma source on the basis of discharge with the emitting cathode.

A number of structural changes were made to implement the CNTs-synthesis process at the industrial plant NNV-6,6 "Bulat"-type. For this purpose, additional equipment was designed, manufactured and installed at the plant, which allowed the following technological operations not provided by the factory technology:

- substrates heating with a resistive heater for the purpose of their thermal purification; ionic bombardment of the substrates with the plasma argon component (by burning in a vacuum volume of a separate gas discharge, such as Penning), or with plasma ions of the cathode material using a standard plasma arc device (PAD);

- spraying, if necessary, the protective sublayer on the substrate, ion-plasma sputtering of a thin metal-catalyst film onto the substrate with the subsequent high-temperature annealing for its coalescence in order to form the catalytic dissociation centers of carbon-dioxide gas and, as a final step, the synthesis of CNTs on the formed catalytic centers.

The ion flux and energy intensity reduction, as well as the influence of the plasma parameters separation on the CNTs formation from other physical processes on the substrate surface was achieved by the design and manufacture of a carbon-based ion source based on a Penning type cell.

In order to control the intensity of the plasma flows from the densities 10^{10} to 10^7 cm^{-3} , the Penning cell was supplemented by a calculated and constructed system of electrostatic control of the plasma flow from the cell.

To adjust the temperature of the substrates, the table design with a resistive heater was made, which allows the substrates heating in the temperature range from 20 to 1200°C , as well as regulation of the ions energy on the substrate by supplying the bias potential to the table.

Methods for determining morphology, topography and elemental composition of the objects of the study were: scanning electron microscopy, atomic force microscopy, X-ray microanalysis and Raman spectroscopy. The gravimetric method was used to determine the film weight.

A number of experiments were carried out on: 1) deposition of different amounts of metal-catalyst (Fe or Ni) on different materials substrates in order to determine the catalyst films thickness optimum for the nanostructures growth; 2) determination of high-temperature thin films annealing parameters of metal-catalyst (Fe, Ni) deposited on various composition substrates, including semiconductor (Si, TiN) and insulating (SiO_2 , Al_2O_3 , quartz), in order to coagulate it and form catalytic centers; experimental selection of optimal parameters of CNTs synthesis on the catalytic centers of selected substrates; creation of diffusion barriers (TiH, TiN) on the surface of metal substrates; 3) development of a high-yield carbon source for the

formation of CNTs; 4) studying of the carbon plasma component parameters influence on the CNTs growth.

The optimal parameters of the CNTs synthesis in vacuum were determined experimentally by the CVD and PECVD methods: the thickness of the catalyst film, in which the effective synthesis of CNTs occurs, is ~10-15 nm, while the optimal size of the catalytic centers suitable for the CNTs growth is within the range of 5-50 nm. It is established that the increase in the temperature of substrates in various experiments from 500°C to 800°C leads to a more effective synthesis of CNTs.

The physico-technological bases of adding of regulated by density and energy working gas plasma component into the CNTs synthesis zone for the production of carbon nanotubes have been developed. It is shown that an increase in the plasma flow intensity in the zone of CVD synthesis from 10^7 to 10^{10} cm⁻³ can reduce the synthesis temperature by ~150°C and increase the growth rate of CNTs by 8-10 times. The height of the CNTs layer increases from ~2 μm to ~11 μm.

It was established that the addition of oxygen to the synthesis zone allows to vary the thickness of the amorphous layer, due to the formation of gaseous amorphous carbon oxide. It has been shown that the addition of a plasma component into the synthesis zone makes it possible to functionalize the surface of CNTs, to make it developed, to control the thickness and structure of the resulting structures, as well as to control the density and height of the CNTs coating layer. Plasma stimulation of the process can effectively influence the CNTs synthesis processes, in particular, accelerate the growth of nanotubes, increase the efficiency carbonaceous gas use and, which is extremely important, significantly reduce the synthesis temperature.

In order to realize the CNTs synthesis directly on the substrates of VT1-0 and VT20 titanium alloys, the idea of forming a diffusion barrier on their surfaces in the form of hydride compounds has been advanced and implemented. That hydride compounds are implementation phase and is capable of effectively delaying the diffusion of metal catalyst atoms deep into the substrate material. The passive role

of hydrogen on the substrates of titanium alloys on the processes of carbon nanotube synthesis was first established. According to the gravimetry data, the dependence of the hydrogen penetration depth on the parameters of hydrogenation (gas pressure, substrate temperature, hydrogenation time) was established. It is shown that an increase in the hydrogenation time of the VT1-0 alloy surface from 6 minutes up to 24 minutes allows to increase the amount of CNTs per unit area by ~25 times. It is shown that in order to effectively deactivate the VT1-0 alloy surface in relation to its interaction with the catalytic materials, the depth of hydrogenation of its near-surface layer is required to be ~200 nm.

The physical and technical conditions of uniform deposition of metal atoms during composite coatings formation on CNTs are established. The device for copper evaporation has been developed and manufactured. It is shown the uniform coating of the CNTs surfaces by the copper. The thickness of the coating layer (~100 nm) is established using the comparative quantitative analysis of the SEM image of the output state with deposited.

Scientific novelty of the obtained results.

1. A new phenomenological model of physical processes on the origin and growth of carbon nanotubes in high-pressure ($2\cdot 5\cdot 10^4$ Pa) arc discharge synthesis with evaporable anode is proposed. It is shown that the distinctive role in the CNTs formation is carried out by the carbon nanoparticle that left metal-doped anode, on which the plasma and neutral components of the mixture of the anode evaporation products precipitates during the drift through the discharge gap, namely: ionized, excited, neutral carbon and metal catalyst components to which the anode is applied, as well as ions and buffer gas molecules.

2. The physical and technological bases of the regulated by density and energy working gas plasma component addition into the CNTs synthesis zone within the concentrations of the electron component $10^{13}\text{-}10^{16}$ m⁻³ and the ions energies 0.5-10 eV for the production of carbon nanotubes are developed. It is shown that an increase in the plasma flow density in the zone of CVD synthesis from 10^{13} to 10^{16}

m^{-3} can reduce the synthesis temperature by $\sim 150^\circ \text{C}$ and increase the growth rate of CNTs by 8-10 times. The height of the CNTs layer increases from $\sim 2 \mu\text{m}$ to $\sim 11 \mu\text{m}$.

3. The passivating role of hydrogen on the substrates of titanium alloys for conducting carbon nanotubes synthesis on them was first established. It is shown that increasing the depth of the flooded layer of the surface of the alloy BT1-0 from $\sim 100 \text{ nm}$ to $\sim 200 \text{ nm}$ makes it possible to increase the number of nanotubes per unit area by ~ 25 times.

4. For the first time, the physical and technical conditions of uniform precipitation of metal atoms during the formation of composite coatings on carbon nanotubes have been determined. It is shown that the temperature which the substrate acquires during the deposition of the copper stream is sufficient for free diffusion and uniform distribution of copper atoms on the substrate and on CNTs surface. The length of free diffusion of copper atoms, which is deposited from the vapor phase on the surface of CNTs, exceeds the length of the cross-section of each tube, making the coating of the tubes by copper uniform in length and diameter.

The practical value of the obtained results.

1. For the industrial plant NNV-6,6 type "Bulat" additional modules were developed. That modules allow to create composite coatings with carbon nanotubes in a single technological cycle by: preliminary cleaning the surface of substrates in the Penning discharge; passivation of the surface of non-metallic substrates (silicon) with titanium nitride; spraying a metal catalyst film (Fe or Ni) on the substrate; annealing of a metal-catalyst film in order to coagulate it and form catalytic centers; PECVD-synthesis of carbon nanostructures on formed catalytic centers; copper spraying to the CNTs and substrate surface by evaporation from the alundum crucible (Patent of Ukraine for invention No. 103869, Bulletin No. 22, November 25, 2013, Application of the results of research from February 13, 2018).

2. For the Department of Materials Science and Newest Technologies of the State Pedagogical University named after Vasyl Stefanyk, technical

recommendation for synthesis of CNTs of given morphology and surface distribution on titanium alloys VT1-0 have been developed. According to the results of the tests, the ability to accumulate electric charge is estimated and its magnitude for different structural states of samples with CNTs is measured. It was found that the sample capacity was 45-50 F/g, which is higher by 12-15% for the average values for electrodes made on the basis of carbonated carbon materials. (Application of the results of research from January 29, 2005, Patent of Ukraine for invention No. 115954, Bulletin No. 1, January 10, 2018, Application of the results of research from February 13, 18). This opens the prospect of using such CNTs structures as highly efficient charge storage devices for high capacity and super-capacitors.

3. The scientific and practical results of the dissertation research are used during the training of specialist on the branch of knowledge 13 "Mechanical engineering" of specialty 131 "Applied mechanics", specialization "Friction and wear in machinery" at the Department of Machine Science of the National Aviation University, during laboratory works on the "Theory of the structure of the liquid, amorphous and crystalline state of matter" course.

Key words: carbon nanotubes, CVD synthesis, plasma stimulation, nanoscale catalytic centers, composite coatings, diffusion barrier.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у вітчизняних фахових наукових виданнях:

1. Панарін, В., Свавільний, М., Хомінич, А. (2008). Система контролю температури підкладки під час осадження відсепарованих вуглецевих плазмових потоків. *Проблеми тертя та зношування*, вип. 50, с.190–193.

Особистий внесок здобувача: виготовлення високотемпературних термопар, збирання схеми вимірювання температури столика при CVD-синтезі в вакуумі.

2. Панарин, В., Свавильный, Н., Фаустова (Хоминич), А. (2009). Механизмы формирования фуллереноподобных структур из плазмы при электродуговом распылении графита. *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, т.7, вып. 2, с. 331–343.

Особистий внесок здобувача: пошук, аналіз, опрацювання літературних джерел, запропоновано добавляння плазмової компоненти.

3. Панарін, В., Свавільний, М., Хомінич, А., Білий, М. (2010). Вакуумна технологія вирощування вуглецевих наноструктур на промисловій установці типу «Булат». *Металознавство та обробка металів*, №2, с.27-31.

Особистий внесок здобувача: безпосередня участь у розрахунку та виготовленні магнітного сепаратора та резистивного нагрівача, вимірювання температури підкладок.

4. Панарін, В., Свавільний, М., Хомінич, А. (2011). Потенційні можливості зміцнення ріжучого інструменту композиційними покриттями з вуглецевими нанотрубками. *Проблеми тертя та зношування*, вип.5, с. 5–16.

Особистий внесок здобувача: пошук та аналіз літературних джерел, запропоновано типи зразків підкладок для модельних експериментів.

5. Панарін, В., Свавільний, М., Хомінич, А., Кіндрачук, М., Корнієнко, А. (2017). Створення дифузійного бар'єру на міжфазній поверхні композиційних покриттів, зміцнених вуглецевими нанотрубками. *Журнал нано- та електронної фізики*, Т.9, №6, с.06023-27. **(Журнал входить у міжнародну наукометричну базу Scopus)**

Особистий внесок здобувача: безпосередня участь в експериментах по синтезу вуглецевих нанотрубок та нанесенню на них бар'єрного шару міді.

Публікації в іноземних фахових виданнях:

6. Panarin, V., Svavilny, N., **Khominich, A.** (2017). The behavior dynamics of a droplet phase in vacuum arc discharge plasma in chemically active gas nitrogen. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 6, iss. 3, pp. 284-288. *Impact Factor 2.359.* **(Журнал входить у міжнародну наукометричну базу Scopus)**

Особистий внесок здобувача: безпосередня участь в експериментах з нанесення на підкладки нітриду титану, вимірювання температури підкладок,

аналіз та обговорення із співавторами отриманих результатів. Запропоновано діапазон змін тиску азоту в окремих експериментах.

7. Свавильный, Н., Панарин, В., **Хоминич, А.** (2010). О вероятном сценарии возникновения и роста одностенных углеродных нанотрубок в плазме дугового разряда. *Нанотехника*, №1(21), с.45-55.

Особистий внесок здобувача: пошук, аналіз та опрацювання літературних джерел, запропонована модель локального охолодження ансамблів турбулентними потоками газу.

Статті у збірниках наукових праць, матеріалів та тез конференцій:

8. Панарин, В., Свавильный, Н., **Фаустова (Хоминич), А.** (2007). Механизмы формирования наноразмерных углеродных структур из плазмы при электродуговом распылении графита. *Тези II міжнародної конференції «Нанорозмірні системи. Будова–властивості–технології».* НАНСИС. Київ, ІМФ НАНУ, с. 560. *Особистий внесок здобувача:* аналіз взаємодії випаровуваних з графітового аноду наночасток з плазмовим середовищем. **(Форма участі очна).**

9. Панарин, В., Свавильный, Н., **Хоминич, А.** (2009). Выращивание углеродных нанотрубок с добавлением плазменной компоненты веществ. *Міжнародна науково-технічна конференція, присвячена 65-й річниці заснування Інженерно-фізичного факультету НТУУ КПІ», "Матеріали для роботи в екстремальних умовах -2",* Київ, с.22-25.

Особистий внесок здобувача: аналіз впливу плазмової компоненти на процеси зародження вуглецевих нанотрубок, а також на морфологію та властивості вирощуваних структур (Форма участі очна).

10. Панарин, В., Свавильный, Н., **Хоминич, А.** (2010). Особенности выращивания углеродных наноструктур на подложках из кремния. *II Международная научная конференция «Наноструктурные материалы-2010: Беларусь-Россия-Украина. НАНО-2010»,* г. Киев, с.524. **(Форма участі очна)**

Особистий внесок здобувача: виготовлення дослідних зразків, аналіз впливу хімічного складу поверхні підкладок на процеси формування каталітичних наночасток.

11. Панарин, В., Свавильный, М., Хоминич, А., Писаренко, В., Чорний, В., Дем'янов, В. (2010). Кількісний аналіз розподілу каталітичних центрів вирощування вуглецевих нанотрубок методом CVD. *Міжнародна науково-технічна конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах-3»,* м. Київ. НТУУ «КПІ», с. 115-119. **(Форма участі очна)**

Особистий внесок здобувача: побудова профілограм розподілу каталітичних центрів росту ВНТ за допомогою спеціалізованої комп'ютерної програми Image-Pro, встановлення залежності розмірів каталітичних центрів від параметрів нанесення та відпалу плівки метала-каталізатора.

12. Панарин, В., Свавильный, Н., **Хоминич, А.** (2011). Модернизация вакуумной установки ННВ-6,6 для расширения возможностей формирования УНТ. *3 Международная конференция HighMatTech,* г. Киев, организатор: ИПМ НАНУ,

место проведения: НТУУ «КПІ». **(Форма участі очна)**

Особистий внесок здобувача: розрахунок та виготовлення магнітного сепаратора та резистивного нагрівача, вимірювання температури підкладок.

13. Панарин, В., Свавильный, Н., **Хоминич, А.** (2012). Выращивание углеродных нанотрубок на изоляционных и токопроводящих подложках в установке ионно-плазменного напыления. *Международная научная конференция: «Функциональная база нанoeлектроники»*, Казивели, Харьковский национальный университет радиоэлектроники (ХНУРЕ), с. 74. **(Форма участі заочна)**

Особистий внесок здобувача: нанесення різної кількості металу-катализатору (Fe, Ni) на підкладки з різних матеріалів, експериментальне визначення оптимальних для росту ВНТ товщин плівки катализатору.

14. Свавильный, М., Панарин, В., **Хоминич, А.** (2013). Механизм образования углеродных нанотрубок. *II Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології і фотовольтаїка», ПМІТФ-2013*, м. Кременчук, Україна, с. 115-116. **(Форма участі очна)**

Особистий внесок здобувача: проаналізовано сучасні уявлення щодо механізму формування вуглецевих наноструктур, запропоновано механізм впливу турбулентних потоків на утворення ВНТ в плазмі дугового розряду високого тиску.

15. Панарин, В., Свавильный, М., **Хоминич, А.**, Иващенко, Е. (2013). Кількісна обробка зображень нікелевих каталітичних центрів для вирощування вуглецевих нанотрубок. *4я міжнародна конференція «HighMatTech-2013»*, г.Київ, НТУУ «КПІ», с.36. **(Форма участі очна)**

Особистий внесок здобувача: визначення параметрів високотемпературного відпалу тонких плівок металу-катализатору (Fe, Ni), напиленних на підкладки різного складу.

16. Panarin, V., Svavilny, M., Sidorenko, S., **Hominych, A.** (2013). Development of technology for obtaining carbon nanotubes by devices using the PVD method. *International conference “Nanosensory Systems and Nanomaterials”*, Tbilisi (Georgia), p.49. **(Форма участі заочна)**

Особистий внесок здобувача: визначення температури електронної компоненти плазми, побудова зондової характеристики робочої плазми.

17. Панарин, В., Свавильный, Н., **Хоминич, А.**, Иващенко, Е. (2013). Получение наноструктурного углерода на установках ионно-плазменного напыления с дуговым распылением катода. *IV Международная научная конференция Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии». НАНСИС-2013, ИМФ НАНУ, Киев, с. 346.* **(Форма участі очна)**

Особистий внесок здобувача: розрахунок густини плазми, опрацювання зондових характеристик плазми.

18. Панарин, В., Свавильный, М., **Хоминич, А.**, Сидоренко, С., Иващенко, Е. (2013). Структура пленочных каталитических центров никеля для формирования углеродных нанотрубок. *Материалы международной конференции «Сварка и родственные технологии – настоящее и будущее»*, Киев, 57 с. **(Форма участі очна)**

Особистий внесок здобувача: аналіз процесів коагуляції плівок метала-катализатора під дією високотемпературного відпалу в вакуумі.

19. Панарин, В., Свавильный, Н., **Хоминич, А.**, Сидоренко, С. (2013). О возможности управления свойствами углеродных нанотрубок, полученных на установке ионно-плазменного напыления. *VI Международная научная конференция «Функциональная база нанoeлектроники» (ФБН)*, г. Алушта, с.52-56. **(Форма участі заочна)**

Особистий внесок здобувача: аналіз експериментального підбору оптимальних параметрів вирощування ВНТ на каталітичних центрах металевих та неметалевих підкладок.

20. Панарин, В., Свавильный, М., **Хоминич, А.**, Корбут, Є. (2013). Триботехнічні властивості композиційних метал-нановуглецевих покриттів, отриманих з використанням магнетронного розпилення матеріалів. *Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні проблеми машинознавства»*, Київ, НАУ, с.4. **(Форма участі очна)**

Особистий внесок здобувача: аналіз впливу пасивації підкладок з кремнію на характер коагуляції плівки метала-катализатора.

21. Панарин, В., Свавильный, М., Іващенко, Є., **Хоминич, А.** (2014). Біосумісні композиційні покриття, зміцнені вуглецевими нанотрубками. *Збірка тез доповідей Сьомої міжнародної конференції студентів та аспірантів “Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп’ютерного конструювання матеріалів”*, Київ, с. 76. **(Форма участі очна)**

Особистий внесок здобувача: підготовка зразків з вуглецевими нанотрубками, призначених для нанесення біосумісних покриттів.

22. Панарин, В., Свавильный, Н., **Хоминич, А.** (2015). Динамика поведения капельной фазы в плазменных потоках вакуумно-дугового разряда с добавлением химически активного газа. *Збірник праць IV-ї міжнародної конференції «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану»*, м. Київ, с.142-144. **(Форма участі очна)**

Особистий внесок здобувача: нанесення на підкладки нітриду титану, аналіз характеру розподілу крапельної фази по поверхні підкладок.

23. **Хоминич, А.** (2016). Синтез углеродных наноструктур для формирования композитных покрытий. *Конференція, присвячена 70-річчю від дня заснування Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова Національної академії наук України, «Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем»*, м. Київ, Україна, с. 110. **(Форма участі очна)**

Особистий внесок здобувача: аналіз впливу плазмової компоненти на функціоналізацію поверхні нанотрубок, призначених для створення композиційних покриттів.

24. Panarin, V., Svavilny, N., **Khominich, A.** (2017). Nanocomposite coatings with CNTs strengthening component. *V International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" NANO-2017*, Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Chernivtsi, Ukraine. p. 69. **(Форма участі очна)**

Особистий внесок здобувача: обґрунтування технологічних параметрів нанесення міді на шар вуглецевих нанотрубок.

Патенти України:

25. Панарін, В., Свавільний, М., **Хомінич, А.** (2012). Пристрій для вакуумного синтезу вуглецевих наноструктур. *Патент України на винахід №98909*, Бюл. № 12.

Особистий внесок здобувача: розрахунок розміру сіток системи сепарації плазмових потоків з комірки Пеннінга.

26. Свавільний, М., Панарін, В., **Хомінич, А.** (2013). Спосіб отримання композиційного покриття з наноструктурним вуглецевим зміцнювачем. *Патент України на винахід №103869*, Бюл. №22.

Особистий внесок здобувача: вирощування вуглецевих нанотрубок на підкладках з оксиду кремнію, нанесення матеріалу дифузійного бар'єру на поверхню вуглецевих нанотрубок шляхом здійснення термічного випаровування матеріалу в вакуумі.

27. Панарін, В., Свавільний, М., **Хомінич, А.**, Школа, А. (2018). Спосіб одержання вуглецевих нанотрубок на титановій підкладці. *Патент України на винахід №115944*, Бюл. №1.

Особистий внесок здобувача: аналіз існуючих методів створення композиційних покриттів метал-ВНТ, пошук і аналіз прототипів, в яких описано шляхи пасивації поверхні титанових сплавів, призначених для синтезу вуглецевих нанотрубок.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	23
ВСТУП	24
РОЗДІЛ 1. ВУГЛЕЦЕВІ НАНОСТРУКТУРИ, ЇХ ВЛАСТИВОСТІ ТА СПОСОБИ ОТРИМАННЯ	33
1.1 Алотропні модифікації вуглецю та різновиди вуглецевих наноструктур	34
1.2 Вуглецеві нанотрубки, їх будова та властивості	36
1.3 Методи синтезу нанотрубок	44
1.3.1 Дуговий розряд	45
1.3.2 Лазерна абляція	48
1.3.3 Метод хімічного осадження з парової фази (CVD)	49
1.4 Основні області застосування вуглецевих наноматеріалів	53
1.5. Композитні матеріали на основі ВНТ	56
1.6. Постановка задач дослідження	59
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	61
2.1 Підготовка зразків до синтезу	61
2.2 Установак ННВ-6,6-И1 типу «Булат»	62
2.3 Методи дослідження та аналізу структур ВНТ	64
РОЗДІЛ 3. ПРОЦЕСИ, ЩО ВІДБУВАЮТЬСЯ У ВУГЛЕЦЕВІЙ ПЛАЗМІ ПРИ ДУГОВОМУ РОЗПИЛЕННІ ГРАФІТОВОГО КАТОДУ	67
3.1 Сучасні моделі утворення вуглецевих нанотрубок	68
3.2 Аналіз експериментальних даних, покладених в розробку нової моделі формування ВНТ	73
3.3 Пропонована модель формування ВНТ з використанням плазми дугового розряду	78
3.4 Висновки до Розділу 3	90
РОЗДІЛ 4 МОДЕРНІЗАЦІЯ УСТАНОВКИ ВАКУУМНОГО ДУГОВОГО РОЗПИЛЕННЯ КАТОДУ ДЛЯ ВИРОЩУВАННЯ ВНТ	92

	22
4.1 Розробка магнітного сепаратора плазми	92
4.2 CVD-синтез ВНТ у вакуумі	95
4.3 Джерело іонів вуглецю на основі розрядної комірки типу Пеннінга	102
4.4 Кількісний аналіз компонент плазми дугового розряду	106
4.5 Синтез ВНТ на титані	109
4.6 Методика нанесення бар'єрного шару міді на ВНТ	110
4.7 Висновки до Розділу 4	111
РОЗДІЛ 5. РОЗРОБКА ЛАБОРАТОРНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ВНТ НА УСТАНОВЦІ ННВ-6,6-И1 ТИПУ «БУЛАТ»	113
5.1 Розробка лабораторної технології формування металевих каталітичних центрів на підкладках різного складу	114
5.2 Синтез ВНТ на металевих підкладках	139
5.3 Вплив плазмової компоненти на синтез ВНТ	148
5.4 Отримання ВНТ при підвищеному тиску робочого газу	159
5.5 Отримання композиційного покриття	163
5.6 Висновки до Розділу 5	171
ЗАГАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ	173
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	176
ДОДАТОК А	200
ДОДАТОК Б	202
ДОДАТОК В	204
ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ	206

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ВНТ – вуглецеві нанотрубки;

ВНВ – вуглецеві нановолокна;

ОВНТ – одностінні вуглецеві нанотрубки;

БВНТ – багатостінні вуглецеві нанотрубки;

CVD – chemical vapor deposition – хімічне осадження з парової фази;

PECVD – плазмохімічне осадження з парової фази;

РЕМ – растрова електронна мікроскопія;

АСМ – атомно-силова мікроскопія;

РСМА – рентгеноспектральний мікроаналіз;

КІБ – конденсація з іонним бомбардуванням;

КЦ – каталітичні центри.

ВСТУП

Актуальність теми. Проблема отримання ультрадисперсних матеріалів, призначених для різних областей техніки, давно обговорюється в літературі [1-4]. Зокрема, задача створення твердотільних наноструктур із заданими властивостями та контрольованими розмірами входить до числа найважливіших проблем 21 століття. Її практичне вирішення визвало революцію в матеріалознавстві, електроніці, механіці, хімії, медицині, біології. Розвиток технологій сучасного машинобудування потребує розробки нових конструкційних матеріалів, які могли б одночасно забезпечити достатній рівень міцності та малу вагу виробів. Дослідження останніх років дозволяють виділити вуглецеві нанотрубки як найбільш перспективні об'єкти, що дозволяють створювати матеріали з принципово новими властивостями.

На сьогоднішній день основною проблемою, яка перешкоджає інтенсивному використанню вуглецевих наноматеріалів, являється недосконалість існуючих технологій синтезу таких структур. Незважаючи на різноманіття існуючих методів отримання, проблема спрямованого синтезу ВНТ із заданою структурою та морфологією на заданих підкладках залишається недостатньо вивченою. Це вимагає проведення відповідних досліджень щодо впливу параметрів синтезу на будову та властивості ВНТ.

Аналіз літературних джерел показав, що в переважній більшості публікацій, присвячених створенню композитних сумішей з ВНТ, головна увага приділяється композитам з полімерною матрицею, в той час як досліджень по металоматричним композитам, незважаючи на їх перспективність, небагато. Це пояснюється складністю отримання таких композитів. Для створення композитів метал-ВНТ переважно використовуються методи порошкової металургії, основною слабкою ланкою яких є проблема агломерації ВНТ при введенні їх до складу порошків металів.

Тобто задача сегрегації ВНТ в об'ємі композитів є однією з найпроблемніших технологічних операцій, яка потребує свого вирішення.

При створенні композитів метал-ВНТ необхідно виконати цілий ряд принципових науково-технічних завдань, пов'язаних із питаннями рівномірності розподілу наноструктур в об'ємі основного матеріалу, запобігання їх окисленню, уникнення деструкції ВНТ під час механічної активації і нагрівання, забезпечення утворення міцних зв'язків між зміцнювачем та матрицею тощо. Ці операції переважним чином є багатостадійними, трудомісткими і потребують значних витрат часу. У зв'язку з цим, актуальним завданням є спрощення технології отримання композитів метал-ВНТ. Ще одним актуальним, але невирішеним, є питання отримання зміцнюючих покриттів на поверхнях конструкційних матеріалів і деталей механізмів. Тому, з точки зору пошуку нових можливих шляхів створення таких покриттів, дослідження процесів синтезу шарів ВНТ безпосередньо на поверхнях металів та сплавів та подальше заповнення їх металами можна вважати необхідними і достатньо актуальними. Представлена дисертаційна робота являє собою один з етапів заповнення прогалін знань в цій області.

Зв'язок дисертації з науковими програмами, планами, темами:

Роботу виконано в лабораторії технології сплавів Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України як складову частину досліджень за бюджетними темами № держреєстрації 0104U000080 “Фазові рівноваги у сплавах з евтектичним, перитектичним та евтектично-перитектичним типами кристалізації” 2006р; № держреєстрації 0107U000077 “Особливості будови, фазові стани та властивості евтектичних сплавів на основі Ti, Fe, Ni і Co, одержаних в рівноважних та нерівноважних умовах” з 2007 р. та цільовими науково-технічними програмами:

1. «Створення композиційних матеріалів з високотемпературною зносостійкістю для зміцнення робочих лопаток авіаційних газотурбінних

двигунів з метою подовження їх терміну експлуатації», РК № 0113U002667 з 2013 р.

2. «Фазові рівноваги в багатокомпонентних евтектичних сплавах на основі Al, Co, Ni та Ti, перспективних для використання в енергетиці та машинобудуванні», РК № 0115U003007 з 2015 р.

Мета і завдання дослідження. Мета роботи полягає у встановленні закономірностей впливу регульованої плазмової компоненти на плазмохімічний синтез структурованого вуглецю заданої морфології та його розподілу по поверхні металевих та неметалевих підкладок з метою отримання композиційних покриттів.

Для досягнення цієї мети були поставлені наступні наукові завдання:

1. Проаналізувати сучасні уявлення відносно ролі плазмової компоненти в фізико-хімічних процесах утворення ВНТ.

2. Модернізувати промислову установку ННВ-6,6 шляхом конструювання та виготовлення додаткових пристроїв для формування каталітичних центрів, іонізації робочого вуглецевмісного газу та керування плазмовою компонентою газу в зоні синтезу.

3. Здійснити якісний та кількісний аналіз розподілу по поверхнях підкладок ВНТ, отриманих в залежності від технологічних умов синтезу (температура підкладки, тиск газової робочої речовини, добавляння хімічно активних газів, товщина каталітичного шару для формування каталітичних центрів, і т. ін.).

4. Встановити ступінь впливу плазмової компоненти на процеси синтезу вуглецевих нанотрубок контрольованої морфології, отримати ВНТ методом PECVD на модельних неметалевих підкладках.

5. Визначити фізико-технологічні умови синтезу вуглецевих нанотрубок на поверхні титанових сплавів VT1-0 та VT-6.

6. Розробити і реалізувати технологічну модель отримання композитів на основі ВНТ з металічною матрицею, максимально наближену до реальної технології.

Об'єкт дослідження – процеси синтезу вуглецевих наноструктур на неметалевих та металевих підкладках при різних технологічних умовах, явище впливу плазмової компоненти на зростання вуглецевих нанотрубок, процеси формування композитів метал-нанотрубки.

Предмет дослідження – закономірності формування ВНТ під час їх синтезу методом хімічного осадження з парової фази, фізичний вплив нейтральної та плазмової компонент на процеси зародження та росту вуглецевих наноструктур, особливості структуроутворення композитів Cu-ВНТ.

Методи дослідження – для досягнення поставленої в роботі мети було використано наступні методи: для отримання вуглецевих нанотрубок та бар'єрних покриттів на поверхні ВНТ використано методи спеціально розробленого каталітичного синтезу з додаванням та без додавання плазмової компоненти та термічного випаровування матеріалу; для визначення морфології, топографії та елементного складу об'єктів дослідження використано методи: растрової електронної мікроскопії; атомно-силової мікроскопії; рентгеноспектрального мікроаналізу; спектроскопії комбінаційного розсіювання світла; для визначення товщини тонких каталітичних плівок та маси вуглецевих покриттів на підкладках використано метод гравіметричного кількісного аналізу.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Запропоновано нову феноменологічну модель фізичних процесів по зародженню і зростанню вуглецевих нанотрубок в дугових розрядах високого тиску ($2-5 \cdot 10^4$ Па) з випаровуванням анодом. Ґрунтуючись на даних експериментів і розрахунків авторів численних робіт по цьому способу синтезу, показано, що визначальну роль в формуванні нанотрубок відіграє вуглецева наночастка, генерована анодом, допованим металом-каталізатором, на яку в процесі дрейфу через розрядний проміжок осаджуються плазмові і нейтральні компоненти суміші продуктів випаровування аноду, а саме:

іонізовані, збуджені, нейтральні компоненти вуглецю та металу-катализатору, також відзначено важливу роль молекул буферного газу в охолодженні цієї первинної двохкомпонентної наночастки.

2. Розроблено фізико-технологічні основи додавання регульованої по густині та енергії плазмової компоненти робочого газу в зону синтезу ВНТ (концентрація електронної компоненти 10^{13} - 10^{16} м⁻³ і енергія іонів 0,5-10 eV), для отримання вуглецевих нанотрубок. Показано, що в діапазоні проведених досліджень збільшення густини плазми в зоні CVD-синтезу з 10^{13} до 10^{16} м⁻³ дозволяє зменшити температуру синтезу на $\sim 150^\circ\text{C}$ і збільшити швидкість зростання ВНТ у ~ 8 -10 разів. Висота шару ВНТ при цьому збільшується з ~ 2 мкм до ~ 11 мкм.

3. Вперше встановлено пасивуючу роль водню на підкладках з титанових сплавів на проведення на них процесів синтезу вуглецевих нанотрубок. Показано, що збільшення глибини наводненого шару поверхні сплаву ВТ1-0 з ~ 100 нм до ~ 200 нм дозволяє збільшити кількість ВНТ на одиницю площі в ~ 25 разів.

4. Вперше визначено фізико-технологічні умови рівномірного осадження атомів міді при утворенні композиційних покриттів на вуглецевих нанотрубках: показано, що температура, яку набуває підкладка під час осадження потоку міді, достатня для вільної дифузії і рівномірного розподілу атомів міді по підкладці та по поверхні ВНТ. Довжина вільної дифузії атомів міді, які осаджуються з парової фази на поверхню ВНТ, перевищує довжину кола перерізу кожної трубки, завдяки чому покриття трубок міддю є рівномірним по довжині та їх діаметру.

Практичне значення одержаних результатів.

1. Для промислової установки ННВ-6,6 типу «Булат» розроблено додаткові модулі, які дозволяють створювати композиційні покриття з вуглецевими нанотрубками в єдиному технологічному циклі шляхом: попереднього очищення поверхні підкладок в розряді Пеннінга; пасивації поверхні

неметалевих підкладок (кремнію) нітридом титану; нанесення на підкладку плівки металу-каталізатору (Fe чи Ni); відпалу плівки металу-каталізатору з метою її коагуляції та формування каталітичних центрів; PECVD-синтезу вуглецевих наноструктур на сформованих каталітичних центрах; нанесення на поверхню ВНТ та підкладки бар'єрного шару міді шляхом випаровування з алундового тигля (Патент України на винахід №103869, Бюлетень №22, 25.11.2013р., Акт застосування результатів досліджень від 13.02.2018р.).

2. Для кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ "Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника" розроблено технічні рекомендації щодо синтезу ВНТ заданої морфології і розподілу по поверхні на титанових сплавах VT1-0. За результатами випробувань оцінено здатність до накопичення електричного заряду та виміряно його величину для різних структурних станів зразків з ВНТ. Було встановлено, що ємність зразків складала 45-50 Ф/г, що вище на 12-15% за середні показники для електродів, виготовлених на основі карбонізованих вуглецевих матеріалів. (Акт застосування результатів досліджень від 29.01.18 р., Патент України на винахід №115944, Бюлетень №1, 10.01.2018, Акт застосування результатів досліджень від 13.02.18 р.). Це відкриває перспективи використання таких ВНТ-структур, як надзвичайно ефективних накопичувачів заряду для акумуляторів високої ємності і суперконденсаторів.

3. Отримані здобувачем науково-практичні результати використовуються в процесі підготовки фахівців у галузі знань 13 «Механічна інженерія» спеціальності 131 «Прикладна механіка» спеціалізації «Тертя та зношування в машинах» на кафедрі машинознавства Національного авіаційного університету при виконанні лабораторних робіт з курсу «Теорія будови рідкого, аморфного та кристалічного стану речовини» (Акт використання в учбовому процесі від 28.02.2018р.).

Особистий внесок здобувача. Вибір теми дослідження, постановка задач, формулювання наукових положень, що виносяться на захист, аналіз,

інтерпретація та систематизування результатів здійснювалися спільно з науковим керівником, д. техн. наук Панаріним В.Є. Експериментальні дані, представлені в дисертації, отримані особисто здобувачкою або при її безпосередній участі. Здобувач брала участь у обговоренні результатів, апробації їх на конференціях, написанні статей та патентів.

Вибір і розробка методик експериментальних досліджень, синтез ВНТ та обговорення отриманих результатів виконувалося здобувачем спільно зі співробітником лаб. №14 Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України с.н.с, к.ф.-м.н. Свавільним М.Є. Наводнювання титанових сплавів та визначення глибини проникнення водню було проведено у співпраці зі співробітником лаб. №14 Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України с.н.с., к.т.н. Школою А.А. Дослідження зразків методом комбінаційного розсіювання світла проводилися к.ф.-м.н, с.н.с., зав. НДЛ Білим М.М (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет).

Апробація результатів дисертації. Результати досліджень оприлюднені на наступних конференціях:

1. II Международная научная конференция «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии». 21-23 ноября 2007 г., г. Киев, Украина.
2. Міжнародна науково-технічна конференція, присвячена 65-й річниці заснування Інженерно-фізичного факультету НТУУ «КПІ», «Матеріали для роботи в екстремальних умовах–2». 29-30 жовтня 2009 р., м.Київ, Україна.
3. Международная научная конференция «Наноструктурные материалы-2010: Беларусь-Россия-Украина. НАНО-2010». 19-22 октября 2010. г. Киев.
4. Міжнародна науково-технічна конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах-3». 28-29 грудня 2010р. м. Київ. НТУУ «КПІ».
5. III Международная конференция «HighMatTech-2011». 3-7 октября 2011г., г. Киев, Украина.

6. Международная научная конференция: «Функциональная база нанoeлектроники», 2012, Кацевели, 30 сентября-5 октября. Харьковский национальный университет радиоэлектроники (ХНУРЕ).
7. II Международная научно-практическая конференция «Полупроводниковые материалы, информационные технологии и фотовольтаика», ПМИТФ-2013. 22-24 мая 2013г., г. Кременчуг, Украина.
8. 4я международная конференция «HighMatTech-2013». г.Киев, Украина. 7-11 октября 2013г. НТУУ «КПИ».
9. International conference "Nanosensory Systems and Nanomaterials". Tbilisi (Georgia), June 6-9, 2013.
10. IV Международная научная конференция Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии». 19-22 ноября 2013 года, ИМФ НАНУ. Киев.
11. Международная конференция «Сварка и родственные технологии – настоящее и будущее», 25–26 ноября 2013 г., Киев, Украина.
12. VI Международная научная конференция «Функциональная база нанoeлектроники» (ФБН). 30.09-04.10.2013г., г. Алушта, Украина.
13. Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні проблеми машинознавства». 3-4 квітня 2013. НАУ, Київ, Україна.
14. Сьома міжнародна конференція студентів та аспірантів «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів», 16–17.04.2014р., Київ, Україна.
15. IV Міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану». – 7-10 жовтня 2015р., м. Київ, Україна.
16. Конференція, присвячена 70-річчю від дня заснування Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова Національної академії наук України «Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем». 25-27 травня 2016 р., м. Київ, Україна.
17. Nanocomposite coatings with CNTs strengthening component. V International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" NANO-

2017, 23 - 26 August 2017. Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Chernivtsi, Ukraine.

Публікації. За тематикою дисертаційної роботи опубліковано **27** робіт, зокрема, **7** статей у фахових вітчизняних та закордонних періодичних виданнях, з яких **2** статті у виданнях, що входять до міжнародної наукометричної бази даних Scopus, тези 17-ти доповідей на науково-технічних конференціях, а також 3 патенти України на винаходи.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та додатків. Викладена на 7,9 авторських аркушах (5,4 основного тексту), включає 11 таблиць, 80 рисунків, 3 додатки, список використаних джерел із 235 найменувань.

РОЗДІЛ 1. ВУГЛЕЦЕВІ НАНОСТРУКТУРИ, ЇХ ВЛАСТИВОСТІ ТА СПОСОБИ ОТРИМАННЯ

Аналіз стану та тенденцій розвитку наноб'єктів в наш час дозволяють зробити висновок про те, що однією з найперспективніших областей нанотехнологій є синтез вуглецевих наноматеріалів. Серед цих матеріалів особливе місце займають вуглецеві нанотрубки (ВНТ), які мають ряд унікальних властивостей, зумовлених впорядкованою структурою їх нанофрагментів: висока електропровідність та адсорбційні властивості, здатність до холодної емісії електронів та акумулювання газів, діамагнітні характеристики, хімічна і термічна стабільність, велика міцність у поєднанні з високими значеннями пружної деформації. Матеріали, створені на основі ВНТ, можуть успішно використовуватися в якості структурних модифікаторів конструкційних матеріалів, акумуляторів водню, елементів радіоелектроніки, додатків до змащувальних матеріалів, високоефективних адсорбентів. Широко обговорюється використання вуглецевих наноструктур в тонкому хімічному синтезі, біології та медицині. Одним із фундаментальних напрямків розвитку нанотехнологій є отримання нанокомпозитних покриттів.

Дана глава присвячена опису деяких вуглецевих наноструктур. Розглядаються особливості їх атомної структури, специфіка сучасних методів синтезу, застосування вуглецевих нанотрубок. Крім того, описуються методи створення композитних матеріалів на основі ВНТ та основні проблеми їх реалізації.

Глава заснована на оригінальних публікаціях. Разом з тим, з метою уникнути переобтяження тексту посилання надано лише на найбільш важливі та оригінальні, на думку автора, роботи. Додаткові посилання можна знайти в цитованих оглядах.

1.1 Алотропні модифікації вуглецю та різновиди вуглецевих наноструктур

Внаслідок різних типів гібридизації (sp^3 , sp^2 , sp) існує велика кількість алотропних модифікацій вуглецю: графіт (sp^2), алмаз (sp^3), фулерен (sp^2), вуглецеві нанотрубки (sp^2), графен (sp^2), і ін.

Графіт має шарувату структуру (рис. 1.1а), в якій кожний шар сформований з сітки гексагонів з відстанню між найближчими сусідами 0,142 нм, відстань між площинами у гратці дорівнює 0,337 нм [5]. В графіті всі атоми вуглецю знаходяться в стані sp^2 -гібридизації, кожний атом утворює з трьома сусідами два одинарних та один подвійний зв'язок. Між шарами хімічного зв'язку немає, тому шари утримуються тільки міжмолекулярною взаємодією. Слабка взаємодія між шарами графіту призводить до легкого ковзання шарів відносно один одного, завдяки чому графіт використовується у складі різних змащувальних матеріалів.

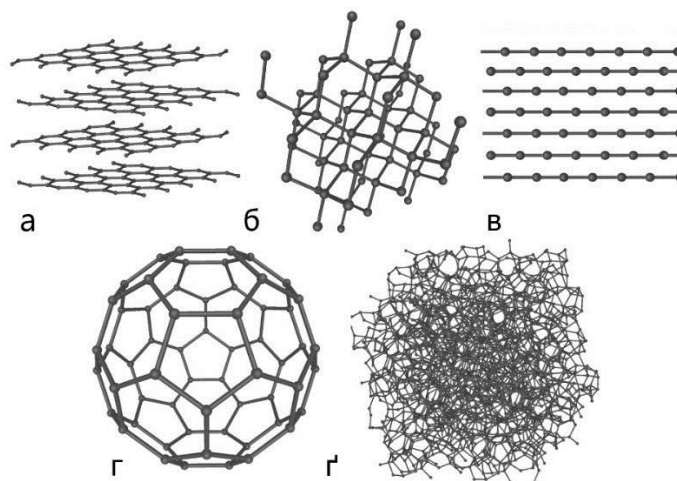


Рис. 1.1 Алотропні форми вуглецю: а – графіт; б – алмаз; в – карбін; г – фулерен (C₆₀); г – аморфний вуглець

Алмаз – тривимірна (просторова) форма вуглецю – утворений атомами вуглецю у стані sp^3 -гібридизації (рис. 1.1б). Кожний атом в гратці зв'язаний з сусідніми 4 атомами ковалентними зв'язками. Найкоротша відстань між двома

сусідніми атомами 0,154 нм. Алмаз — найтвердіша з відомих у природі речовин.

На початку 60-х років радянські хіміки В. В. Коршак, А. М. Сладков і В.І.Касаточкін каталітичним окисненням ацетилену синтезували «одномірний» полімер вуглецю і назвали його карбіном [6]. Карбін — третя алотропна форма вуглецю на основі sp -гібридизації вуглецевих атомів (рис. 1.1в).

Одним з найбільш визначних досягнень науки минулого століття є відкриття у 1985 році фулеренів, удостоєне Нобелівської премії з хімії за 1996 рік, яку отримав Гарольд Крото (Великобританія), Роберт Керл та Річард Смоллі (США) [7; 8; 9]. Однак необхідно зауважити, що ще напочатку семидесятих років ХХ століття незалежно один від одного в теоретичних роботах радянських хіміків Д. Бочвара та О. Гальперн [10], а також японського фізика Е. Осава [11] обговорювалась можливість існування поліедричних кластерів вуглецю і прогнозувались деякі їх властивості.

Фулерени – сферичні порожнисті кластери вуглецю з числом атомів $n=30-120$. Найбільш стійку форму має C_{60} , структура якого складається з 20 шестикутників та 12 п'ятикутників (рис. 1.1г). Атоми вуглецю, що утворюють сферу, знаходяться в стані sp^2 -гібридизації і зв'язані між собою сильним ковалентним зв'язком. За даними рентгеноструктурного аналізу середній діаметр сфери складає 0,714 нм [12].

Аморфний вуглець (рис. 1.1г), який також вважається одним зі станів вуглецю, характеризується ізотропністю властивостей. Відстань між шарами в аморфного вуглецю більша, ніж у графіта, і складає 3,45-3,7Å [13].

Будову нановолокна можна уявити шляхом паралельного багатократного чергування ділянок графенового листу різної форми. Встановлено, що при каталітичному синтезі вуглецевих волокон [14], форма, склад та розмір каталітичної частинки багато в чому визначає структуру вуглецевого волокна [15-17]. На рис. 1.2 показано, що в деяких випадках волокно є «стопкою»

графенових площин, паралельних одна одній, і площини каталітичної частинки, на якій відбувається висадження вуглецю [18].

Графенові площини можуть бути орієнтовані або перпендикулярно до вісі волокна у випадку, якщо висадження відбувається в одній площині металевої частинки (рис. 1.2в), або під деяким кутом до вісі волокна, якщо висадження відбувається з декількох площин частинки каталізатора, непаралельних одна одній (рис. 1.2 а, б) [18].

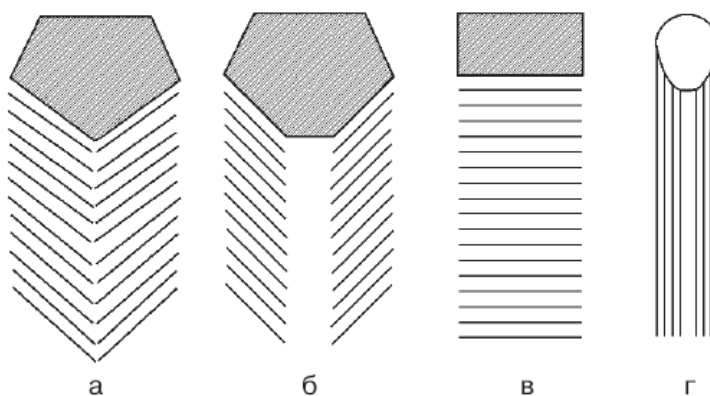


Рис. 1.2 Типи вуглецевих волокон, які утворюються при висадженні вуглецю на поверхні металевої частинки: а – «ялинка»; б - «риб'ячий хвіст»; в - «карткова колода»; г - «трубка»

Відстань між графеновими площинами в стопках відповідає міжплощинній відстані в графіті. Діаметр графенових волокон може варіюватись в межах від 10 до 100 нм, і часто такі волокна називають нановолокнами.

1.2 Вуглецеві нанотрубки, їх будова та властивості

Наступним різновидом вуглецевих наноструктур є вуглецеві нанотрубки, які відкрив Суміо Іджима в 1991 р. [19]. Вперше нанотрубки було виявлено у сажі, яка утворюється в умовах дугового розряду з графітовими електродами. Розряд такого типу, зокрема, був вперше використаний В. Кретчмером та інш. [20] для отримання фулеренів в макроскопічних кількостях. На відміну від

фулеренів, які являють собою молекулярну форму вуглецю, ВНТ поєднують властивості молекул і твердого тіла і можуть розглядатися як проміжний стан речовини між молекулярним та конденсованим [21].

ВНТ – протяжні циліндричні структури діаметром від одного до декількох десятків нанометрів і довжиною до десятків мікрон, які складаються з одного (одностінні вуглецеві нанотрубки) або кількох (багатостінні вуглецеві нанотрубки) згорнутих в трубку гексагональних графенових шарів і закінчуються зазвичай напівсферичною шапкою [21]. Ця шапка складається з пентагональних вуглецевих кілець, але часто спостерігаються більш складні структури шапок через присутність гептагональних кілець поряд з пентагональними. В залежності від умов синтезу трубки можуть мати одно-, дво- та багатошарові стінки. Одностінні ВНТ складаються з одного графенового циліндра. Двостінні та багатостінні ВНТ побудовані, відповідно, з двох або більше графітових шарів. Діаметр одно- та двостінних трубок може варіюватися від 0,4 до 4 нм, а багатостінних – від 4 до 100 нм [22]. В залежності від методу синтезу та очистки утворюються нанотрубки довжиною від 100 нм (електродуговий та лазерний методи синтезу) до десятків і сотен мікрометрів (каталітичний піроліз вуглеводнів) [23]. ОВНТ зазвичай мають внутрішній діаметр 0,2-2 нм. В багатостінних нанотрубках відстань між шарами складає від 0,34 до 0,375 нм [24], що більше, ніж відстань між шарами в кристалічному графіті (0,335 нм), внутрішній діаметр – 2-100 нм [25]. Експерименти показують, що при нагріванні до високих температур одностінні нанотрубки можуть перетворюватися в багатостінні [26; 27]. Відомий найменший діаметр нанотрубки – 0,714 нм, що являється діаметром молекули фулерена C_{60} . Довжина таких утворень досягає десятків мікрон і на декілька порядків перевищує їх діаметр.

До найважливіших структурних особливостей ВНТ можна віднести високе значення питомої поверхні, яке властиве поверхневим графітовим структурам, а також наявність в їх будові замкнутої або напівзамкнутої

порожнини, розмірів якої достатньо для розміщення як окремих атомів, так і молекулярних сполук [20].

На Рис. 1.3 а), б) наведено дві можливі високосиметричні структури нанотрубок – зигзагоподібні (zigzag) та крісловидні (arm-chair). Але на практиці більшість нанотрубок не мають таких високосиметричних форм, тобто в них гексагони закручуються в спіралі навколо вісі трубки. Ці структури називають хіральними (Рис. 1.3, в).

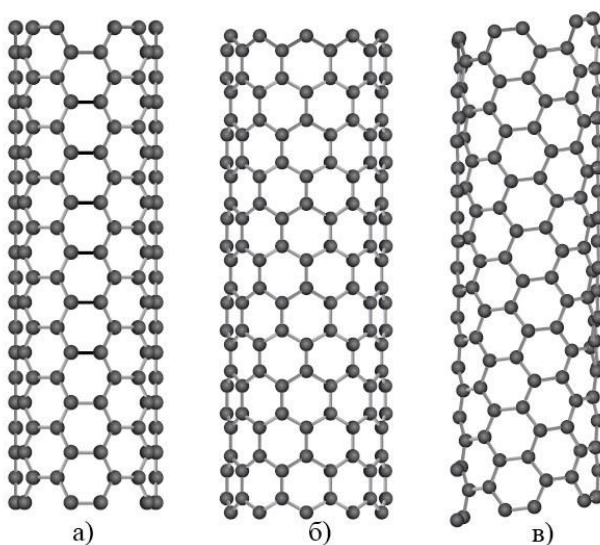


Рис. 1.3 Зображення атомної структури нанотрубок: а – крісловидна структура; б – зигзагоподібна структура; в – хіральна структура.

Властивості нанотрубки визначаються кутом орієнтації графітової площини відносно вісі трубки (Рис. 1.4).

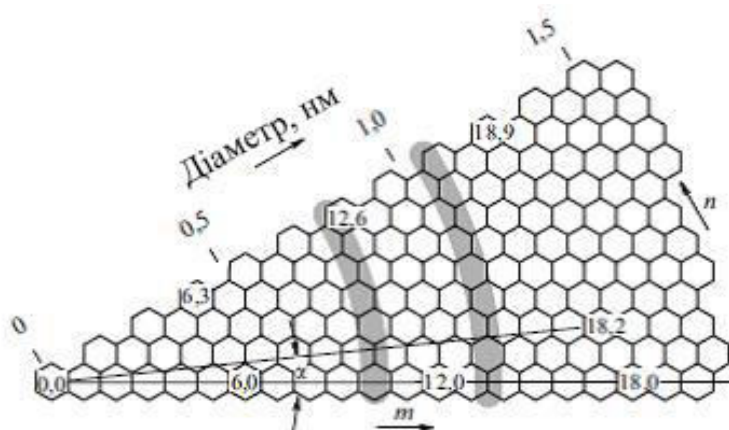


Рис. 1.4 Модель утворення нанотрубок з різною хіральністю при згортанні в циліндр гексагональної сітки графіта [28]

Хіральність нанотрубок позначається цілими числами (m,n) , які вказують місцезнаходження того шестикутника, який в результаті згортання площини повинен збігтися з шестикутником, що знаходиться на початку координат. Індокси хіральності ОВНТ визначають її діаметр D :

$$D = \sqrt{m^2 + n^2 - mn} \frac{\sqrt{3}d_0}{\pi} \quad (1.1)$$

де $d_0=0,142$ нм – відстань між сусідніми атомами вуглецю в графеновій площині, m, n – цілі числа.

Кут орієнтації α задає хіральність нанотрубки, яка визначає зокрема її електричні характеристики. Згідно [29], вуглецеві трубки зі структурою типу «arm-chair» являються металевими, а трубки зі структурою типу «zigzag» напівпровідниковими.

Електронна структура ВНТ визначається типом нанотрубок, діаметром, числом шарів, дефектністю, хіральністю [24]. Механічні властивості ВНТ також залежать від типу нанотрубок та їх геометричних параметрів [30]. Керування числом стінок дозволяє контролювати електронні властивості як індивідуальних ВНТ, так і мережі ВНТ, утворюваних при їх осадженні на підкладку [31].

Електричні властивості нанотрубок пов'язані з тим, що атоми вуглецю мають потрібну координацію, а тому нанотрубки – це ароматичні системи, у яких три із чотирьох валентних електронів беруть участь в утворенні σ -зв'язків, а четвертий утворює π -зв'язок. Саме π -електрони завдяки слабким зв'язкам переносять заряд [25]. Питомий електричний опір ВНТ ρ_e може приймати значення від $5 \cdot 10^{-8}$ до $0,008$ Ом·м. Таким чином, мінімальна величина ρ_e на порядок менша, ніж у графіта [32]. Встановлено значення щільності струму через трубку: 10^6 – 10^9 А/см² [33]. Автору [34] вдалося показати, що ВНТ з мінімальним ρ_e можуть пропускати струм величезної сили – $1,8 \cdot 10^{14}$ А. При температурі 250°C такий струм зберігається протягом 2 тижнів без руйнування ВНТ за рахунок електроміграції.

Нанотрубкам властивий ефект автоелектронної емісії. Якщо трубку помістити вздовж ліній електричного поля, то на її кінці електричне поле буде прямо пропорційно залежати від того, наскільки тонкою є нанотрубка (чим менший діаметр, тим більша концентрація поля) [25]. Нанотрубка характеризується вираженою чутливістю до механічних напруг (різке зменшення провідності при невеликому згинанні нанотрубки), тобто, з одного боку маємо справу з перетворювачем механічних коливань в електричний сигнал, а з іншого – датчик найменших деформацій [35].

При напруженості електричного поля 1,6 МВ/м робота виходу електронів з ВНТ дорівнює $1,60219 \cdot 10^{-19}$ Дж, що робить їх, зважаючи також на високу температуру плавлення, прекрасним матеріалом для автоемісійних (холодних) катодів [36].

ВНТ демонструють унікальні пружні та міцнісні властивості, мають високу хімічну стійкість, провідність, термостійкість [37]. Ці властивості обумовлені сітчастою гексагональною будовою і низькою дефектністю, високою міцністю вуглець-вуглецевих зв'язків, а також тим, що довжина нанотрубок в десятки разів перевищує діаметр.

Основним параметром ВНТ, що характеризує його міцність, вважають граничний модуль Юнга, який визначається за формулою (1.2):

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{N}{2\pi R h \varepsilon}, \quad (1.2)$$

де σ – граничне напруження, що являє собою відношення граничного розтягуючого зусилля N , прикладеного до ВНТ, до площі його поперечного перерізу; ε – відносне розтягнення ВНТ при такому напруженні; R – радіус ВНТ; h – товщина її стінок.

ВНТ являють собою матеріал з рекордним значенням модуля Юнга (в середньому ≈ 1 ТПа). При цьому, E практично не залежить від хіральності ВНТ. Як показують результати експериментів та чисельного моделювання, наприклад [30], модуль Юнга вздовж вісі ОВНТ сягає величин (1-5) ТПа, що на порядок більше, ніж для найміцнішої сучасної сталі. За літературними

даними [24], поздовжній модуль Юнга на порядок більше за вимірний поперечний модуль Юнга. В роботі [38] розраховано поперечні модулі Юнга 1-, 5-, 10- та 30-шарових ВНТ; модуль Юнга для нанотрубки діаметром 1,6 нм складає $1,3 \cdot 10^{11}$ Па, 22 нм – $5 \cdot 10^9$ Па, 54 нм – $0,63 \cdot 10^9$ Па.

Таблиця 1.1 Механічні властивості матеріалів [36]

Характеристика	Графіт (в напрямку атомних площин)	Вуглеце ві волокна	БВНТ	ОВНТ	Сталь
Міцність при розтягу, ГПа	100	3...7	300...600	300...1500	0,4
Модуль пружності, ГПа	1000	200...800	500...1000	1000...5000	2000
Питома міцність, ГПа	50	2...4	200...300	150...750	0,05
Питомий модуль пружності, ГПа	500	100...400	250...500	500...2500	26
Граничне розтягування, %	10	1...3	20...40	20...40	26

Також встановлено властивість вертикальних ВНТ відчувати осьову ейлерову деформацію, що супроводжується суттєвим скороченням їх висоти [39]. Виявлено, що вертикально-орієнтований шар ВНТ поводить себе як піноподібний матеріал, здатний під дією навантаження зворотним чином багатократно змінювати свою щільність. Плівка товщиною до 1 мм з БВНТ після вертикального стискання повністю відновлює свою початкову товщину. За 1000 циклів стискання товщина плівки ВНТ зменшується з 860 до 720 мкм.

Для стиснених шарів ВНТ характерні хвилеподібні вигини з довжиною хвилі, яка залежить від вихідної товщини шару (Рис. 1.5).

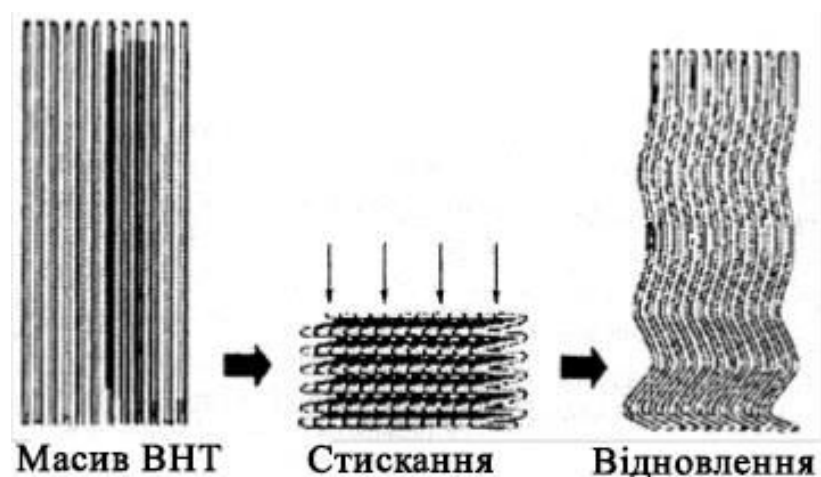


Рис. 1.5 Ілюстрація характеру вертикального стискання масиву ВНТ [39]

ОВНТ досить міцні в аксіальному напрямі. Значення модуля лінійної пружності ОВНТ лежать у межах 1,0–1,4 ТПа (для порівняння: у сталі 200 ГПа). Межа міцності на розтягування — 30 ГПа (у високоякісних сталей 1–2 ГПа) [40]. ОВНТ більш гнучкі, ніж БВНТ, і можуть бути вигнуті, сплющені та скручені без ламання. Проте в радіальному напрямі ОВНТ мають значно меншу міцність. З використанням ПЕМ було встановлено, що навіть ван-дер-ваальсові сили можуть деформувати ідеально циліндричну симетрію двох суміжних ОВНТ діаметром від 2 нм [41]. Згодом за допомогою атомно-силової мікроскопії (АСМ) для кількісного оцінювання радіальної еластичності ОВНТ зі зростанням їхнього діаметра від 0,92 до 1,91 нм було отримано значення модуля Юнга від 57 до 9 ГПа [42]. Радіальний напрям еластичності особливо важливий для створення нанокомпозитів на основі ОВНТ, оскільки останні зазнають значної деформації у поперечному напрямі внаслідок прикладеного навантаження. Вигнуті ОВНТ містять топологічні дефекти (наприклад, пари 5- та 7- вуглецевих циклів) і їхня реакційна здатність відрізняється від ідеальних ОВНТ. БВНТ притаманні типові металічні властивості. Експериментально визначені значення модуля Юнга для БВНТ лежать у межах від 770 до 950 ГПа, межа міцності на розтягування — 18–68 ГПа [43].

При вигині ВНТ проявляють виключну еластичність, утворюючи своєрідні вузли, здатні розподілятися пружно. Ця властивість відрізняє ВНТ

від більшості інших матеріалів, які мають порівнянну міцність, але являються доволі крихкими [24].

Особливості будови, гомогенність і чистота ВНТ суттєво залежать від процесів синтезу, очищення та їх зберігання [44, 45]. Синтезовані різними методами або навіть одним і тим самим методом з незначною відмінністю параметрів процесу синтезу ВНТ досить часто значно різняться за геометричними розмірами (діаметром, довжиною), кількістю шарів у кожній трубці, формою, структурою зразків, присутністю домішок інших вуглецевих наноструктур, використаних каталізаторів чи абсорбованих унаслідок великої питомої поверхні трубок інших хімічних елементів або сполук під час синтезу та очищення [46].

Принципово важливо, що ВНТ складаються з кінцевої кількості атомів, і, як наслідок, в них вже в значній мірі проявляються дискретна атомно-молекулярна структура речовини та/або квантові закономірності її поведінки. В силу дії різних причин (як чисто геометричних, так і фізичних) разом із зменшенням розмірів падає і характерний час перебігу різних процесів в системі, тобто зростає її потенційна швидкодія [47].

Характерною властивістю ВНТ є їх здатність поглинати рідкі або газоподібні речовини [48]. Відстань між графеновими шарами в БВНТ (0,34 нм) достатня для того, щоб всередині трубки могла розміститися деяка кількість речовини. Ця речовина може проникнути всередину ВНТ під дією зовнішнього тиску або внаслідок капілярних сил. Визначено, що в порожнини ВНТ можуть проникати рідини, які мають поверхневий натяг нижче 200 мН/м [49].

Сорбційна ємність БВНТ набагато нижче ємності ОВНТ у зв'язку зі зменшенням питомої поверхні матеріалу. Енергія зв'язку молекул, адсорбованих на ВНТ, на 50-60% вище, ніж на графіті [50].

ВНТ в ході взаємодії з киснем, фтором, озоном, повітрям, кисневмісними кислотами, деякими кисневмісними солями, окрім окиснення, приєднують

поверхневі функціональні групи. Крім того, приєднані кисне-, хлор-, фтор-, азотовмісні та інші групи, в свою чергу, здатні взаємодіяти з великою кількістю інших органічних та неорганічних речовин з утворенням більш складних нових сполук. Реакції можуть проходити як по бічних поверхнях ВНТ, так і по її відкритих торцях. Можливе утворення міцних ковалентних зв'язків (окиснення, фторування, амідування) або їх відсутність.

Заповнення внутрішніх об'ємів ВНТ приводить до збільшення кількості гібридних наноструктур з новими фізики-хімічними властивостями.

Заміщенням атомів вуглецю у ВНТ атомами інших елементів отримують нові сполуки з новими властивостями та новими можливостями.

Сорбція газів та парів вуглецевими нанотрубками зумовлена тим, що зв'язки ВНТ мають чотири ділянки з різними енергетичними характеристиками: внутрішні порожнини відкритих ВНТ, міжтрубні простори у зв'язках ВНТ, канавки на зовнішній поверхні зв'язок та віддалених від сусідніх ВНТ поверхні зовнішніх ВНТ [50].

Воднеємність ВНТ лінійно залежить від питомої поверхні і при криогенних температурах масова доля H_2 складає 1,5% на 1000 м^2 . Питома поверхня ОВНТ складає всього $1300 \text{ м}^2/\text{г}$. Відкриті ОВНТ мають питому поверхню $2600 \text{ м}^2/\text{г}$, що відповідає масовій частці $H_2 < 4\%$ при температурі 77 К [50].

Вуглець у вигляді ВНТ набуває незвичайних магнітних властивостей [45]. Зокрема, проявляється велика негативна магнітна сприйнятливність ВНТ, яка вказує на їх діамагнітність, що, скоріш за все, обумовлено переміщенням струмовів електронів навколо осі ВНТ.

1.3 Методи синтезу нанотрубок

Історично склалося так, що найстарішим методом синтезу ВНТ є електродуговий розряд. Цей метод використовувався ще на початку 1960х

років Р. Беконом для синтезу вуглецевих волокон, які носили назву «вуса» (whiskers) [51]. Такий саме метод було застосовано у 1990р. В. Кретчмером та Р. Хаффманом для отримання фулеренів [20], а згодом, із деяким вдосконаленням, – для синтезу ОВНТ та БВНТ. Пізніше і інші методи, такі як лазерна абляція (випаровування) та хімічне осадження з парової фази (CVD), стали з успіхом застосовуватися для отримання ВНТ. Метод лазерного випаровування технічно подібний до електродугового синтезу. Різниця між цими двома методами полягає в якості та в чистоті отриманого продукту. Найбільш перспективним на сьогоднішній день вважаються: електродуговий розряд, лазерна абляція та різні типи CVD [52]. Розглянемо більш детально кожний з цих методів.

Не дивлячись на велику кількість теоретичних досліджень та експериментальних даних щодо отримання ВНТ, на сьогоднішній день фізика взаємодії вуглецю та металу-катализатора при нерівноважних умовах синтезу все ж неясна, механізм каталітичної дії речовин також залишається не до кінця відомим [53]. Зростання сучасного промислового виробництва ВНТ стримується низькою ефективністю існуючих технологій синтезу через недостатню вивченість механізмів утворення вуглецевих наноструктур [54].

1.3.1 Дуговий розряд

Метод дугового розпилення для отримання ВНТ оснований на термічному розпиленні графітового електроду в плазмі дугового розряду, що горить в атмосфері гелію [55]. Схема отримання ВНТ електродуговим методом представлена на Рис. 1.6.

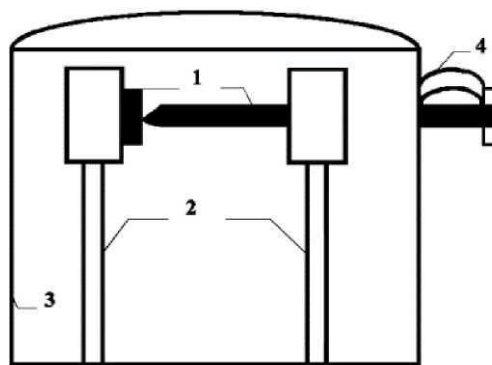


Рис. 1.6 Схема технології дугового розпилення графітових електродів: 1) циліндричні графітові електроди, що розпилюються; 2) охолоджувана мідна шина, яка виконує функцію підводу електричного струму до електродів; 3) внутрішній мідний кожух вакуумної камери, з поверхні якого збирають продукти розпилення графітових електродів; 4) пружини, які піджимають рухомий графітовий електрод, що витрачається

Камера з водоохолоджуваними стінками пов'язана з вакуумною лінією. В якості електродів 1 використовують графітові стрижні. Розпилення графіту здійснюється при пропусканні через електроди струму, величина якого залежить від геометричних розмірів стрижнів (діаметр становить від 5 до 20 мм), тиску газу і т.д., але зазвичай обирається в діапазоні від 50 до 200 А [55], з частотою 60 Гц і напругою 10-20 В. Регулюючи натяг пружини (4), досягають того, щоб основна частина потужності, що підводиться, виділялася в дузі, а не в графітовому стрижні. Камера заповнюється гелієм при тиску від $150 \cdot 10^2$ до $700 \cdot 10^2$ Па. При цьому поверхня мідного кожуха, охолоджуваного водою, покривається продуктами випаровування графіту, тобто графітовим депозитом. Якщо отримуваний порошок зішкребти та витримувати протягом декількох годин в киплячому толуолі, то виходить темно-бура рідина. При випаровуванні її у випарнику, що обертається, виходить дрібнодисперсний порошок, його вага складає не більше 10% від ваги всієї графітової сажі, і він вміщує до 10% фулеренів та нанотрубок. Гелій під час функціонування дугового розряду відіграє роль буферного газу: атоми гелію забирають енергію, що виділяється при об'єднанні вуглецевих фрагментів. Емпірично

встановлено, що оптимальний тиск гелію для отримання фулеренів знаходиться в діапазоні $150 \cdot 10^2$ Па, для отримання нанотрубок – в діапазоні $700 \cdot 10^2$ Па.

За результатами експериментальних досліджень [напр., 56] встановлено ряд факторів, що суттєво впливають на протікання традиційного синтезу нанотрубок шляхом електродугового розпилення графіту. До них відносяться: напруга між електродами, сила або густина струму електродів, температура плазми дугового розряду, залишковий тиск газу в вакуумній камері (рівень відкачування об'єму), властивості та швидкість подачі інертного газу, розміри реакційної камери, тривалість синтезу, геометрія охолоджуваних поверхонь в вакуумній камері, склад і чистота матеріалу електродів, співвідношення їх геометричних розмірів, а також ряд інших параметрів, яким складно надати оцінку кількісного внеску в процес формування ВНТ, наприклад, швидкість охолодження парів вуглецю, геометрія часток металевого каталізатора тощо.

Велика кількість параметрів розпилення та умов конденсації, високі температури синтезу, недостатня вивченість механізмів процесу росту ВНТ в плазмі дуги та складності забезпечення безперервного синтезу ставлять під сумнів можливість організації широкомасштабного виробництва ВНТ даним методом у промисловості [57]. До недоліків можна також віднести те, що процес супроводжується одночасним утворенням великої кількості аморфного вуглецю, фулеренів, графітізованих часток, що призводить до низького виходу ВНТ (у випадку ОВНТ вихід не перевищує 20-40%) і, особливо, потребує їх подальшого трудомісткого багатостадійного очищення [58]. У традиційному методі зміщувати процес в бік переважного формування необхідної фракції в продуктах дугового розпилення графітового електроду практично неможливо через відсутність гнучких параметрів, які впливають на процес синтезу ВНТ. Цей метод економічно виправданий лише при синтезі бездефектних ОВНТ в малих кількостях, достатніх для наукових досліджень, або спеціальних цілей.

1.3.2 Лазерна абляція

Альтернативою вирощуванню нанотрубок в дуговому розряді є метод лазерного випаровування (друга назва – лазерна абляція) [52]. В даному методі використовується імпульсний або неперервний лазер для випаровування мішені в розігрітій до 1200°C печі. У порівнянні з дуговим розрядом, пряме випаровування дозволяє забезпечити більш детальний контроль умов росту, проводити тривалі операції і отримувати нанотрубки кращої якості і з більшим виходом придатного. Фундаментальні принципи, що лежать в основі виробництва ВНТ методом лазерного випаровування, такі самі, як і в методі дугового розряду: атоми вуглецю починають накопичуватися та утворювати сполуки у місці знаходження часток металевого каталізатора. В установці (Рис. 1.7) скануючий лазерний промінь фокусується в 6-7 мм пляму на графітовій мішені (5), яка містить в собі метал-каталізатор.

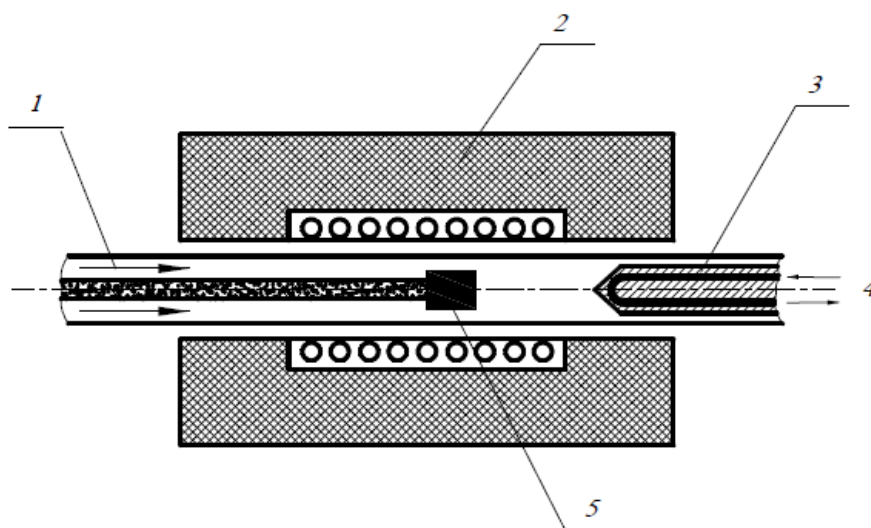


Рис. 1.7 Схема установки для синтезу ВНТ методом лазерної абляції: 1 – інертний газ; 2 – піч; 3– охолоджуваний мідний колектор; 4 – охолоджуюча вода; 5 – графітова мішень

Мішень поміщається в наповнену (при підвищеному тиску) аргоном (1) і нагріту до 1200°C трубу (2). Сажа, що утворюється при лазерному випаровуванні, виноситься потоком аргону з зони високої температури і

осаджується на охолоджуваний водою мідний колектор (3), що розташовується на виході з труби.

У випадку чистих графітових електродів ведеться синтез БВНТ, а ОВНТ синтезуються при використанні суміші графіту з Co, Ni, Fe та Y. Лазерне випаровування призводить до більш високої продуктивності при синтезі ОВНТ, нанотрубки мають кращі властивості та більш вузький розподіл за розмірами ніж ОВНТ, отримані при дуговому розряді [36].

На ефективність даного методу значно впливає склад каталізатора. Найчастіше це біметали (Ni/Co, Ni/Fe, Co/Fe, Pd/Pt).

До складу сажі, отримуваної лазерно-термічним методом, входить 30-35% ВНТ, близько 20% аморфного вуглецю, 12-15% фулеренів, 12-15% вуглеводнів, 5-10% графітізованих наночасток, до 10% металів. Утворення вуглецевої пари відбувається при 3000°C з твердої фази (мішені) в сильно нерівноважному стані. Сформовані таким чином ВНТ перемішані з матеріалом мішені, що ускладнює очистку та, отже, практичне використання отриманого матеріалу.

В розглянутому методі у порівнянні з дуговим число параметрів, що визначають продуктивність та морфологію ВНТ, набагато менше. Тому перспектива цього способу синтезу ВНТ як об'єкту промислового застосування представляється більш реальною. Поряд з цим необхідно відмітити, що реалізація лазерного синтезу передбачає використання дуже дорогого та складного в експлуатації обладнання, потребує великої кількості затрачуваної енергії [59, 60].

1.3.3 Метод хімічного осадження з парової фази (CVD)

Метод каталітичного піролізу вуглеводнів, або, як його ще називають, метод хімічного осадження з парової фази (chemical vapor deposition – CVD)

має деякі переваги у порівнянні з іншими завдяки більш низьким температурам процесу і меншій вартості кінцевого продукту [61, 62].

За способом організації процесу піролізу можна поділити на дві групи: з каталізатором на твердих носіях та з летючим каталізатором. В першому випадку активний компонент каталізатору вводиться в реакційну зону на підкладці або носії каталізу осаджуються на підкладку в твердому вигляді [63]. В другому – у вигляді парів або розчинів, розпилених в маленькі краплі. В якості парів використовують карбоніли фталоціаніни, металоцени і т.ін., в якості розчинів – наприклад, карбоніли металів в толуолі [64].

Метод оснований на піролітичному розкладанні вуглецевмісного газу на частинках каталізатора, нанесених на підкладку. Установа піролітичного синтезу вуглецевих наноструктур представляє собою реактор проточного типу, розміщений в горизонтальній печі, що оснащена блоком керування (Рис. 1.8). Каталітичний синтез ВНТ проводиться при атмосферному тиску, температура синтезу (400–1100°C) залежить від використовуваного вуглецевмісного газу, каталізатора, типу підкладки.

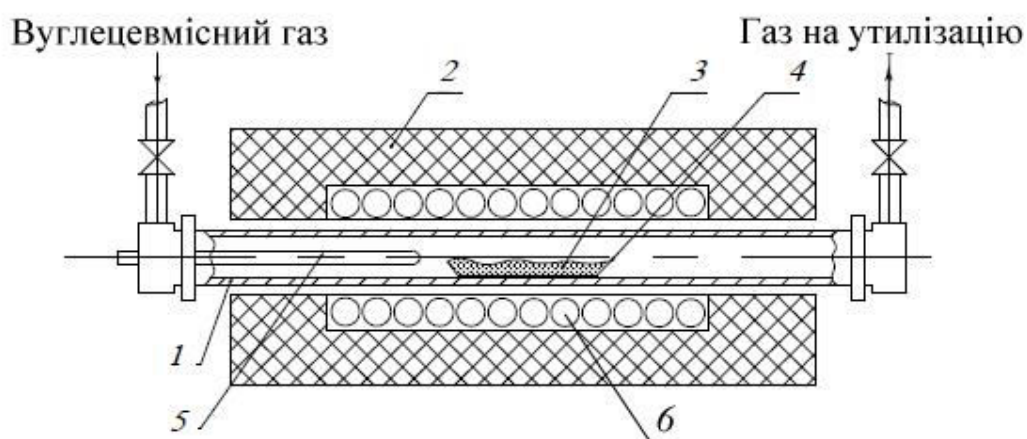


Рис. 1.8 Схема горизонтального реактору для піролізу вуглецевмісних газів: 1 – кварцева труба; 2 – ізоляція; 3 – каталізатор; 4 – лодочка; 5 – термопара; 6 – піч з резистивним нагрівом

Нагріту до температури піролізу (550-1000°C) реакційну зону продувають інертним газом (Ar, He), потім подають вуглецевмісний газ. В якості робочого

вуглецевмісного газу найчастіше використовують монооксид вуглецю [65], метан [66, 67], бутан [68], етилен [69, 70], пропілен [71], ацетилен [72]. Водень, що вводиться в зону піролізу, взаємодіє з адсорбованим вуглецем на поверхні каталітичної частинки [73]. Вуглець десорбується в газову фазу, що гальмує завуглецювання робочої поверхні каталізатора та підвищує вихід ВНТ [74]. Аргон зазвичай використовують в якості розбавляючого газу для зниження парціального тиску вуглеводнів [75]. Введення невеликої кількості кисню приводить до видалення аморфного вуглецю [76].

Властивості піролітичних вуглецевих наноструктур відрізняються від властивостей наноструктур, отриманих дуговим та абляційним способом. Як правило, вони вміщують більшу кількість дефектів, мають широкий діапазон розподілу розмірів ВНТ по діаметрах та довжині, більші міжшарові відстані.

Основні параметри, які впливають на структуру, морфологію та властивості піролітичних ВНТ [18]: 1) склад газової суміші; 2) природа каталітичних систем; 3) температура та тиск; 4) тривалість процесу.

Як свідчить аналіз літературних даних, існують різні методи підготовки каталізаторів для синтезу ВНТ [77]:

- осадження гідроксидів металів (Fe, Co, Ni);
- нанесення активного компонента на пористий носій (Al_2O_3 , MgO, SiO_2);
- сухе та вологе перемішування порошкоподібних компонентів;
- сплавлення оксидів з наступним відновленням до металів;
- сплавлення активного та неактивного компонентів з наступним вилужуванням останнього (Ni+Al);
- механохімічна активація оксидів металів.

Всі ці методи доволі трудомісткі, складні в здійсненні і потребують великих затрат часу.

Методом CVD можливе отримання масивів регулярно розташованих на підкладці вуглецевих нанотрубок. Нанотрубки можуть мати або відкриті кінці, або замкнені вуглецевим «капельюшком», або ж замкнені металевою

частинкою-каталізатором. У випадку, коли ВНТ має відкритий кінець або замкнена вуглецевим «капелюшком», каталітична частинка залишається на підкладці. В роботі [78] показано, що розташування каталітичної частинки на кінці ВНТ, що виросла, або на підкладці визначається адгезією цієї частки до підкладки.

Розташування каталізатору на поверхні підкладки визначає вигляд масиву ВНТ, які зростають з них [79]. Коли щільність каталітичних часток на підкладці невелика, ВНТ можуть вигинатися в будь-який бік. При рівномірному розподілі каталітичних центрів по поверхні підкладки і їх великій щільності ВНТ синтезуються синхронно і майже всі рівні [80].

В роботі N.M. Mohamed із співавторами [81] відзначається, що розмір каталітичних наночентрів може визначати діаметр ВНТ, отриманих методом CVD. Також було показано, що різні метали-каталізатори при одних й тих самих умовах синтезу ініціюють зростання БВНТ з різними діаметрами. Нанотрубки, які вирощувалися на Fe (діаметри ВНТ 31-38 нм) мали найбільший розподіл за розмірами у порівнянні з тими, що вирощувалися на Co (23-26 нм) та Ni (19-24 нм). Це пояснюється тим, що розподіл каталітичних часток за розмірами перед синтезом знаходиться у тому ж співвідношенні $Fe > Co > Ni$. При цьому швидкість зростання ВНТ на цих металах відповідає зворотньому порядку $Ni > Co > Fe$ [82, 83]. За даними спектроскопії комбінаційного розсіювання [82], ВНТ, вирощені на Fe каталізаторі, мають найкращу кристалічну структуру у порівнянні з ВНТ, що виростили на Co та Ni. Таким чином, швидкістю зростання, діаметром, а також кристалічністю ВНТ можна маніпулювати шляхом вибору каталізатору.

PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition - плазмово-стимульований процес CVD) – як і звичайний CVD, передбачає розкладання карбоновмісного газу за високих температур на наночастинках каталізатора; додаткове розігрівання каталітичної частинки здійснюється за допомогою

плазми, нанотрубки, як правило, ростуть уздовж ліній напруженості електричного поля і утворюють упорядковані структури.

1.4 Основні області застосування вуглецевих наноматеріалів

Літературні дані щодо властивостей та застосування вуглецевих наноматеріалів надзвичайно обширні. В даній роботі не уявляється можливим дати навіть невеликий огляд по даному напрямку. Тим не менш, існує велика кількість оглядових робіт, в яких узагальнені основні напрямки застосування ВНТ [84, 85].

Області застосування ВНТ можна умовно поділити на дві групи: використання в мініатюрних виробках та пристроях («працюють» індивідуальні ВНТ) та застосування у вигляді порівняльно масивних виробів та деталей («працює» багато ВНТ). В першому випадку це електронні прилади та пристрої, включаючи понадмалі та понадшвидкі комп'ютери, автоемісійні катоди, зонди в скануючих електронних мікроскопах, високочастотні резонатори, нанопіпетки і т.ін. В другому випадку— це наповнювачі в різних композитах (легких, міцних, при необхідності тепло- та електропровідних, поглинаючих енергію удару, електромагнітне та інші види випромінень); матеріали для хімічних джерел струму та акумулятори газів, носії каталітичних систем та адсорбенти [36].

В електропровідних наноматеріалах діаметром в декілька нанометрів провідність стає близькою до одновимірної і можливе спостереження квантових ефектів, спеціальних магнітних та емісійних властивостей [86].

В атомно-силових мікроскопах ВНТ застосовують в якості зондів [87]. Нанотрубку можна використовувати в якості атомно-молекулярного насосу для нанесення на поверхню окремих молекул або атомів [88]. ВНТ також застосовують в якості наноінденторів для вимірювання мікротвердості [89].

Пучки БВНТ діаметром 20-30 нм, вирощені на підкладці, покритій шаром SiO_2 , можуть знайти застосування в інтегральних мікросхемах наступного покоління та в мікроелектромеханічних пристроях [90].

Вуглецеві нанотрубки, наповнені залізом, а також інтерметалідами самарія з кобальтом, застосовуються в магнітних чорнилах та тонерах. ВНТ, заповнені карбідами тугоплавких металів (TaC , NbC , MoC), можуть використовуватися у якості надпровідників [91]. Поєднання вуглецевих нанотрубок з різною хіральністю утворюють нанодіод, а трубка, що лежить на поверхні окисленої кремнієвої пластини – канал польового транзистора [92].

Нанотрубки з регульованим внутрішнім діаметром являють собою основу ідеальних молекулярних сит високої селективності та газопроникності, контейнерів для зберігання газоподібного палива, каталізаторів і т.ін. Нанотрубки також можуть бути використані як сенсори, атомарногострі голки, елементи екранів дисплеїв понадвисокого розподілення і т.ін. [93].

Висока активність досліджень, направлених на використання вуглецевих наноматеріалів в медицині та фармакології, здійснюється в двох основних напрямках: 1) використання ВНТ в якості носіїв лікарських препаратів, які доставляють необхідні молекули в задану точку організму; 2) застосування ВНТ в якості діагностичного засобу, фізичні характеристики якого змінюються в результаті приєднання молекул та радикалів певного типу, – наприклад, антигенів та антитіл [94]. Застосування ВНТ для модифікування полімерних матриць їх біосумісність [95], тому такі композити являються перспективними для виготовлення хімічно стійких медичних імплантів з підвищеними міцнісними та необхідними ваговими характеристиками [96].

Дуже перспективним є застосування ВНТ та нанокompозитів на їх основі у водоочисних системах [97]. Дезинфікуючі можливості нового покоління подібних наноматеріалів дають надію відмовитись від використання хлору та зменшити виробництво канцерогенних сумішей.

На даний момент жоден з існуючих методів зберігання водню не є достатньо ефективним для здійснення безпечного відновлюваного використання та транспортування газоподібного водню [98]. ВНТ мають унікальні структурні властивості, які роблять можливим зберігання водню вуглецевим матеріалом, що вміщує ВНТ [99]. Оскільки ВНТ являється поверхневою структурою, вся її маса знаходиться в поверхні її шарів. Це визначає аномально високу питому поверхню нанотрубок, що, в свою чергу, визначає особливості їх електрохімічних та сорбційних характеристик. Відстань між графітовими шарами в БВНТ (0,34 нм) достатньо велика для того, щоб в їх проміжку могла розміститися деяка кількість речовини. Тим самим ВНТ можуть розглядатися як унікальна ємність для зберігання речовин, які знаходяться у газоподібному, рідкому або твердому стані. Висока сорбційна властивість графітової поверхні та можливість заповнювати ВНТ різними речовинами дозволяють, з одного боку, впливати на їх фізико-хімічні властивості, а з іншого, зтворювати пристрої для зберігання газоподібних та конденсованих матеріалів. У випадку успіху цих досліджень можна очікувати створення нового типу автомобільних двигунів, які зможуть використовувати у якості палива водень і будуть відрізнятися високим ступенем екологічної безпеки.

Нанокompозитні метали, до складу яких входять ВНТ, характеризуються підвищеною міцністю, електропровідністю [100], теплопровідністю, стійкістю до корозії. Так, наприклад, додавання до алюмінієвої матриці 5 ваг.% ВНТ підвищує міцність на розрив на 50%, а жорсткість на 23% у порівнянні з чистим алюмінієм [101].

Із введенням БВНТ суттєво змінюються трибологічні властивості матеріалів та фрикційних виробів з них. Так, коефіцієнт тертя при контакті пластин модифікованого вуглецевими нанотрубками поліетилену високої щільності з обертальним недеформованим контртілом при високих

швидкостях (0,87 та 1,74 м/с) зменшується у порівнянні з коефіцієнтом тертя для вихідного полімеру на 80% [102].

Важливим моментом при створенні композиційних покриттів, зміцнених ВНТ, є забезпечення високих значень сили адгезії покриття до підкладки, тобто до твердих сплавів або швидкоріжучих сталей. Найбільший ефект адгезійної міцності такого покриття можна очікувати, якщо забезпечити ріст ВНТ безпосередньо на поверхні підкладки, закріпивши їх торцями до неї.

Створення таких композитів відкриває перспективи їх застосування в якості конструкційних матеріалів в авіації, машинобудуванні, ракетобудуванні і т.ін., де співвідношення міцності до ваги виробу має принципове значення.

1.5 Композитні матеріали на основі ВНТ

В композиційних матеріалах з вуглецевими нанотрубками в якості матриці, як правило, використовується пластик, смола або метал. При введенні ВНТ в матрицю зростають жорсткість, пружність, міцність. Матеріал стає менш схильний до утворення тріщин [93].

Оскільки міцність композитів зростає із зменшенням розмірів зміцнюючих часток і відстаней між ними, рівномірний розподіл ВНТ в матриці дає суттєве покращення їх механічних властивостей у порівнянні з властивостями використовуваних в наш час композитів. Більшість опублікованих в цій області робіт присвячено композитам з полімерною матрицею, в той час як досліджень по композитам з металевою матрицею небагато. Між тим металоматричні композити – метали, зміцнені частинками твердих речовин, що мають високу міцність та в значній мірі зберігають властивості металів (пластичність, тепло- та електропровідність), – є перспективними конструкційними та функціональними матеріалами [103].

Одна з найважливіших задач при створенні конструкційних композитів – забезпечення передачі навантаження з матриці на зміцнюючі елементи. Так,

наприклад, для поліпшення зчеплення вуглецевих волокон з матрицею в композиті часто застосовують покриття трубок додатковою оболонкою кремнію товщиною декілька десятків атомних шарів.

Значне зміцнення в композитах, безпосередньо пов'язане з наявністю ВНТ, можна пояснити тим, що нанотрубки утворюють скупчення в міжзеренних границях, що сприяє накопиченню більш високої щільності дислокацій спочатку в самих границях, а потім, через виникнення внаслідок цього дальнодіючих напружень і в приграничних областях, і в тілі зерен [104].

ВНТ мають легку вагу $\sim 2 \text{ г/см}^3$ [105]. Їх трубчаста морфологія та надзвичайні механічні властивості роблять їх ідеальним зміцнюючим матеріалом для металевих матриць [106].

В роботі [107] перераховані основні фактори, які суттєво впливають на кінцеві властивості композитів з металевою матрицею, зміцнених ВНТ: 1) відмінності у властивостях ВНТ, що поставляються різними виробниками; 2) складність розчеплення агломератів та рівномірного розподілу ВНТ у металі; 3) проблема компактування суміші порошку металу та ВНТ; 4) широка варіація коефіцієнту форми ВНТ; 5) можливість хімічних реакцій між вуглецем та металом, що призводить до утворення крихких карбідів.

Незважаючи на різноманіття фізичних властивостей ВНТ, існує ряд факторів, які стримують їх широке застосування. Важливими проблемами при створенні нанокомпозитів з ВНТ є складність гомогенного розподілу нанотрубок в обсязі матеріалу і забезпечення їх міцного зв'язку з молекулами матриці. Головним чином це пов'язано з тим, що внаслідок взаємодій Ван-дер-Ваальса ВНТ схильні до утворення неупорядкованих агрегатів [108]. Тому для ефективного використання нанонаповнювача в системі повинно здійснюватися превалювання взаємодії молекул матриці з ВНТ в порівнянні зі взаємодіями трубок між собою [109].

Більшість публікацій з отримання композиційних матеріалів на основі металів, зміцнених вуглецевими наноструктурами, виконано методами

порошкової металургії, які полягають в отриманні брикету – компакту з порошку з наступною його гарячою деформацією [110, 111]. Компакти отримують за допомогою електроіскрового спікання, холодного пресування і спікання, вибухового компактування, гарячого ізостатичного пресування, гарячого пресування, екструзії, високотемпературної прокатки та ін. [110, 112, 113]. Однак ці процеси проводяться при високих температурах, коли можливе утворення сполук вуглецю з металом. Тому великий інтерес привертають до себе низькотемпературні технології.

Дисперсія ВНТ та пористість являються двома основними факторами, які впливають на механічні властивості композита метал-ВНТ. Наприклад, агломерація вуглецевих наноструктур приводить до значного зниження властивостей матеріалу, оскільки наноструктури виступають в ролі концентраторів напружень. В роботі [112] наведено дані по механічним властивостям металевих матеріалів, зміцнених ВНТ. Наприклад, для композитів алюміній – 2 об.% ВНТ, межа міцності композитів варіює від 150 до 520 МПа в залежності від методу приготування зразків. Однією з причин такого розширення значень є те, що різні методи обробки приводять до зміни мікроструктури і розподілу ВНТ і, отже, до різного ступеня зміцнення.

Існує ряд проблем, які перешкоджають введенню ВНТ в полімерні [114] та металеві матеріали. Серед них треба відмітити високу хімічну інертність та низькі показники змочуваності вуглецевих наночасток. Низька термічна стабільність ВНТ не дозволяє очікувати позитивного ефекту від введення нанотрубок в розплави металів. При цьому найбільш вірогідними являються процеси утворення карбідів, що не завжди є бажаним ефектом.

Було показано [115], що вуглецеві нанотрубки мають властивості, аналогічні графіту, а саме, метали погано змащують їх поверхню. Це означає, що якщо БВНТ використовувати в якості армуючих елементів в композитах з металевою матрицею без обробки їхньої поверхні, то буде важко досягнути високої міцності міжфазного зчеплення [116]. У зв'язку з цим модифікування

поверхні БВНТ неорганічними та органічними покриттями, що дозволяють змінити властивості композитів, є необхідним. В іншому випадку шар з порожнечами або зазорами може послабити зв'язок між БВНТ и металевою матрицею, що призведе до зниження очікуваної переваги металевої матриці, армованої БВНТ. В той же ж час відомо, що при введенні ВНТ в якості зміцнювача в матеріали на основі заліза існує ймовірність виникнення термодинамічної нестійкості системи, при цьому вуглець з ВНТ може прагнути перейти в твердий розчин під час спікання з порушенням структури ВНТ [117]. Відомо [118], що з метою їх захисту від розчинення в металевій агресивній матриці використовують металеве покриття на ВНТ, в тому числі і мідне.

1.6 Постановка задач дослідження

Огляд літературних джерел показав, що вуглецеві наноструктури можуть виявитися дуже ефективними компонентами для формування заданих властивостей масивних матеріалів та покриттів, якщо їх використовувати у незмінному вихідному стані у якості зміцнювачів або наповнювачів у композиціях, наприклад, з різними металами. В той же час, питання механізмів цілеспрямованого синтезу ВНТ із заданими властивостями на заданих поверхнях до цього часу є надзвичайно актуальними, а сучасні технології отримання композиційних покриттів ВНТ-метал відрізняються складністю та багатостадійністю технологічних етапів, які потребують різноманітного обладнання.

Існуючі фізичні PVD (вакуумне напилення) та хімічні CVD методи отримання ВНТ мають обмежені можливості керування процесом зародження та ростом, а також їх структурою та, відповідно, властивостями. Тому перспективним напрямком в дослідженні ВНТ є розробка нових технологій, які мають більше ступенів керування процесом формування ВНТ. Дуже

фективним методом впливу на процеси синтезу ВНТ є добавляння плазмової компоненти робочого газу в зону реакції. Кожен іон газу приносить на каталітичну частинку енергію не меншу від енергії іонізації, тобто порядку 5-7 еВ, що в перерахунку на температуру складає $\sim 5 \cdot 10^4 - 7 \cdot 10^4$ К. Регулюючи склад плазми робочого газу, температуру його компонент, густину можна в широких межах впливати на процеси синтезу ВНТ.

Виходячи з вищесказаного, метою даної роботи є встановлення закономірностей впливу регульованої плазмової компоненти на плазмохімічний синтез структурованого вуглецю на металевих та неметалевих підкладках з метою отримання композиційних покриттів.

Для досягнення цієї мети поставлені наступні наукові завдання дослідження:

1. Модернізація промислової установки шляхом конструювання та виготовлення додаткових пристроїв для: формування каталітичних центрів; іонізації робочого газу; керування плазмовою компонентою в зоні синтезу.

2. Встановлення рівня впливу плазмової компоненти на процеси синтезу вуглецевих нанотрубок та отримання їх при такому впливі на модельних неметалевих підкладках.

3. Визначення фізико-технологічних умов отримання вуглецевих нанотрубок на різних, включаючи металеві, підкладках при різних параметрах плазми та умовах плазмохімічного синтезу.

4. Здійснення якісного та кількісного аналізу розподілу ВНТ на різних поверхнях, синтезованих в залежності від технологічних умов синтезу, таких як температура, тиск, склад газової робочої речовини, добавляння хімічно активних газів, тривалість синтезу, товщина каталітичного шару і т.ін.

5. Проведення аналізу будови, морфології, структурних властивостей отриманих ВНТ, осаджених на різних матеріалах підкладки.

6. Розробка і реалізація технологічної моделі отримання композитів на основі ВНТ з металічною матрицею.

РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Підготовка зразків до синтезу

В якості робочих поверхонь для синтезу ВНТ використовувалися підкладки з наступних матеріалів: кремній (з чистою та окисленою поверхнею), полірований корунд (полікор), титан марок ВТ1-0, ВТ6 (в чистому вигляді та з нітридом титану, нанесеним на поверхню). Розміри використовуваних підкладок з кремнію та полірованого корунду були не більшими, ніж 40x20 мм; розмір підкладок з титану становив 10x10x3 мм.

Використовувалися поліровані кремнієві пластини декількох типів: леговані бором з орієнтацією (100) товщиною 275 ± 25 мкм; леговані арсеном з орієнтацією (111) товщиною 300 ± 25 мкм, а також окислені кремнієві пластини, леговані бором, з шорсткою поверхнею, товщиною 200 ± 20 мкм.

Природа матеріалу модельних підкладок Si/SiO₂, Al₂O₃ та кварцю була обрана з урахуванням відсутності хімічної взаємодії з металом-катализатором при високих температурах. Пластини кремнію з метою утворення на поверхні пасивуючої плівки SiO₂ окислювались в лабораторній муфельній печі в атмосфері повітря при температурі 800-900°C впродовж 4-8 годин.

З метою виключення неконтрольованого впливу геометрії поверхні титанової підкладки на поверхневу дифузію атомів металу-катализатору при відпалі плівки, перед нанесенням нітриду титану зразки готували наступним чином: зразки з титану марок ВТ1-0 та ВТ6 шліфувалися на шліфувальній бумазі до 12-го класу чистоти. Перед нанесенням катализатора на поверхню підкладки вони протиралися бензином «Калоша», потім промивалися в етиловому спирті з активацією очищення шляхом обробки в ультразвуковій ванні. Час промивки становив 5 хв. Далі зразки ретельно промивалися в дистильованій воді та просушувалися на повітрі. З метою очищення зразків від адсорбованих газів та активації їх поверхні підкладки піддавалися

фінішній обробці у вакуумній камері установки ННВ-6,6-И1 типу «Булат» шляхом бомбардування поверхні іонами аргону з джерела плазми типу комірки Пеннінга [119]. Параметри очистки в розряді: відстань зразків від кільцевого аноду джерела Пеннінга ~ 80 мм, напруга зміщення на столик зі зразками -100 В, тиск аргону в камері $P_{\text{Ar}}=5 \cdot 10^{-1}$ Па, час обробки ~ 3 хв. Сигналом завершення очистки поверхні була відсутність паразитних пробоїв. Оскільки процес напилення плівки металу-катализатору та її наступний відпал здійснювалися в одному технологічному циклі без розгерметизації вакуумної камери, стан поверхні підкладок практично зберігався незмінним.

2.2 Установка ННВ-6,6-И1 типу «Булат»

В роботі приймалося до уваги, що подальша розробка технології отримання ВНТ повинна відповідати умовам промислового виробництва, тобто базуватися на існуючих промислових установках з певною необхідною модернізацією. В якості такої установки було обрано поширену на підприємствах установку іонно-плазмового напилення з дуговим розпиленням катоду ННВ-6,6-И1 з промислової лінійки установок типу «Булат», призначених для напилення іонно-плазмових покриттів з фаз втілення при використанні реакційного газу за допомогою методу КІБ [120].

Метод КІБ у порівнянні з іншими методами іонно-плазмового напилення покриттів (магнетронний, термічний, високочастотний) дозволяє отримувати до 80 відсотків іонної компоненти у продуктах дугового розпилення катоду. Поряд з електронною і іонною компонентами в плазмі дугового розряду можуть існувати також різні заряджені і збуджені комплекси атомів різного складу та величини заряду [121]. Аббревіатура КІБ (конденсація з іонним бомбардуванням) була прийнята у країнах колишнього СРСР, а в інших країнах світу цей метод більш відомий під назвою Physical Vapor Deposition (PVD). Його вперше було теоретично обґрунтовано та доведено до

практичного застосування для отримання іонно-плазмових покриттів з фазами втілення, зокрема, нітриду титану TiN, в Харківському фізико-технічному інституті (нині Національному науковому центрі «Харківський фізико-технічний інститут» (ННЦ ХФТІ)) такими відомими вченими як В.Т. Толок, І.І. Аксьонов, В.М. Хороших, В.Г. Падалка та ін.

Проведену в рамках даної роботи модернізацію установки ННВ-6,6, а відтак і усіх інших подібних установок іонно-плазмового напилення з дуговим розпиленням катоду, можна також вважати подальшим розширенням можливостей методу КІБ для вирішення принципово нової задачі – створення покриттів з ВНТ на підкладках різного складу, або покриттів, що мають у своєму складі вирощені в одному технологічному циклі ВНТ.

Установка ННВ-6,6 дозволяє поєднувати процеси PVD і CVD в одному або різних технологічних циклах. У нашій роботі принципова можливість використання реакційного газу, що закладена в установку, була використана для отримання атомів або комплексів атомів вуглецю при дисоціації вуглецьвміщуючого газу (ацетилену – C_2H_2) в якості необхідних складових для вирощування ВНТ методом CVD. Модернізація установки ННВ-6,6 під цю задачу дала змогу суттєво розширити можливості керування структурою та властивостями ВНТ в процесі їх вирощування. Детально модернізація установки описана в Розділі 4.

Основним вузлом установки для формування тонких плівок каталізатора являється плазово-дуговий пристрій (ПДП або електродуговий випаровувач), в якому випаровування матеріалу з поверхні катоду відбувається завдяки електричній дузі з високою концентрацією енергії в елементарній катодній плямі. Продуктами дугового розпилення являються іони металу твердофазного катоду, атоми, а також комплекси атомів та мікрокраплі.

На Рис. 2.1 приведено схему типової установки іонно-плазмового напилення покриттів в вакуумі ННВ-6,6-І1 типу «Булат».

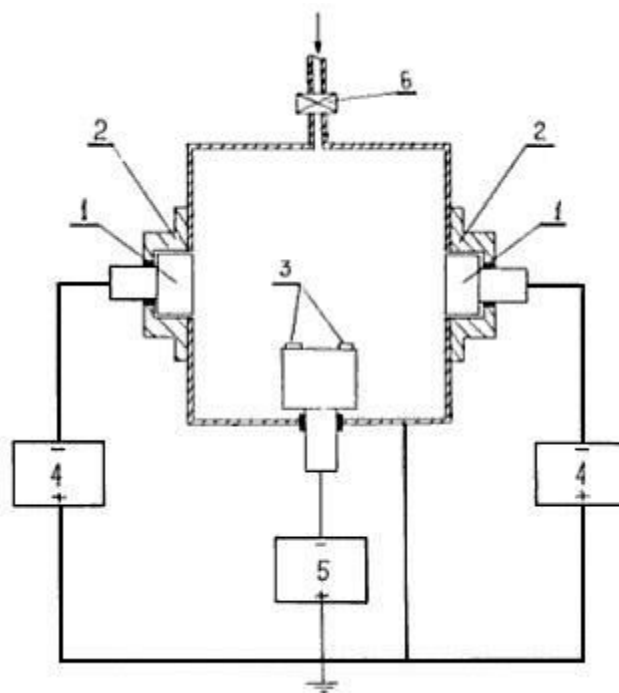


Рис. 2.1 Принципова схема основних вузлів установки іонно-плазмового напылення в вакуумі ННВ-6,6-И1 типу «Булат» (елементи вакуумної системи не показано): 1) електрод (катод), що розпилюється дугою в магнітному полі; 2) анод - заземлена стінка камери; 3) підкладки; 4) джерела живлення дуги випаровувача; 5) джерело напруги зміщення підкладки; 6) клапан-регулятор подачі реактивного газу.

Для напуску газу було обрано двоканальну систему напуску газів США-2 з п'єзокристаличним приводом запірного пристрою. Ця система дозволяє одночасно напускати в вакуумну камеру та незалежно регулювати тиск двох газів, які можуть змішуватися на виході системи в загальному газопроводі. Тиск робочих газів регулювався в межах $10^{-3} \div 10$ Па.

2.3 Методи дослідження та аналізу структур ВНТ

Растрова електронна мікроскопія. Оскільки досліджувані об'єкти мають розміри деталей зображення на рівні декількох нанометрів, необхідно було проводити дослідження на растровому мікроскопі високого розділення при збільшенні порядку $\times 200\,000$. Для виконання цієї потреби використовувалися

скануючі електронні мікроскопи JSM-6490LV та JSM-6700F (фірма Jeol, Японія), а також електронний мікроскоп TESCAN MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехія). РЕМ-дослідження проводили в режимі вторинних та відбитих електронів при прискорюючій напрузі 10-15 кВ. Зображення отримували при збільшеннях до $\times 200000$ і реєстрували в цифровому вигляді.

Рентгеноспектральний мікроаналіз. Рентгеноспектральний мікроаналіз зразків в рамках даної роботи здійснювався за допомогою аналітичного комплексу JEOL JSM-6700F інтегрованого з енергодисперсійним спектрометром (ЕДС) Oxford Instruments INCA Energy 300 SEM, а також енергодисперсійного спектрометру Oxford Instruments X-max 80 mm² з програмним пакетом INCA на базі растрового електронного мікроскопу TESCAN MIRA 3 LMU. Локальність вимірювань складала до 1 мкм.

Дані мікрорентгеноспектрального аналізу оформлялися у вигляді стандартних протоколів, які складаються зі знімку мікроструктури досліджуваної області зразка, таблиці даних у ваговому та атомарному співвідношеннях та рентгенівських спектрів. Дослідження проводилися за прискорюючої напруги 10 кВ і струмом пучка приблизно 5 нА, робоча відстань складала 10 мм, розмір фокусної плями - 60 умовних одиниць.

Спектроскопія комбінаційного розсіювання світла. Спектри комбінаційного розсіювання світла (КРС) досліджуваних в даній роботі зразків записано з використанням подвійного монохроматора ДФС-24. Дослідження проводилися при кімнатній температурі. В якості джерела збудження спектрів використовувалася лінія випромінювання аргонного лазера ЛГН-503, з довжиною хвилі $\lambda=514.5$ нм (2,41 еВ) та роздільною здатністю 2 см⁻¹. Щоб уникнути нагріву ВНТ потужність лазера була встановлена на рівні $P \sim 30-50$ мВт. Випромінювання за допомогою лінзи фокусувалося на зразку у вигляді вузької смуги довжиною 7 мм та шириною 0,2 мм. Кут падіння лазерного пучка на досліджуваний зразок становив 45°.

Дослідження отриманих ВНТ проводились в науково-дослідній лабораторії «Електронно-оптичні процеси» Київського національного університета імені Тараса Шевченка.

Скануюча атомно-силова мікроскопія. Морфологія, характер розподілу та розміри наночасток каталізатора після нанесення на підкладку та дифузійного відпалу з метою коалесценції вивчалися за допомогою високовакуумного скануючого зондового мікроскопу JSPM-4610 (Jeol, Японія) в режимі атомного силового мікроскопу (АСМ). Параметри отримання зображень були наступними: розмір зображення 240,0x220,0 нм; висота зображення до 22,4 нм; час експозиції в точці 333,33 мкс. В якості скануючого зонда використовувався кантілевер з алмазним вістря NSG-10-DLC. Робочий вакуум був не гірший 10^{-7} Па.

Комп'ютерна обробка результатів досліджень. Для оцінки розмірів та кількості каталітичних центрів використовувалась програма ImagePro Plus-4.5, яка дозволяє визначити фактичний розмір об'єкта [122]. В якості характеристики геометричних параметрів було обрано: лінійні розміри каталітичних центрів (довжина, ширина) та їх загальна площа.

Графічний матеріал оброблявся за допомогою програми Origin 8.0, яка являє собою повнофункціональний науковий пакет програм для аналізу даних, обробки математичних і статистичних функцій, побудови графіків цих функцій, а також візуалізації табличних даних. Для світлової корекції графічного матеріалу та побудови функціональних схем використовувалась програма Adobe Photoshop-6.1, яка являє собою багатофункціональний графічний редактор.

Викладені застосовувані методики дозволили виконати весь комплекс досліджень, що завершився створенням моделі композиту ВНТ-метал у вигляді шару міді, нанесеної на ВНТ.

РОЗДІЛ 3. ПРОЦЕСИ, ЩО ВІДБУВАЮТЬСЯ У ВУГЛЕЦЕВІЙ ПЛАЗМІ ПРИ ДУГОВОМУ РОЗПИЛЕННІ ГРАФІТОВОГО КАТОДУ

Отримувати ВНТ із контрольованими властивостями можливо лише при повному розумінні механізмів їх синтезу на поверхні центрів кристалізації (ЦК), геометрії, властивостей та складу цих центрів, а також процесів наступного вирощування структур, включаючи всі цикли цього складного процесу.

Історично ВНТ були вперше отримані в достатній кількості і вивчені на установках з дуговими розрядами високого тиску [55], де джерелом парів вуглецю і металу-каталізатора являється вуглецевий випаровуваний анод, допований металом-каталізатором. В нинішній час існує декілька уявлень щодо механізму формування ВНТ в такому дуговому розряді. Цій темі присвячено багато оригінальних праць та оглядів [123-130], але загальноприйнятого, вичерпного розуміння механізмів формування та властивостей центрів кристалізації та наступного росту на них нанотрубок дотепер не існує.

На сьогоднішній день існують теоретичні моделі щодо механізму виникнення та взаємодії заряджених часток в плазмі дугового розряду вуглецевого аноду, допованого металом – так звана модель VLS (Vapor-Liquid-Solid) [125]. В основу моделі покладено процеси, що відбуваються саме на металевих кластерах, що утворюються в розрядному проміжку, а далі процеси всередині них і на поверхні, при їх руху від катоду до підкладки [125]. Ці уявлення іноді суперечать існуючим експериментальним результатам досліджень низькотемпературної плазми дугового розряду, через що їх не можна застосовувати безпосередньо при розробці технологій формування наноструктурного вуглецю.

Виникає нагальна проблема експериментальної корекції існуючої моделі, а звідси, напрямків пошукових робіт, пояснення отриманих результатів,

усвідомлення причин тих чи інших розбіжностей теорії та експерименту. Тому нами пропонується альтернативна модель процесів утворення наноструктурних станів вуглецю в плазмі дугового розряду високого тиску з випаровуваним анодом та на підкладці, яка можливо буде використовуватися в якості фундаментальної основи створення перспективних технологій з метою подальшого практичного їх застосування.

3.1 Сучасні моделі утворення вуглецевих нанотрубок

Побудувати однозначну картину фізичних процесів, що приводять до появи ОВНТ в потужній дузі з графітовими електродами в присутності буферного газу високого тиску, складно. По-перше, фізика сильнотривового газового розряду при тисках, близьких до атмосферних, в плазмі якого присутній цілий спектр різних часток [131], дуже складна. По-друге, дослідження проводяться на установках, які дуже сильно відрізняються як за конструкцією, так і за технологічними параметрами. До суттєво важливих особливостей конструкцій установок синтезу ВНТ належать: розміри, форма та взаємна орієнтація графітових електродів (анода і катода), розміри та матеріал вакуумної камери, умови її відкачування, умови нагріву/охолодження стінок камери, місце та спосіб напуску буферного газу та місце розташування відкачного отвору, величина температури колектору наночасток та умови охолодження електродів. Часто експериментатори не зупиняються детально на цих тонких деталях конструкцій і технологічних особливостях процесу, вважаючи їх другорядними, але насправді це далеко не так.

Як відомо, для вирощування ОВНТ шляхом дугового розпилення графітового аноду, він обов'язково повинен вміщувати домішки каталізаторів від десятих долей вагових відсотків до кількох одиниць, а іноді і більше. В якості каталізаторів, як правило, використовують такі метали як Fe, Co, Ni, рідкоземельні та інші метали перехідної групи та їх сплави. При цьому анод

виготовляють або цілком з композита шляхом змішування та пресування порошків металу та графіту, або в графітовому аноді просвердлюють отвори та наповнюють їх сумішшю вуглецевого пилу з порошками каталізатора (багатокомпонентні електроди) [132]. Вуглецевий пил може бути різним за структурою та за розміром мікро- або наночасток (від одиниць нанометрів до одиниць мікрометрів) [133]. Каталітичні порошки, як правило, мають розміри від одиниць мікрон та більше [134]. Схожі композити використовуються і для мішеней, коли трубки синтезуються при лазерній абляції матеріалів [135]. Особливо відмітимо важливий експериментальний факт: якщо в випаровуваний анод, який є, власне, джерелом робочого матеріалу в розрядному проміжку (або в лазерну мішень, коли синтез здійснюється методом лазерної абляції), закладаються порошки каталізатора з розміром зерен в декілька мікрон, то при діагностиці продуктів синтезу як в сажі дугового розряду, так і в продуктах лазерної абляції, реєструються наночастинки значно меншого розміру – від одиниць до 30–50 нм [136]. Крім того, якщо в анод (або в лазерну мішень) було закладено декілька каталізаторів у визначеному відсотковому співвідношенні до графіту, то металеві наночастинки, з яких виростають нанотрубки, зберігають відсоткове співвідношення компонентів, близьке до початкового, закладеного в розпилуваному матеріалі [137]. Це є дивовижним фактом, якщо приймати як за істинні відомі моделі зародження та росту трубок в дуговому розряді VLS (vapor–liquid–solid) [138; 139] чи SLS (solid-liquid-solid) [128].

В цих моделях первинною є нанокрапля конденсованого пару металевого каталізатора. Ця крапля в подальшому пересичується вуглецем, який потрапив на неї тим або іншим чином. Далі вуглець утворює центри кристалізації на пересиченій ним нанокраплі. Ці центри розвиваються в одну або декілька нанотрубок за рахунок вуглецевих часток, які продовжують потрапляти на поверхню нанокраплі (див. Рис. 3.1).

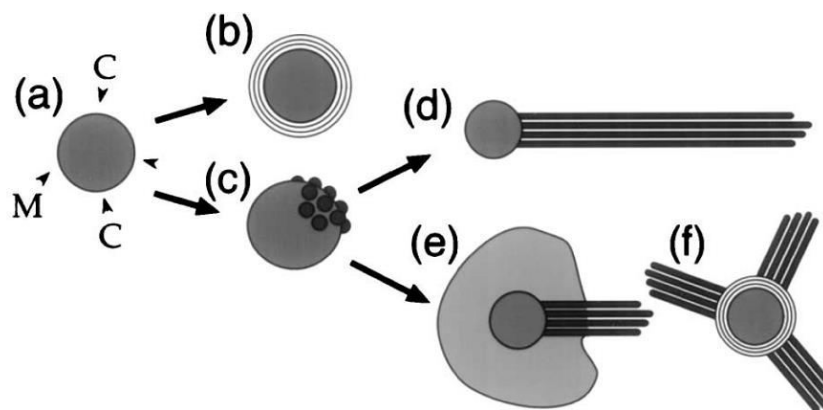


Рис. 3.1 VLS-модель утворення та росту ОБНТ в плазмі дугового розряду: а) утворення комплексу метал-вуглець; б) формування графенових шарів; в) зародження ВНТ; д, е) зростання ВНТ [140]

Однак малоімовірно, щоб при гетерогенній конденсації компонент металевого пару каталізаторів, які мають сильно відмінні температури плавлення (наприклад, Ni та Y), а також інші відмінні фізичні та хімічні властивості, всі компоненти змогли б зберегти близьке відсоткове співвідношення в нанокраплі таким саме, як в матеріалі аноду.

Тим не менш, детальні експериментальні дослідження показали [136], що співвідношення компонент каталізаторів в металевих нанокраплях комірної сажі добре корелює з їх співвідношенням в розпилюваному аноді. Та ж особливість підтверджується і в експериментах з лазерною абляцією [141].

Як це може відбуватися з точки зору VLS-моделі або близької до неї SLS-моделі? Мабуть, існують інші (крім гетерогенної конденсації) механізми генерації гетерогенних нанокрапель, що реєструються експериментально в продуктах синтезу нанотрубок.

Ми вважаємо, що класична VLS-модель зародження та росту ОБНТ в плазмі дугового розряду високого тиску дуже малоімовірна. На користь такого твердження свідчать наступні експериментальні факти. З даних багатьох робіт (див., напр., [140, 142, 143]) слідує, що розміри каталітичних часток, що виявляються в сажі, зібраній з різних частин експериментальних установок, знаходяться в межах 5–20 нм (зустрічаються і до 50 нм). Якщо б

ступінь пересичення металевих часток вуглецем складала навіть 50 атомних відсотків, то максимальна кількість вуглецю яка може виділитися при охолодженні гетерогенної частинки діаметром 10 нм було б $10^4 \div 10^5$ атомів. За оцінками [126; 136] навіть одна нанотрубка діаметром 5 нм та довжиною ~ 1 мкм містить $10^5 \div 10^6$ атомів вуглецю. Але в багатьох експериментах виявлено, що нанотрубки об'єднуються в пучки, що нараховують декілька десятків нанотрубок [144]. Отже, кількості атомів вуглецю, що міститься в металевій наночастинці, може вистачити лише на зародження центрів росту пучків нанотрубок. Подальший ріст нанотрубок може відбуватися лише за рахунок приходу додаткових атомів вуглецю та їх комплексів, які існують в плазмі дугового розряду. Такі атоми осаджуються на каталітичну частинку або в процесі її руху всередині камери, або коли вона висадила на конструктивну частину установки. Відомо [145], що в плазмі дугового розряду генеруються вуглецеві комплекси з десятків атомів. Принаймні, в дуговому розряді поряд з ВНТ серед продуктів синтезу присутні і фулерени [146], а отже, «будівельний матеріал» для них. Таким чином, на зростаючий пучок вуглецевих трубок та на вільну поверхню каталітичної частинки, з якої виростають трубки, приходять всі частинки, що знаходяться в дуговій плазмі (атоми, молекули, ланцюжки та кільця атомів, іони цих компонент). Складно уявити одночасний зріст в таких умовах внутрішніх та зовнішніх трубок у пучку з однією і тією самою швидкістю. Але саме таке зростання спостерігається експериментально, оскільки довжина трубок у пучку завжди однакова. Крім того, складно знайти відповідні механізми розриву зв'язків між атомами в сформованих комплексах вуглецю, що приходять як на поверхню каталітичної частинки, так і на поверхню самих трубок, а отже їх інтегрування в конструкцію зростаючої трубки. Адже ж для того, щоб атоми вуглецевого комплексу могли інкорпоруватися в металеву частинку, а потім дифундувати через неї в потрібне місце нанотрубки, що зростає, вони повинні спочатку звільнитися від зв'язків всередині комплексу [147]. Але як це може

відбуватися рівномірно безпосередньо на відкритому кінці поверхні кожної з трубок пучка, що формується, де взагалі немає каталізатора?

Наступним фактом, що визиває сумніви при використанні VLS-моделі у випадку такого дугового розряду, являється невідповідність між температурою середовища, в якій повинна відбуватися початкова конденсація каталітичних часток, та її фактичним значенням. Одностінні нанотрубки у великій кількості виявляються у комірковій сажі катода на ділянках, розташованих на відстані порядку радіуса аноду [148]. Вимірювання температури плазми [148; 149] (Рис. 3.2) показали, що навіть на відстанях $\sim 2r_a$ (r_a – радіус анода) температура C_2 – компоненти плазми, а отже, і інших компонент в умовах LTE (local thermodynamic equilibrium) складає $\sim 3000^\circ\text{K}$ [148].

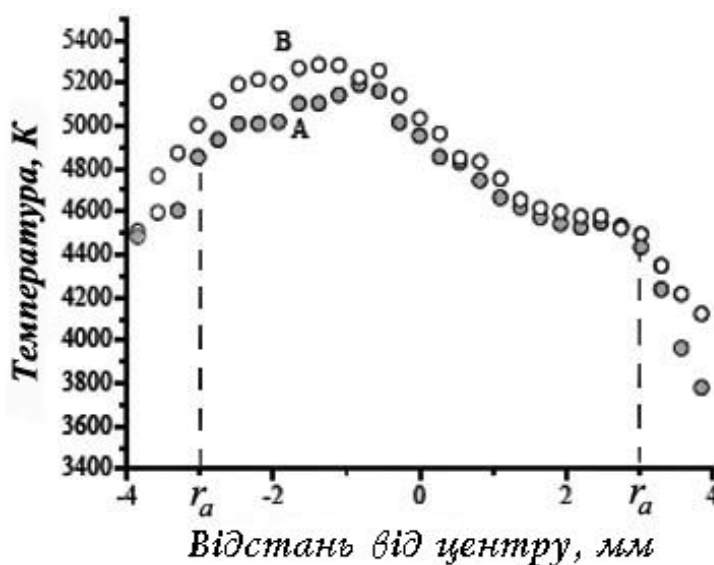


Рис. 3.2 Розподіл температури плазми для електродів А (щільність $\rho=1,38 \text{ г/см}^3$) та В ($\rho=1,61 \text{ г/см}^3$) в дуговому розряді [148]

Ці значення суттєво вище температури кристалізації багатьох металів, які використовують в якості каталітичних добавок. Значить, в цій зоні не може відбуватися окрема конденсація металевого пару відносно низькотемпературного стандартного каталізатора, яка в моделі VLS являється ключовою ланкою механізму формування нанотрубок. Але якщо немає

каталітичних часток, то відповідно до VLS-моделі не повинно бути і наступного синтезу нанотрубок.

Проведений вище аналіз породжує сумнів в істинності обговорюваної моделі формування нанотрубок, що приймається в дуже багатьох роботах та дозволяє висловити альтернативний механізм їх утворення. *Ми вважаємо, що основну роль в механізмі зародження та росту одностінних вуглецевих нанотрубок при дуговому розряді з високими тисками буферного газу відіграють не каталітичні, а вуглецеві наночастинки.*

3.2 Аналіз експериментальних даних, покладених в розробку нової моделі формування ВНТ

Ще в ранніх публікаціях по експериментальному визначенню температури плавлення графіту [150; 151] було виявлено, що при деяких режимах функціонування дугового розряду графітовий анод випаровується не тільки у вигляді окремих атомів, але також у вигляді нанокристалів розміром в декілька одиниць нанометрів. Нанокристали експериментально спостерігалися при нагріві графітового аноду вже при $\sim 2950^\circ\text{K}$. Нанокристали вуглецю, що з'являються в розрядному проміжку, на наш погляд, можуть бути головними об'єктами сценарію утворення нанотрубок. В роботі [150] емісія нанокристалів вуглецю спостерігалася головним чином при режимах, коли струм дуги був близьким до $\sim 10\text{ A}$. Однак в переважній більшості експериментів по утворенню нанотрубок струми дуги сягають величин $\sim 100\text{ A}$, а іноді і більше. З ростом струму дугового розряду концентрація плазми зростає, а також збільшується температура як аноду, так і плазмових компонент [152], тому зростають шанси на появу нанокристалів графіту в розрядному проміжку. Будь-які ізольовані тіла в плазмі, а такими тілами являються емітовані частинки вуглецю, що дрейфують від аноду до місця конденсації, набувають «плаваючого» потенціалу φ_{fl} [153]. Цей потенціал в

лабораторній плазмі завжди негативний по відношенню до істинного потенціалу оточуючого простору φ_{pl} (мікрочастинки, що летять в плазмі, заряджаються негативно внаслідок зіткнень з електронною компонентою, яка має більш високу рухливість, ніж іонна компонента). Поява «плаваючого» потенціалу на мікрочастинках була безпосередньо продемонстрована в експериментах зі спеціальним додаванням пилу в плазму дугового розряду [154]. «Плаваючий» потенціал ізольованого тіла нижче істинного плазмового потенціалу простору на величину порядку електронної температури, тобто $\varphi_{pl} - \varphi_{fl} \sim kT_e$ (T_e – електронна температура). З цієї причини на ізольовану частинку, що рухається в плазмі, завжди буде йти іонний струм позитивно заряджених компонент: іони вуглецю, каталітичних частинок, буферного газу, позитивно заряджені кластери (якщо такі будуть). Крім того, наночастинка вуглецю в процесі руху буде мати зіткнення з нейтральною компонентою плазми дугового розряду: атомами вуглецю, каталітичними частинками, буферним газом, незарядженими кластерами. При зіткненні з іонами наночастинка набуває не тільки частину імпульсу іону, що має кінетичну енергію, але іон, в свою чергу, рекомбінує на поверхні наночастинки. При цьому виділяється велика кількість енергії (що близька до енергії іонізації атома) у вигляді випромінювання, яке може бути повністю або частково поглинене самою наночасткою [155]. Очевидно, що коефіцієнт прилипання (відношення кількості осаджених на наночастинку гарячих компонент до загальної кількості зіткнень) не дорівнює одиниці. Але навіть врахування лише іонної компоненти і, навіть, при дуже низьких коефіцієнтах рекомбінації $\sim 0,1$ призводить до передачі наночастці суттєвої сумарної енергії. Тим не менш, не всі наночастинки вуглецю, які емітовані анодом, будуть випаровуватися в результаті отримання такої значної енергії, бо дуже важливу роль в динаміці трансформації вуглецевої наночастинки, яка знаходиться в стані вільного польоту, відіграє буферний газ, що охолоджує її, а також дуже важливе її радіаційне випромінювання.

В режимах з прив'язкою електронного струму до всієї поверхні аноду (дифузійна прив'язка) [156] не очевидно як буде здійснюватися сублімація з аноду: або у вигляді атомів, або у вигляді якихось більш великих утворень. Ряд експериментальних результатів свідчить, що і в цих режимах анод, вірогідно, випаровується у вигляді складних комплексів. В [157] автори поставили експеримент з анодом, що обертався при кутовій частоті до 10000 об/хв. Вони особливо відмітили, що при таких швидкостях обертання на поверхні катода практично не виявлено конденсату. Весь розпилений матеріал аноду осаджувався на стінках розрядної камери, що оточувала розрядний проміжок. Такий результат являється наслідком дії відцентрових сил, діючих на частинки, що покидають анод. Прості оцінки показують, що теплова швидкість атомів вуглецю, що випаровуються з аноду, набагато вище їх лінійної швидкості, отриманої за рахунок відцентрової сили. Так,

$$V_T = 1/2 \sqrt{\frac{kT_a}{m_c}} \quad (3.1)$$

V_T – теплова швидкість атома вуглецю [м/с], T_a – температура анода [К], k – стала Больцмана [Дж/К], m_c – маса атома вуглецю [кг].

З (3.1), при температурі аноду 3000÷3500К [158], теплова швидкість атому дорівнює:

$$V_T \sim 7,5 \cdot 10^2 \text{ м/с} \quad (3.2)$$

В той же час радіальна складова швидкості атому за рахунок відцентрової сили повинна дорівнювати:

$$V_R = \omega \cdot R_a \quad (3.3)$$

де ω – кутова частота обертання аноду [1/с], R_a – радіус аноду [м].

При радіусі аноду $R_a = 6$ мм, лінійна швидкість частинки буде дорівнювати ~ 1 м/с.

Таким чином, атоми, що випаровуються з аноду, мають теплову швидкість майже на три порядки вище відцентрової. Якщо б вуглець з аноду випаровувався у вигляді атомів, його обертання практично не впливало би на

перенос маси на катод. Однак проведений експеримент [157] показав, що обертання аноду приводить до катастрофічного зменшення переносу маси вуглецю на катод. Звідси можна зробити висновок про те, що *основний перенос маси вуглецю з розпилюваного дугою аноду здійснюється за рахунок деяких багаточасткових комплексів*, теплова швидкість яких принаймні має порядок ~ 1 м/с.

Треба відмітити, що і анод, і катод в [157] були виготовлені з чистого графіту. Можна очікувати, що і у випадку гетерогенного аноду, допованого металами, вуглець буде випаровуватися в такому вигляді, як і у випадку гомогенного аноду, тобто частково у вигляді складних структур. Дійсно, при протіканні розрядного струму через анод, що складається зі спресованих порошків, лінії проходження струму будуть йти за шляхом найменшого супротиву. Вуглець має помітно меншу електропровідність, ніж більш провідні каталітичні добавки металів: Fe, Ni, Co, Y, Rh та ін. Тому в першу чергу будуть перегріватися місця мікроконтактів частинок порошків вуглецю і добре провідного металевого каталізатора. Внаслідок того, що температура плавлення майже всіх металевих каталізаторів нижча температури сублімації вуглецю, *в першу чергу при такому нагріванні будуть випаровуватися мікрочастинки каталізатора*. При цьому послаблюються зв'язки між окремими мікрочастинками вуглецевого пилу гетерогенного аноду за рахунок підвищення тиску пару металу, що випаровується. Цим ми хочемо підкреслити, що у випадку допованого металом аноду немає підстав очікувати збільшення атомарної компоненти у випаровуваному вуглецю, у порівнянні з випадком чистих графітових електродів. Те, що дійсно при нагріві гетерогенного аноду в ньому в першу чергу випаровуються більш легкоплавкі, ніж вуглець, добавки, переконливо показано в іншій експериментальній роботі [159]. В ній проведено аналіз вмісту каталізаторів по глибині анодного електроду після функціонування дугового розряду впродовж 3 хвилин. Автори відмічають, що одностінні нанотрубки практично перестають генеруватися

після ~ 3 хвилин горіння розряду. Ми пояснюємо це тим, що в плазму починає потрапляти недостатня кількість каталітичних частинок, тому що вони швидко випарувались з поверхневих шарів аноду, а дифузія їх з нижніх шарів утруднена.

Ще одним свідченням на користь того, яке важливе значення в динаміці утворення ОВНТ мають багатоатомні комплекси вуглецю, являються дані робіт [133; 160]. Особливістю експериментальної установки, використаної в цій роботі, являється те, що міжелектродний проміжок, який дуже сильно [158] впливає на режим функціонування розряду, підтримувався з високою точністю (~ 0,1мм) за допомогою спеціальної оптико-електронної схеми. Це дозволило коректно і доволі точно виміряти концентрацію C_2 в плазмі розряду. Автори [133] використали в своїх експериментах два різних графітових аноди, допованих 1 ат.% Fe. Відмінність складалася в розмірі кристалів графітового порошку як основної складової електродів. В електроді А кристали графіту були менші, ніж в електроді В. Режими горіння розрядів практично не відрізнялися, а також майже співпадали температури компоненти C_2 в плазмі обох розрядів (див. Рис. 3.2). Щільність компоненти C_2 в плазмі розряду з електродом В була вище в ~ 2 рази у порівнянні з електродом А. Однак у випадку електроду В трубки практично не синтезувалися. Якщо вважати, як це прийнято, що основним будівельним матеріалом при синтезі ОВНТ являються вуглецеві радикали C_2 , то цей експериментальний факт являється більш, ніж дивним. Автори також звертають увагу на те, що впродовж декількох секунд після включення розряду з електродом А по всій камері з'являється павутиння з одностінних нанотрубок. В кінцевому підсумку автори приходять до висновку, що *в утворенні одностінних нанотрубок окрім радикалів C_2 дуже важливу роль відіграють якісь інші більш складні вуглецеві наноструктури.*

В роботі [161] вивчався вплив відпалу складних анодів (суміш порошків графіту та каталізаторів – NiO та Y_2O_3 , співвідношення Ni/Y бралось 4/1) на

процес утворення ОВНТ. Було показано, що гетерогенний анод випаровується не у вигляді окремих атомів, а у вигляді складних комплексів атомів.

Можна очікувати, що в процесі тривалого високотемпературного відпалу в матеріалі аноду будуть утворюватися карбіди каталізаторів. Була помічена кореляція між умовами відпалу та характеристиками ОВНТ. Якщо б анод випаровувався у вигляді окремих атомів кожного з компонент, то відпал не впливав би на структуру ОВНТ.

Вищевикладені експериментальні факти свідчать про те, що *анод в дугових розрядах випаровується у вигляді складних комплексів атомів вуглецю, які кардинально впливають на механізми утворення ОВНТ.*

Наведені вище невідповідності експериментальних та теоретичних даних примусили нас шукати інші механізми формування ОВНТ при використанні дугового розряду.

3.3 Пропонована модель формування ВНТ у плазмі дугового розряду

Основною відмінністю пропонованої моделі утворення ВНТ від наведених вище є припущення, що вони можуть зароджуватися на мікрочастках вуглецю та рости як в процесі вільного польоту мікрочасток в розрядному проміжку анод-катод в плазмі дугового розряду, так і на підкладці. *Тобто, ми вважаємо, що основну роль у механізмі зародження та росту ОВНТ відіграють не каталітичні металеві, а вуглецеві наночастки, які є продуктами дугового розпилення вуглецевого катоду.* Це є основними постулатами, покладеними в основу розробленої моделі утворення ВНТ, які логічно витікають з аналізу накопичених експериментальних даних [162].

Ми пропонуємо механізм утворення ОВНТ, оснований на домінуючій ролі вуглецевих комплексів в процесі синтезу нанотрубок, який доволі близький до описаного в роботі D. Laplaze et al. [163]. Для цього розглянемо,

що відбувається з вуглецевою наночастинкою в процесі її дрейфу в плазмі міжелектродного простору.

В балансі енергій наночастинки вуглецю (нанокристалу), що вільно летить, тобто в процесі її нагріву та охолодження, беруть участь наступні фактори. Привнесення енергії та нагрів здійснюється за рахунок: рекомбінації на її поверхні іонів, конденсації на ній окремих атомів та кластерів атомів, за рахунок всіх компонент плазми, що співударяються з наночастинкою, а також через радіаційне поглинання випромінення аноду, катоду, плазми. Відведення енергії і охолодження здійснюється за рахунок: власного радіаційного випромінення наночастинки, зіткнення з більш холодними атомами буферного газу, процесів випаровування окремих атомів з поверхні наночастинки та термоелектронної емісії (коли така має місце) з неї. За оцінками, зробленими в [150], у частинки діаметром 2–3 нм є дуже багато шансів бути випаруваною вже на відстані ~ 1 мм від аноду (тобто від площини емісії наночастинок). При цьому треба мати на увазі, що буферний газ (гелій) являється дуже сильним агентом охолодження, здатним ефективно відводити тепло від наночастинки. Саме буферний газ може кардинально вплинути на динаміку процесів на поверхні наночастинки, що вільно летить. Цей вплив пов'язаний не стільки з елементарними актами зіткнень окремих атомів буферного газу з наночастинкою, скільки з колективною взаємодією, що виникає внаслідок турбулентного струменю плазми, що розповсюджується від аноду до катоду. Згідно [164; 165], газоплазмовий струмінь від катоду до аноду розповсюджується зі швидкістю:

$$V_a = \left(\frac{\mu_0 I_a^2}{4\pi S_a \rho} \right)^{0.5} \quad (3.4)$$

де I_a – струм дуги, S_a – площа перетину дуги, ρ – щільність газу, що оточує дугу, μ_0 – магнітна проникність вакууму. За оцінками, зробленими в [160], для типових режимів синтезу ця швидкість ~ 20÷50 м/с. При таких швидкостях газоплазмовий струмінь суттєво турбулентний.

Фізика виникнення турбулентності полягає в тому, що на границі гарячого струменю плазми та холодного буферного газу виникають вихрові потоки [166], які приводять до перемішування гарячих плазмових компонент та холодного буферного газу. В [167] приводиться типова геометрія турбулентного струменю, в якому ми спеціально виділяємо пограничну область інтенсивного перемішування компонент з існуючими в ній вихорами різних масштабів (Рис. 3.3).

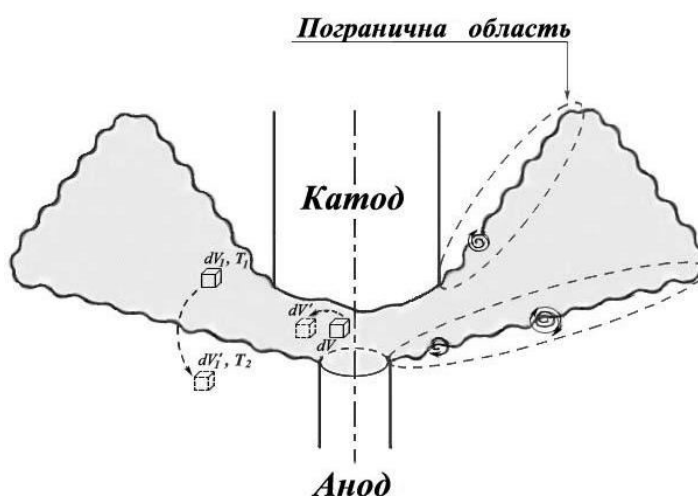


Рис. 3.3 Типова геометрія турбулентного струменю, що виникає в дуговому розряді [167]

Залучення ефекту турбулентності дозволяє зрозуміти та якісно пояснити зародження конденсату вуглецевих та, можливо, металевих наночастинок. В турбулентних струменях повинні бути присутніми емітовані нанокристали вуглецю з аноду. Ці наночастинки являються основними агентами в подальшій еволюції процесу утворення одностінних вуглецевих нанотрубок. В турбулентних вихорах елементи об'єму простору (і речовини) dV (див. Рис. 3.3), переносяться з області з високою температурою T_1 , T_1' (центральна, гаряча частина струменю) в область з низькою температурою T_2 , T_2' (пограничний шар).

За малий час переносу не встигає встановитися рівновага між температурою всередині елементу об'єму dV та температурою навколишнього простору. За цей час «гарячий» елемент об'єму dV попадає як єдине ціле

(завдяки гідродинамічному вихору) в холодну область без суттєвого енергетичного обміну з навколишнім середовищем. В холодній області можлива конденсація пересиченого вуглецевого пару об'єму dV в деяке неструктуроване (можливо, аморфне) утворення. В турбулентному плазмовому середовищі такий сценарій являється цілком реальним. Однак якщо елемент об'єму dV рухається не за механізмом турбулентності, а внаслідок концентраційного та температурного градієнтів (як в центральній частині струменю на Рис. 3.3), то утворення конденсату вуглецю у вигляді комплексів з десятками тисяч атомів уявляється малоімовірним. Такий рух припускає класичні елементарні зіткнення з частинками плазми, тобто елемент об'єму переходить від одного проміжного термодинамічного стану до іншого.

Турбулентність може не тільки генерувати конденсат вуглецевих наночасток, але також захоплювати у вихрові потоки нанокристали, які емітують з аноду. Такі нанокристали самі згодом можуть слугувати дуже ефективними центрами конденсації компонент плазми.

Розглянемо ситуацію в плазмі дугового розряду з графітовим анодом, допованим порошком заліза. Наночастинка вуглецю, емітована з аноду, відчуває сильний енергетичний вплив з боку плазми, через яку вона дрейфує. Щоб кількісно оцінити процес конденсації/випаровування плазмових компонент на вуглецевій частинці, необхідна велика кількість вихідних експериментальних даних. До них відносяться коефіцієнт акомодатії, прилипання, рекомбінації для всіх вищеперелічених типів часток в широкому діапазоні температур. Такі дані в літературі відсутні. Існують розрізнені відомості про деякі види взаємодій між вуглецевими нанокристаллами та деякими компонентами плазми. Через відсутність цих даних, необхідних для кількісної оцінки енергетичного балансу вуглецевої наночастинки в плазмі дугового розряду, приходиться розглядати її еволюцію лише якісно.

Густина вуглецевих компонент плазми (C_2 , C_3) в розрядному проміжку вище густини каталітичної компоненти (Fe) приблизно на два порядки. Причиною такого співвідношення компонент являється те, що саме таке співвідношення закладене в матеріал аноду. Оскільки потік часток пропорційний $n\nu$ (n – густина часток в одиниці об'єму, ν – їх швидкість), то кількість вуглецевих радикалів, що стикаються в одиницю часу з нанокристалом, буде також приблизно на два порядки більше, ніж для атомів Fe. Припустимо, що на поверхні кристалу буде залишатися лише кожна десята частинка комплексів C_2 [145]. Припустимо також, що всі атоми Fe будуть «прилипати» до наночастинки. Тоді атомарна концентрація заліза на поверхні вуглецевої наночастинки може складати максимум максимум 10%. Припустимо також, що вуглецевий нанокристал, що зародився, вміщує $\sim 10^3 \div 10^4$ атомів. Тоді загальний відсотковий вміст заліза у вуглецевому утворенні буде складати не 10%, а в кращому випадку одиниці відсотка. Коефіцієнт «прилипання» атомів заліза до вуглецевої наночастинки буде залежати від її температури. Непрямі дані по коефіцієнту «прилипання», наприклад, вольфраму до нагрітої плівки вуглецю можна отримати з [168]. Атоми вольфраму починали затримуватися на плівці вуглецю за температури $\sim 1200^\circ\text{C}$ і повністю перехоплювалися з комбінованого потоку атомів вольфраму та вуглецю при температурі $\sim 1500^\circ\text{C}$. Подальше підвищення температури плівки до $\sim 1800^\circ\text{C}$ не впливало на процес перехоплення вольфраму з потоку. З фазової діаграми W–C [169] видно, що температура $\sim 1200^\circ\text{C}$ близька до евтектичної.

Звідси можна припустити, що атоми заліза також почнуть ефективно осідати на поверхні нанокристалу графіту, коли його температура наблизиться до температури евтектики в системі Fe–C (1158°C). Неочевидно також, що при температурі наночастинки вуглецю вище температури плавлення заліза воно буде випаровуватися з поверхні наночастинки. Пов'язано це з тим, що залізо здатне утворювати хімічні сполуки з вуглецем. Крім того, з фазової діаграми

Fe–C [170] впливає, що атоми заліза можуть знаходитися у вуглеці у вигляді твердого розчину в кількості часток відсотка навіть за температури $\sim 3000^\circ\text{C}$. Гіпотетична частина фазової діаграми з боку вуглецю підтверджує принципову можливість існування динамічної рівноваги комплексів вуглецю та заліза за дуже високих температур. В такому сплаві вміст каталізатора може складати частки атомних відсотків. Вуглець, ймовірно, знаходиться у сплаві у вигляді графіту.

Всередині таких сплавів-комплексів, які знаходяться при дуже високих температурах, дифузійна рухливість атомів заліза висока. Потрібно підкреслити, що на поверхню нанокристалу вуглецю приходять не тільки атоми заліза, але одночасно: C_2 , C_3 , C^+ , C_2^+ , C^{3+} , Fe^+ . Оскільки вуглецевих часток в плазмі дуги майже на два порядки більше, ніж часток Fe, атоми Fe можуть захоплюватися та «замуровуватися» вуглецевими комплексами. В результаті кожний атом заліза при осадженні на графітову частинку може оточуватися десятками атомів вуглецю (див. Рис. 3.4).

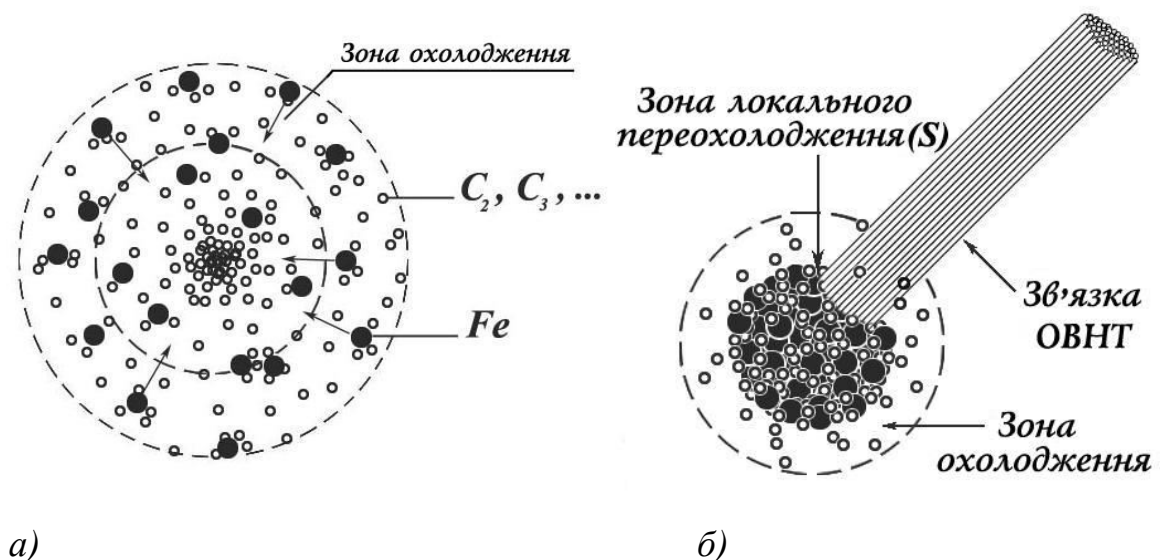


Рис. 3.4 Схема утворення ОВНТ: а) формування первісного Me–C «ансамблю»; б) локальне переохолодження «ансамблю» та виділення вуглецю на поверхні частинки у вигляді зв'язки ОВНТ

Таким чином утворюється доволі однорідний сплав, якщо температура його часток знаходиться в області рідко-твердого стану.

В кінцевому підсумку, при осадженні компонент плазми розряду на нанокристал вуглецю (або на сконденсовану наночастинку вуглецю) формується перегрітий сплав вуглецю та каталізатору (Fe). Стан, в якому знаходиться вуглець в наночастинці-комплексі, внаслідок його малого розміру, не піддається однозначній інтерпретації (твердий розчин на основі вуглецю, графіт, сплав). В такій частинці агрегатний стан заліза (рідина або пар) також складно визначити.

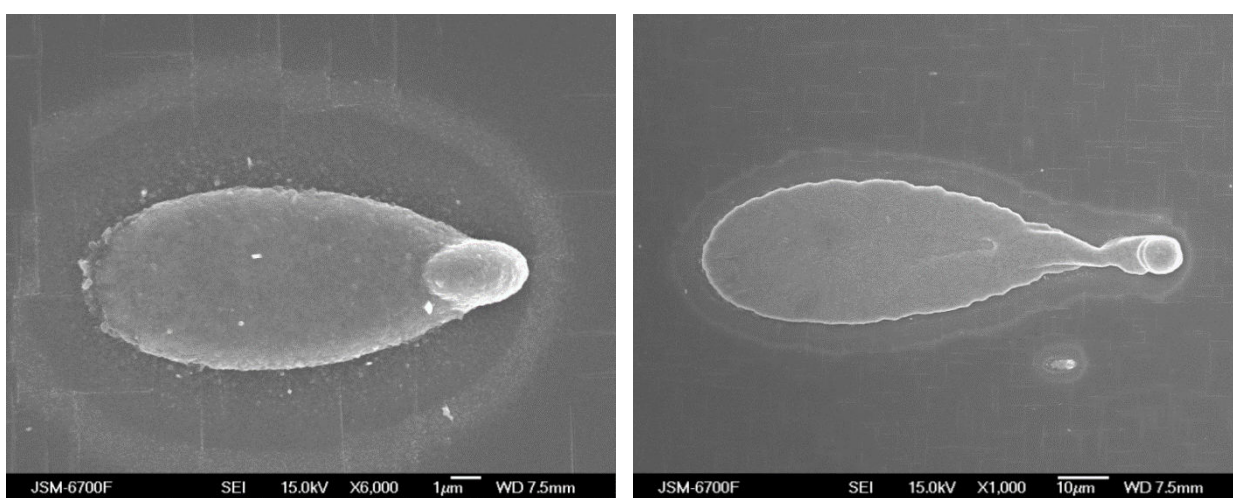
Ми припускаємо, що вказана наночастинка (назвемо її умовно «ансамблем»), являє собою сильно нерівноважну сукупність атомів заліза та вуглецю, що взаємодіють між собою. Температура такого комплексу близька до температури сублімації вуглецю. *Наночастинка, що знаходиться в такому стані, остигаючи, являється вихідним матеріалом для росту вуглецевих наноструктур.* Ця частинка охолоджується за рахунок власного радіаційного випромінення та зіткнень з холодними атомами буферного газу [171].

В якості підтвердження динаміки поведінки мікрочастинки, яка народжується на одному з електродів дуги і вільно пролітає через розрядний проміжок, можна навести дані, які було отримано в серії наших експериментів з нанесення каталізаторів на підкладку Si з окисним шаром SiO₂ на поверхні. В якості каталізатора використовувалося карбонільне залізо, яке розпилювалося методом КІБ в атмосфері аргону за робочого тиску $5 \cdot 10^{-1}$ Па (в потоках плазми, яка генерується під час розряду, завжди присутня мікрокраплинна фаза матеріалу розпилюваного катоду).

Мікрокраплі, перегріті до різних температур вище ліквідус, при ударі об «холодну» (150-200°C) підкладку зазнають швидкого охолодження зі швидкостями порядку $(10^3-10^4)^\circ\text{C}/\text{сек}$. Оскільки під час експерименту підкладки розміщувалися горизонтально, краплі осідали на підкладки по дотичній, і таким чином вони розтікалися по поверхні, набуваючи слід витягнутої форми. Примітним є той факт, що в процесі розтікання краплі у її

вершині по ходу руху виділяється ще одна крапля, яка має більш виражену об'ємну форму (Рис. 3.5).

Це свідчить про те, що крапля в процесі руху від катоду до підкладки мала явно виражений рідкий зовнішній шар та більш холодний центр, навіть більше того, має складну структуру з шарів різної температури перегріву (див. Рис. 3.5, б). Це підтверджує динаміку поведінки наночастки вуглецю, закладену нами при розгляді фізики утворення ВНТ в плазмі з випаровуванням анодом.



а)

б)

Рис. 3.5 Залізні мікрокраплі, отримані на поверхні SiO_2 під час розпилення катоду ПДП

Якщо аналізувати вуглецевий кут гіпотетичної фазової діаграми системи Fe–C (Рис. 3.6), то з неї випливають два варіанти поведінки атомів в залежності від первісної температури комплексу часток.

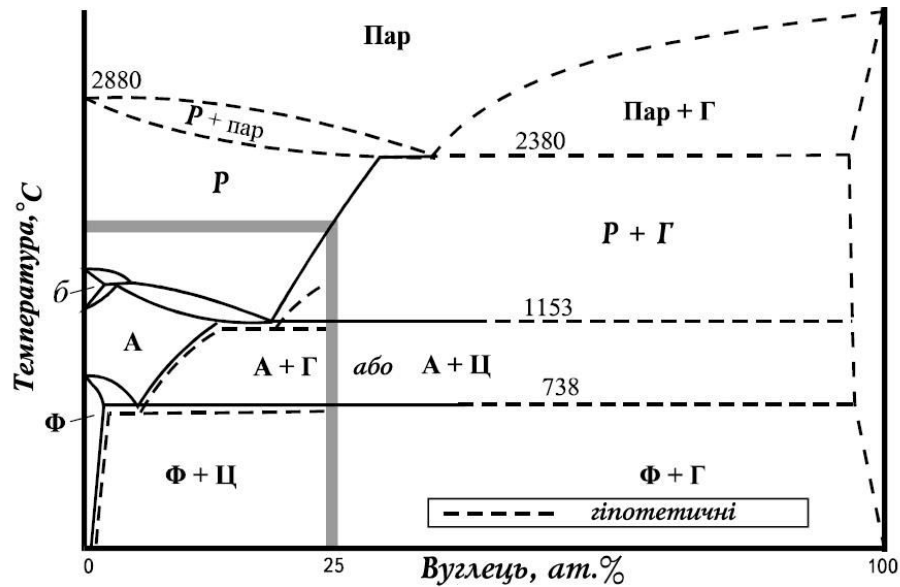


Рис. 3.6 Гіпотетична фазова діаграма Fe-C [170]

Якщо «ансамбль» потрапив в область температур нижче лінії солідус (але вище евтектичної), то при охолодженні вміст розчиненого металу у вуглеці повинен зростати. Атоми металу будуть прагнути розчинитися у вуглеці. Якщо ж ансамбль знаходиться при температурі нижче евтектичної (або він досягнув її при охолодженні) то при подальшому охолодженні розчинність металу в рівноважному твердому розчині зменшується. *При цьому прагнення до рівноважного стану повинно приводити до виділення атомів металу з твердого розчину.*

Таким чином, щоб привести склад сплаву Fe–C в охолоджуваному ансамблю до стану рівноваги, «зайвий» (вище граничної розчинності при даній температурі) метал повинен піти з твердого розчину. Цей процес починається з більш холодної периферії комплексу, тобто з зовнішніх атомів, які складають оболонку. Метал не може покинути межі «ансамблю» шляхом випаровування, оскільки зовнішня оболонка більш холодна ніж внутрішня частина. *Тому при незмінних геометричних розмірах «ансамблю» в охолодженій зовнішній зоні концентрується чистий вуглець, а атоми металу з цієї зони відходять всередину ансамблю.* Концентрація вуглецю у зовнішній частині ансамблю при цьому збільшується. Таким чином, при охолодженні

ансамблю металеві атоми повинні виштовхуватися зовнішнім фронтом кристалізації вуглецю всередину і концентруватися в його центрі. Ця тенденція до дрейфу металевих атомів вглиб ансамблю підтверджується і в числових експериментах, проведених в [172]. Вона також спостерігається експериментально при дослідженні продуктів синтезу в дуговому розряді, де металеві частинки часто оточені багатьма шарами структурованого графіту [173]. Мабуть, при охолодженні ансамблю надлишковий вуглець кристалізується у зовнішній оболонці саме у вигляді графенових шарів.

Проте рівномірне охолодження поверхні «ансамблю» з атомів вуглецю та заліза при потраплянні в більш холодну область струменю являється швидше виключенням, ніж правилом. Це зумовлено наявністю турбулентності струменів плазми, де відбуваються процеси утворення та укрупнення ансамблів атомів. В умовах турбулентності плазмових потоків виникають значні флуктуації параметрів середовища, що оточують частинку. Це приводить до хаотичних взаємодій «ансамблю» із зовнішнім неоднорідним середовищем і, як наслідок, до неоднорідного охолодження його поверхні. В цьому випадку на зовнішній поверхні «ансамблю» сумнівне виникнення рівномірного радіально симетричного охолодженого шару. Найімовірніше виникнення локальної несиметричної охолодженої області S (див. Рис. 3.3) або декількох таких областей. *Виникнення цих областей може бути викликане несиметричним відведенням тепла у зовнішнє середовище внаслідок взаємодії з локальними зонами неоднорідності турбулентних потоків.* При цьому з причин, що обговорювалися вище, в локальній охолодженій області S «ансамблю» також почнуться процеси структурування вуглецю у вигляді гексагонів графіту. Вони утворять нанотрубки, і при цьому атоми металу будуть дифундувати вглиб ансамблю у напрямку до його центру.

Місце виникнення локальної області охолодження C-Fe «ансамблю» може також з'явитися внаслідок його зіткнення з довільною більш холодною поверхнею. Такою поверхнею може бути, наприклад, катод, якщо його

температура нижча, ніж середня температура ансамблю. Тоді в місці дотику ансамблю почнеться виділення «лишнього» (для більш низької температури) вуглецю з перегрітого «ансамблю» у вигляді організованої структури, а саме вуглецевої нанотрубки, і верх нанотрубки, що виростає за рахунок виділення вуглецю з ансамблю, буде дотикатися до поверхні більш холодного місця, тобто катода. Протилежна ж її частина (основа трубки), що примикає до «ансамблю», повинна стикатися з металевою частинкою, що утворилася всередині «ансамблю». Так нанотрубка ніби то «виростає» з металевої частинки, всередині «ансамблю», хоч фактично її ріст почався з місця дотикання до холодної частини конструкції (або депозиту на якійсь частині конструкції). В катодному депозиті дійсно завжди знаходиться велика кількість ВНТ при їх синтезі в дуговому розряді [45].

В подальшому нанотрубка, що утворилася (або пучок нанотрубок), сама може слугувати агентом охолодження при зіткненні з нею іншого перегрітого ансамблю (Рис. 3.7). Таким чином може утворюватися павутина з нанотрубок у всьому об'ємі розрядної вакуумної камери, що також є твердо встановленим експериментальним фактом [174].

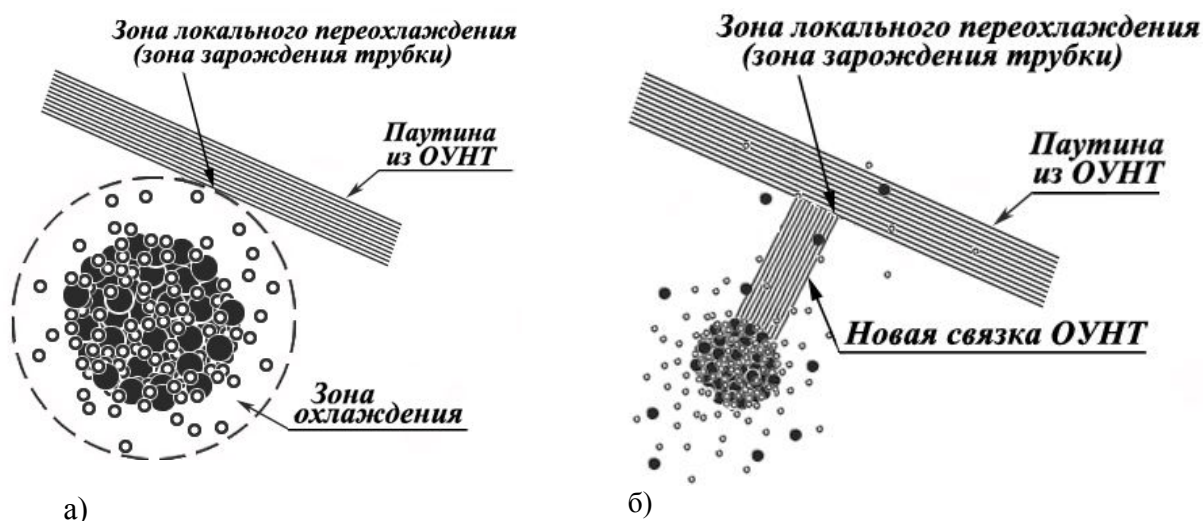


Рис. 3.7 Сценарій можливих етапів зародження ОВНТ: а) момент зіткнення Me-C «ансамблю» з більш холодною поверхнею (поверхнею зв'язок ОВНТ); б) зменшення розміру наночастинки «ансамблю» за рахунок виділення з неї вуглецю та росту нової зв'язки ОВНТ

Експерименти з лазерної абляції демонструють [173], що ріст нанотрубок краще за все відбувається за температури буферного газу, що підтримує стаціонарні умови процесу ($\sim 1000^{\circ}\text{C} \div 1200^{\circ}\text{C}$). Мабуть, тому при схожих умовах синтезу в дугових розрядах вихід трубок в місцях з інтенсивним охолодженням (наприклад, на водоохолоджуваних стінках вакуумної камери), як правило, незначний. В катодному ж коміру-депозиті, температура якого близька до оптимальної [175], відсотковий вміст трубок значно вищий.

При використанні в якості каталізатора ітрію нанотрубки дуже часто виростають у вигляді так званого «їжака». В роботі [176] було визначено умови, за яких переважно виникають такі утворення.

В рамках пропонованої моделі одночасний ріст трубок у різних напрямках («морський їжак») з одного центра можна пояснити, якщо врахувати особливості діаграми Y–C (див. Рис. 3.8). Температура евтектики $T_{\text{евт}}$ у сплавах, багатих на вуглець, при вмісті ітрію у вихідному ансамблі $\sim 2 \div 5\%$ складає 2290°C [169]. Температура ансамблю на початку його охолодження $T_{\text{анс}}$ може бути близькою до 2400°C . Мабуть, значення температури евтектики, а особливо різниці температур евтектики та ансамблю, має дуже важливе значення в еволюції остигаючого зовнішнього шару. Якщо ця різниця невелика (наприклад, $2400^{\circ}\text{C} - 2290^{\circ}\text{C} = 110^{\circ}\text{C}$), то навіть незначне охолодження оболонки ($\sim 50 \div 100^{\circ}\text{C}$) може призвести до дуже швидкого відтоку надлишкового металу з області охолодження та одночасної кристалізації вуглецю. При цьому вуглець не встигає виділитися настільки швидко на одному центрі кристалізації, і тому на оболонці вимушено виникають декілька інших центрів (звідси структура «їжака»).

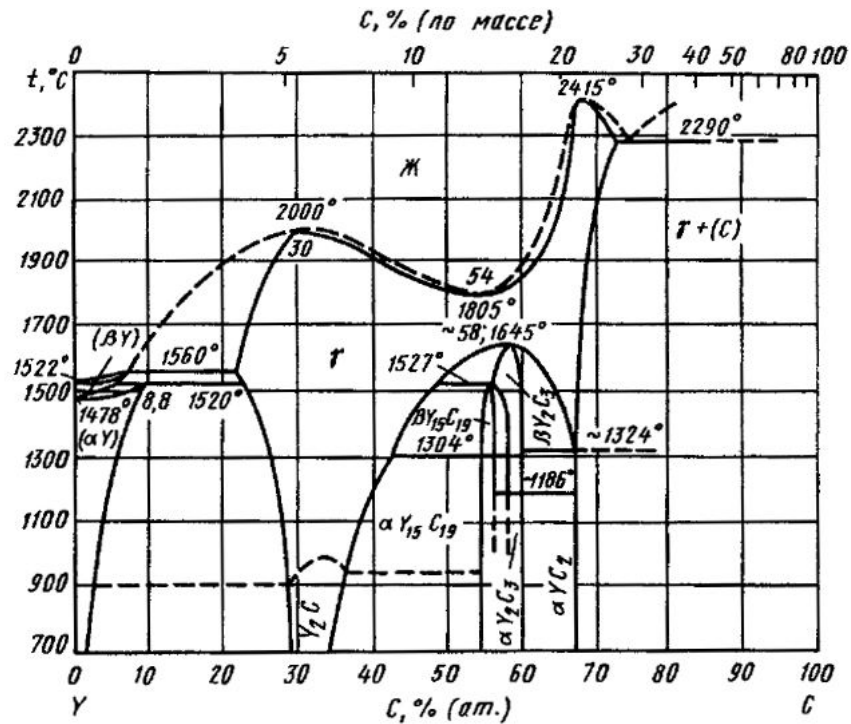


Рис. 3.8 Фазова діаграма Y–C [169]

Якщо різниця температур «ансамблю» та евтектики важлива, то важливий і розмір «ансамблю», оскільки із зменшенням його розміру температура евтектики може знижуватися [177]. Отже, різниця $T_{\text{анс}} - T_{\text{евт}}$ для «ансамблів» малого розміру збільшується. Тому в «ансамблях» з малим числом атомів процес виділення надлишкового вуглецю при їх охолодженні повинен бути більш «спокійним». Для наночасток більших розмірів ця різниця менша за рахунок зміщення ліній нерівноважного стану від розташування ліній, що відповідають більш рівноважним умовам.

3.4 Висновки до Розділу 3

Формулюючи запропоновану феноменологічну модель утворення одноствінних вуглецевих нанотрубок в плазмі дугового розряду високого тиску з випаровуванням анодом, що добується металом-катализатором, можна виділити основні етапи, що відбуваються послідовно у часі:

1. Дугове випаровування допованого металом графітового аноду та вибухоподібний викид продуктів випаровування у вигляді переважно твердих

часток – комплексів атомів вуглецю в навколишній простір, в тому числі в плазму дугового проміжку.

2. Взаємодія з навколишнім простором наночастинок вуглецю, що рухаються в плазмі, чи то емітованих з аноду, чи тих, що виникли в результаті конденсації компонент плазми, призводить до додаткового нагрівання негативно заряджених наночастинок і утворення з них «ансамблів» за рахунок взаємодії з компонентами плазми з подальшим переходом «ансамблів» в фазу рідко-твердого або газо-твердого стану (в залежності від їх температури). Так утворюються «ансамблі» заряджених наночастинок, що фактично складаються з атомів вуглецю та металу-катализатора.

3. Переміщення такого «ансамблю» атомів вуглецю та металу завдяки турбулентності плазмового потоку в область знижених температур, та відведення тепла від них переважно за рахунок зіткнень з атомами буферного газу та відведення «ансамблю» [178]. Розділення атомів вуглецю і металу в середині «ансамблю», виникнення центрів кристалізації атомів вуглецю на поверхні, кристалізація вуглецю або в багатьох частинах поверхні «ансамблю», або в локальних областях його поверхні у випадку нерівномірного її охолодження.

4. Відтіснення атомів допуючого металу всередину наночастинки фронтом кристалізації вуглецю, що твердне, зосередження атомів катализатора в центрі охолоджуваної частинки і зростання вуглецевої нанотрубки від центру наночастинки до периферії «ансамблю» [179].

РОЗДІЛ 4. МОДЕРНІЗАЦІЯ УСТАНОВКИ ВАКУУМНОГО ДУГОВОГО РОЗПИЛЕННЯ КАТОДУ ДЛЯ ВИРОЩУВАННЯ ВНТ

4.1 Розробка магнітного сепаратора плазми

Керуючись сформульованими уявленнями щодо фізичних процесів, які відбуваються в плазмі дугового розряду високого тиску з випаровуванням анодом і дуже важливої ролі іонної компоненти в процесах зародження та росту ВНТ, спочатку для синтезу ВНТ на каталітичних центрах було обрано досконально досліджений в нашій лабораторії вакуумний дуговий розряд, де іонна компонента матеріалу графітового катоду біля площини катоду складає біля 90% всього потоку [180]. Усі експерименти були виконані на модернізованій нами промисловій установці іонно-плазмового напилення ННВ-6,6 типу «Булат» [181]. В роботі приймалося до уваги, що подальша розробка технології отримання ВНТ повинна відповідати умовам промислового виробництва, тобто базуватися на існуючих промислових установках з певною необхідною модернізацією [182].

З метою вилучення небажаної крапельної фази, яка завжди присутня в потоках плазми з катодних емісійних плям вакуумно-дугових розрядів та сепарації плазмового потоку, було сконструйовано, виготовлено та апробовано блок магнітної сепарації плазми. Кількість витків та сила струму в обмотках магнітів розраховувалися за стандартною методикою [121]. Величина розрахованої магнітної індукції знаходилась в межах 10-20 мТл.

Магнітний сепаратор було розташовано між випаровуванням катодом та камерою установки, а з метою нагріву підкладки було виготовлено та встановлено в кінцевій частині сепаратора резистивний нагрівач.

Схема експериментальної установки з доопрацьованими елементами сепарації плазмового потоку і вимірювання представлена на Рис. 4.1.

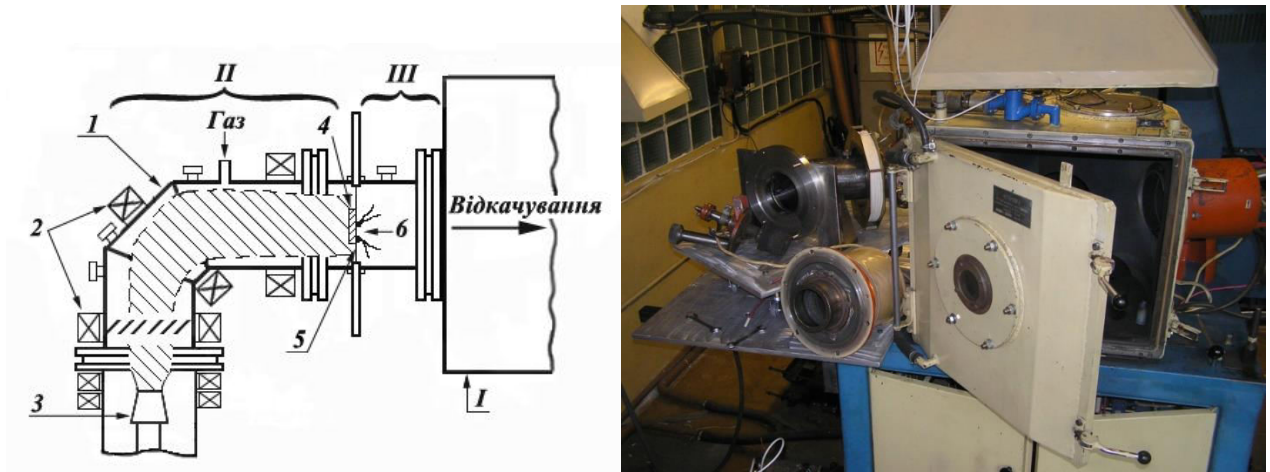


Рис. 4.1 а) Схема експериментальної установки для синтезу ВНТ; б) розташування магнітного сепаратора на вакуумній камері установки ННВ-6,6 типу «Булат» (випаровувач знято)

Вона складається з вакуумної камери (I), до якої кріпляться модуль магнітної сепарації плазми (II) та вимірювально-технологічний модуль (III). Сепарація плазми здійснювалася за допомогою магнітного поля, що створювалося в плазмоводі (1) котушками магнітного поля (2) з поворотом вісі системи котушок на 90° . Величина магнітної індукції B вибиралася такою, щоб циклотронний радіус теплових електронів плазми $r_{ц}$ був значно меншим, ніж радіус плазмоводу $R_{пл} \sim 7,5$ см, при цьому плазма речовини катоду (3) ефективно транспортувалася вздовж ліній магнітного поля від катоду аж до підкладки (4). Вимірювально-технологічний модуль складається з системи нагрівання підкладки та системи контролю температури нагріву підкладок (вольфрам-ренієва термопара ВР 5/20). Нагрівання підкладок до температур $\sim 2400^\circ\text{C}$ могло здійснюватись на танталовому стрічковому нагрівачі (5), який встановлений на виході плазмоводу перпендикулярно потоку плазми і з'єднаний з джерелом живлення.

Контроль температури нагрівача здійснювався за допомогою системи термопар (6), розташованих в трьох точках, а саме: в центрі нагрівача, на периферії центральної частини і біля струмовідводу [183].

Перші ж експерименти по розпиленню графітового катода в середовищі аргону ($\sim 10^{-2}$ Па) показали, що вплив плазмової компоненти на процеси зародження та росту вуглецевих наноструктур на підкладках різного складу дуже сильний. Навіть при мінімальних значеннях енергії та густини іонів з цього джерела ($\sim 10^{14}$ м $^{-3}$) їх вплив проявляється в утворенні великої кількості аморфного та алмазоподібного покриття на підкладці, але ВНТ на них практично не синтезуються (Рис. 4.2).

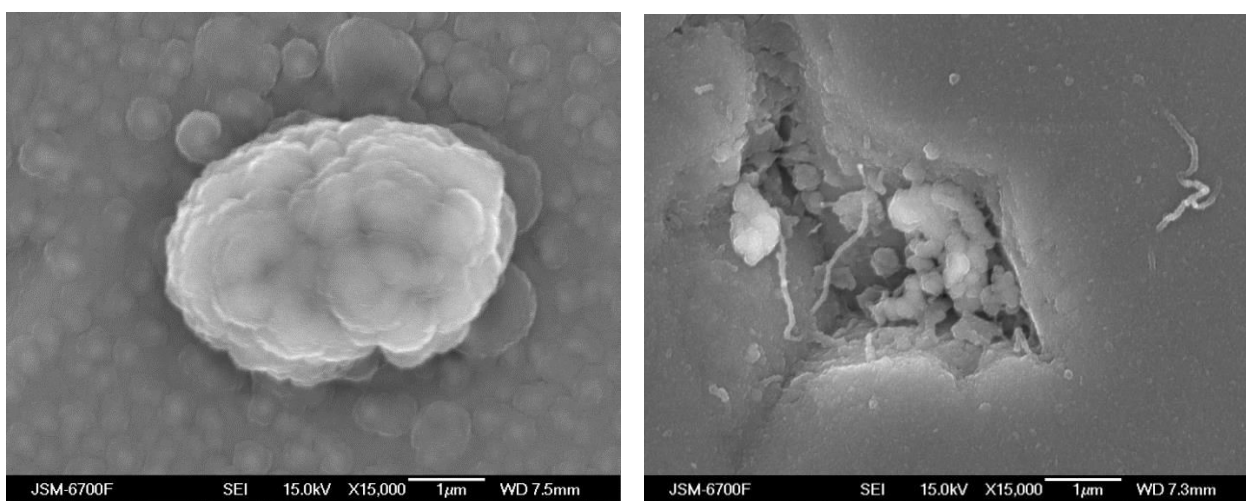


Рис. 4.2 Вигляд поверхні підкладок Si/SiO $_2$ після процесу синтезу в плазмі вакуумного дугового розряду з випаровуванням графітовим катодом із сепаруванням плазмового потоку (каталітичні центри нікелеві). РЕМ

Аналіз отриманих даних показав, що енергія, яка привноситься іонами вуглецю на підкладку, занадто велика для здійснення процесу росту ВНТ і через це на підкладці утворюються тверді, однорідні, з високою теплопровідністю алмазоподібні плівки. Спроба додати в зону синтезу нейтральний робочий газ ацетилен ($\sim 10^{-1}$ Па) з метою зменшення відносного впливу плазмової компоненти вуглецю, що приходить на підкладку виявилася неефективною, оскільки генеровані вакуумною дугою вуглецеві краплі-наночастки, як виявилось, є надзвичайно активними гетерами, які інтенсивно поглинають також і робочий вуглецевмісний газ. При цьому тиск робочого газу під час протікання процесу синтезу неконтрольовано змінюється (відкачувався аж до $\sim 10^{-3}$ Па за декілька десятків секунд), а це не дозволяє

навіть мінімально стабільно вести технологічний процес. Тому було прийняте рішення по вирощуванню ВНТ на підкладках з реалізацією процесу PECVD-синтезу із застосуванням окремого регульованого джерела плазми з низьким рівнем ступеню іонізації робочого газу на базі розряду з емітуючим катодом на установці ННВ-6,6-И1 типу «Булат».

4.2 CVD-синтез ВНТ у вакуумі

Для реалізації процесу вирощування ВНТ на промисловій установці ННВ-6,6 типу «Булат» було виконано ряд конструктивних змін. Модернізація установки, яка більш ретельно розглядається нижче, дозволила в єдиному технологічному циклі провести всі необхідні операції формування металевих каталітичних центрів (КЦ) на підкладках різного складу, отримувати для вирощування ВНТ на поверхні цих центрів необхідну густину комплексів атомів вуглецю і іонів, задавати визначений рівень їх енергії, створювати оптимальні умови росту ВНТ на підкладках зі сформованими КЦ.

Для цього було спроектовано, виготовлено та встановлено на установці ННВ-6,6 додаткове обладнання, яке дозволяло здійснити наступні технологічні операції, не передбачені заводською технологією:

- нагрів підкладок резистивним нагрівачем з метою їх термічного очищення [184], і, власне, проведення синтезу; іонізацію робочого газу за допомогою розрядної комірки типу Пеннінга; іонне бомбардування підкладок компонентою плазми аргону (за допомогою підпалювання в вакуумному об'ємі окремого газового розряду типу Пеннінга [112]);
- напилення, в разі необхідності, захисного підшару на підкладку, напилення на підкладки за допомогою штатного плазмово-дугового пристрою (ПДП) плівки металу-каталізатору з наступним високотемпературним відпалом для її коалесценції з метою формування каталітичних центрів дисоціації вуглецевмісного газу, синтез ВНТ на сформованих каталітичних центрах.

В промисловій установці ННВ-6,6 передбачено штатний нагрів зразків або в холодному високовольтному газовому розряді, або металевою плазмою власне дуги ПДП шляхом подачі напруги на електрично ізолюваний столик зі зразками, що обертається. Такі види нагріву підкладок є неприйнятними для нашої роботи, оскільки вимагають безперервної подачі іонізованої компоненти матеріалу каталізатора, який, власне, і відпалюється, тому в роботі було обрано метод резистивного нагріву підкладок, на яких проводиться синтез ВНТ, вільного від вказаних недоліків.

В якості нагрівача (Рис. 4.3), як один із варіантів, було обрано стрічку танталу (1) товщиною 0,3 мм, довжиною ~70 мм та шириною ~30 мм, струм до якої підводився через вольфрамові ніжки (2) товщиною 10 мм, в яких було зроблено розрізи вздовж вісі, та вставлено стрічку. Вольфрамові ніжки механічно закріплювалися в мідних водоохолоджуваних струмопідводах (3).

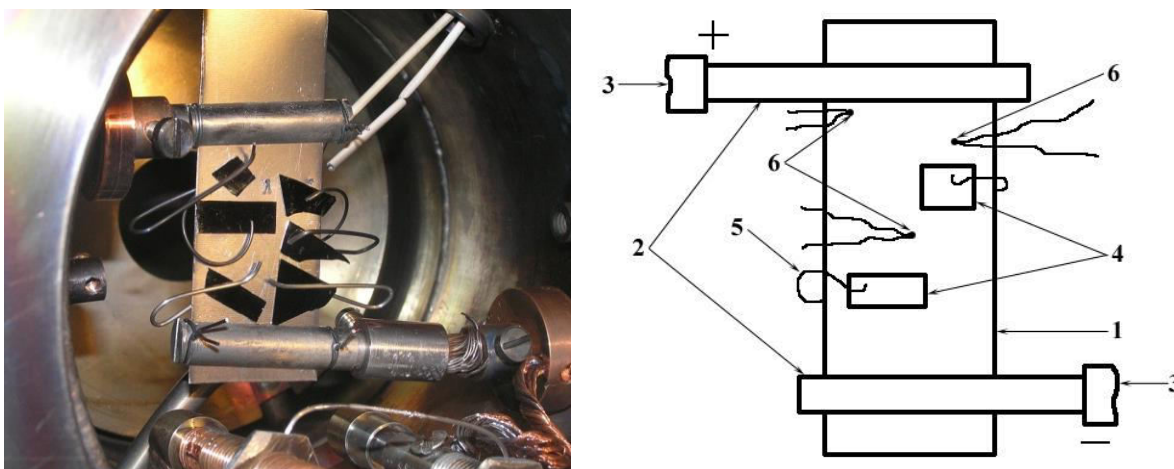


Рис. 4.3 Танталовий стрічковий резистивний нагрівач із закріпленими на ньому підкладками та системою термопар: а) зовнішній вигляд , б) схема

Нагрівання підкладок (4) здійснювалося передачею тепла від нагрівача шляхом їх безпосереднього теплового контакту з поверхнею танталової стрічки. Метод прямого контакту є найбільш ефективним, що дозволило нагрівати підкладки до високих температур (до 2400 °С), не перегріваючи при цьому внутрішні елементи конструкції вакуумної камери та її стінки. Для

забезпечення надійного теплового контакту підкладки притискалися до поверхні нагрівача скобками, виготовленими з молібдену (5).

Контроль температури нагрівача та підкладок здійснювався за допомогою системи термопар вольфрам-реній ВР5-ВР20 (6), захищених від паразитного напилення керамічною одноканальною соломкою з оксиду алюмінію Al_2O_3 та розташованих в трьох точках, а саме: в центрі нагрівача, на периферії центральної частини і біля ніжки струмовідводу.

За допомогою описаного вище стрічкового нагрівача було проведено серію експериментів по вирощуванню ВНТ на різних підкладках з різними каталітичними центрами (Fe, Ni) та при різних температурних і часових режимах. Було накопичено статистично обґрунтований досвід експлуатації цього нагрівача та проведено аналіз функціонування, що дозволило виявити його позитивні та негативні якості. Серед позитивних властивостей слід зазначити можливість досягнення високих температур підкладок завдяки надійному тепловому контакту з нагрівачем, формування рівномірного температурного поля з мінімальним градієнтом, малу інерційність нагріву підкладок, відсутність хімічної взаємодії з обраними матеріалами підкладок, достатньо довгий термін безаварійного функціонування, зручність у виготовленні нового та заміні зруйнованого нагрівача.

Після проведення серії експериментів з підкладками різних форм та розмірів і отриманням інформацією про достатність нагрівання підкладок до температури $\sim 900-1100^\circ C$, виникла необхідність у нагрівачі з більшою нагрівальною площею та горизонтальним розташуванням зразків. При цьому усувається необхідність індивідуального закріплення кожного зразка на нагрівачі, також на ньому можна розташувати більшу кількість зразків. Крім того, з'являється можливість зменшити температурний градієнт вздовж його робочої поверхні.

Враховуючи отриманий досвід та нагальні потреби подальших експериментальних досліджень, було запропоновано сконструювати та

виготовити новий вдосконалений нагрівач, який поєднує в собі переваги попередника та має додаткові можливості.

У якості найбільш досконалої конструкції було розроблено нагрівач зі столиком у вигляді суцільно фрезерованого корпусу, в середині якого закріплені тонкі ($\varnothing 4$ мм) паралельно розташовані алундові стрижні, всередині яких вставлено молібденовий або танталовий дріт (Рис. 4.4). Алундові стрижні розділені між собою ребрами жорсткості, які не дозволяють нагрівачу деформуватися при високих температурах. Столик виконано зі сталі для розміщення та закріплення зразків, всередині якого на керамічних ізоляторах розташовано резистивний нагрівач у вигляді спірального дроту. Оскільки, як вказано вище, важливою вимогою є зберігання форми та розмірів нагрівача в процесі роботи, перед механічною обробкою заготовка для столика нагрівача була попередньо відпалена при температурі 400°C протягом 60 хв у вакуумі для зняття внутрішніх напружень першого роду. Проведений відпал для зменшення напруженого стану заготовки забезпечив її більш термодинамічно рівноважний стан у порівнянні зі станом поставки, і, таким чином, у процесі роботи столик не деформувався на протязі десятків циклів нагріву та охолодження. Отримувана температура на його поверхні сягала до $\sim 1100^{\circ}\text{C}$.

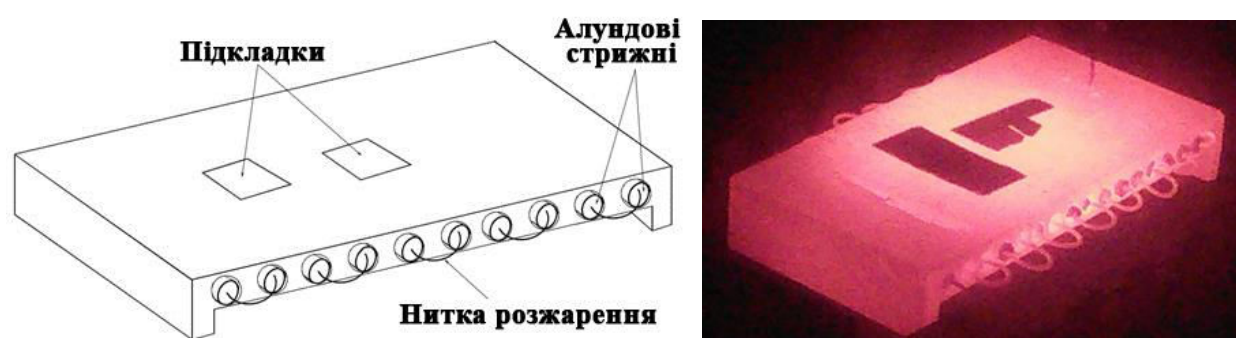


Рис. 4.4 Нагрівальний столик з масивним корпусом, виготовлений з відпаленої заготовки шляхом фрезерування. Схема та зовнішній вигляд

Визначення розподілу температури по площині столика проводилось наступним чином: за допомогою регулювання напруги на трансформаторі задавалась робоча температура столику (500°C , 800°C , 1000°C), далі за

допомогою термопар вимірювалась температура з кроком 10 мм від одного боку столика до протилежного у поздовжньому та поперечному напрямках. Таким чином було побудовано профіль температури робочого столику. В подальших експериментах підкладки розташовувались із врахуванням особливостей нагріву столику (Рис. 4.5).

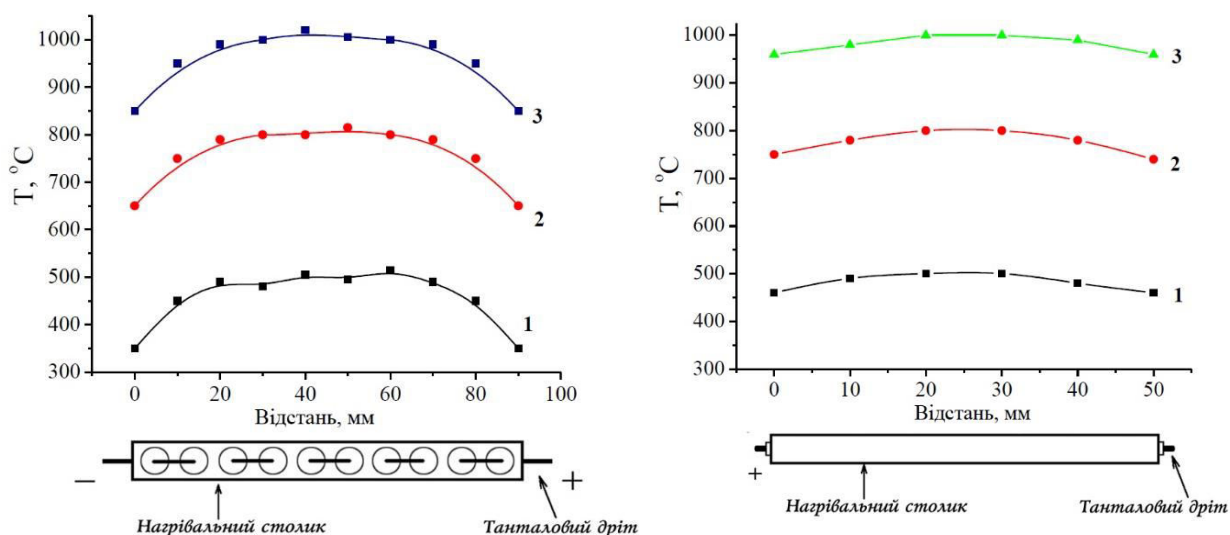


Рис. 4.5 Розподіл температури робочої зони нагрівного столику

Для синтезу ВНТ у світовій практиці зазвичай використовують такі вуглецевмісні гази як: метан, етилен, ацетилен, оксид вуглецю, етанол, метанол, тетрагідрофуран, бензол, толуол, ксилол тощо [185]. У нашій роботі в якості джерела вуглецю для синтезу ВНТ використовувався ацетилен з наступних міркувань. Перелічені вуглецевмісні гази, незважаючи на низьку ціну, дисоціюють при більш високих температурах, які необхідні для синтезу ВНТ (наприклад, метан має температуру дисоціації близько 1000°C [186]). Це впливає не тільки на підвищення собівартості процесу через додаткові витрати енергії, але й збільшує схильність до полімеризації та утворення проміжних вуглеводнів. При синтезі ВНТ необхідно враховувати кінетику піролізу вуглеводнів. Виходячи з довідникових даних по енергії розриву зв'язків в молекулах вуглеводнів, при $600\text{--}800^\circ\text{C}$ певні переваги мають ароматичні вуглеводні та ацетилен. Метан піддається піролізу з більшими труднощами. Крім того, при піролізі метану та окисленні СО утворюються атоми вуглецю, а

ріст трубок імовірно більш ефективний з атомів і радикалів C_2^* та C_3^* , але, разом із тим, при надлишку описаних елементів існує можливість дезактивації каталітичних центрів росту ВНТ внаслідок їхньої інкапсуляції в графітову оболонку [62]. Тому в якості робочого вуглецевмісного газу було обрано ацетилен (C_2H_2), а також використовувались допоміжні робочі гази: водень, кисень, аргон, азот. В якості металів-каталізаторів – нікель та залізо. В літературі відсутні конкретні відомості про те, як технологічно формувати каталітичні центри, і яким вимогам вони повинні відповідати для того чи іншого типу ВНТ.

Як вказувалося вище (Розділ 2, пункт 2.1), одним з головних етапів вирощування ВНТ є створення металевих каталітичних центрів (на хімічно інертних до металу підкладках), на яких відбувається дисоціація молекул ацетилену та формування комплексів атомів вуглецю, необхідних для зростання ВНТ. В нашій роботі, з точки зору технологічності, найбільш доцільно створювати КЦ шляхом напилення тонких плівок з регулярною структурою та наступного їх відпалу для реалізації процесу коалесценції та утворення островків, які і являють собою КЦ.

Для контрольованого отримання заданої товщини плівки розпилюваної речовини було спроектовано та виготовлено спеціальні залізний та нікелевий катоди для штатного ПДП установки ННВ 6,6-И1 типу «Булат». Для здійснення розпилення цих магнітних матеріалів, розпилення яких не передбачено ні стандартною технологією до установки, ні конструкцією установки, блок ПДП було суттєво модернізовано, при цьому узгоджене включення котушок магнітного поля штатного ПДП було змінено на зустрічне.

Товщини нанесених тонких плівок каталізатора визначались методом зважування на вагах ВЛР-20 з точністю до $1,5 \cdot 10^{-5}$ г.

Тонкі плівки каталізатора відпальовалися у вакуумі $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ Па при температурі, яка в різних експериментах змінювалася в межах $500-900^\circ\text{C}$.

Швидкість нагріву складала $50^{\circ}\text{C}/\text{хв}$. Точність вимірювання температури підкладки в межах $20^{\circ}\text{C} \div 1000^{\circ}\text{C}$ була не гіршою $\pm 5\%$.

В процесі такого високотемпературного дифузійного відпалу острівкові плівки метала-катализатора коалесціювали на поверхні підкладки з утворенням каталітичних центрів. Різна початкова товщина плівок металів-катализаторів сприяла формуванню відповідних каталітичних центрів з характерним для даної товщини плівки розміром.

Критерієм оптимальної форми та розмірів каталітичних центрів була їх здатність до формування ВНТ заданої морфології. Розміри каталітичних центрів, придатних для росту нанотрубок, в більшості проведених експериментів були в межах $0,05 \div 0,2$ мкм (Рис. 4.6).

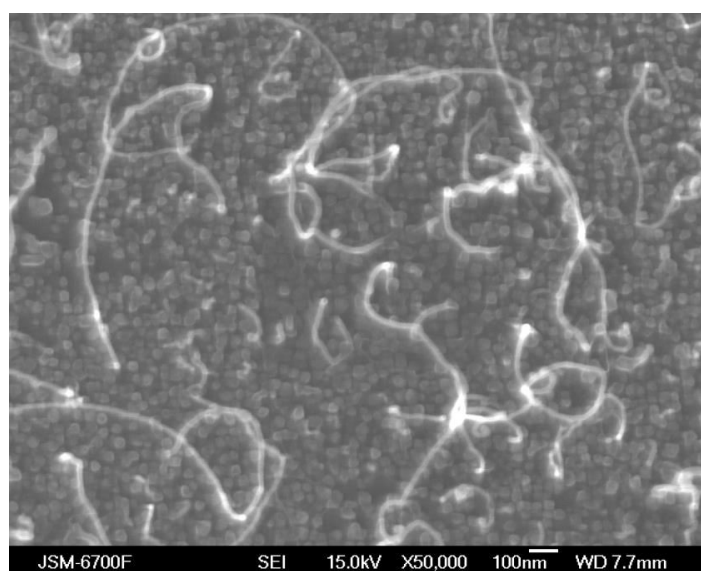


Рис. 4.6 Типовий вигляд каталітичних нікелевих центрів та ВНТ, що ростуть з них (РЕМ)

Після закінчення процесу коалесценції в вакуумну камеру напускався ацетилен або його суміш з допоміжними газами, і при температурах підкладки в межах $500 \div 900^{\circ}\text{C}$ і тиску робочого газу ацетилену $10^{-2} - 10$ Па відбувалася його дисоціація на каталітичних частках з одночасним зародженням на них нанотрубок. Вирощування ВНТ тривало, як правило, 1–2 години.

4.3 Джерело іонів вуглецю на основі розрядної комірки типу Пеннінга

Зменшення числа частинок в одиниці об'єму (тобто, густини потоку) та енергії іонів, а також розділення впливу на формування ВНТ параметрів плазми від інших фізичних процесів, що відбуваються на поверхні підкладки, було досягнуто спроектованим та виготовленим джерелом іонів вуглецю на основі розрядної комірки типу Пеннінга [119].

Було виконано розрахунок необхідної напруженості магнітного поля, для цього джерела іонів, для багатошарового соленоїда за формулою [187]:

$$H = \frac{0,4\pi I n_1 n_2}{D} \ln \left(\frac{b + \sqrt{b^2 + L^2 / 4}}{a + \sqrt{a^2 + L^2 / 4}} \right) \quad (4.1)$$

де n_1 – число витків в кожному шарі соленоїда; n_2 – число шарів по радіусу соленоїда; I – струм в котушці; L – довжина котушки; D – товщина шарів; a , b – внутрішній та зовнішній шари соленоїда.

Було розраховано, що для ефективної іонізації газу соленоїд повинен мати осьову напруженість магнітного поля близько $16 \cdot 10^3$ А/м. Таке значення напруженості могла забезпечити в форсованому режимі штатна система магнітного поля ПДП.

Таким чином, в зону існування магнітного поля штатного ПДП вводився модуль (див. Рис. 4.7), що складається з розжарюваного катода, виготовленого з вольфрамового дроту \varnothing 1мм, водоохолоджуваного мідного аноду та антикатода для відбиття осцилюючих вздовж магнітного поля первинних електронів емісії. Діаметр катода розряду в більшості експериментів був ~ 80 мм, хоча міг змінюватись в межах (тобто розряд функціонував в заданих межах стабільно) 30-120мм. Діаметр анода теж міг змінюватись довільно, але в більшості експериментів він дорівнював ~ 120 мм. Між вказаними катодом та анодом при прикладенні між ними потенціалу від окремого джерела живлення (400Вx5А) запалювався газовий розряд типу Пеннінга в штатному магнітному

полі вакуумної установки. Густина іонного струму на виході ПДП могла досягати значень $1\text{mA}/\text{cm}^2$, що задовольняло практично всі необхідні режими підготовки підкладок. Енергія газових іонів, що бомбардували підкладку при її очищенні, регулювалась окремих джерелом постійної напруги ($450\text{V}\times 3\text{A}$) між підкладкою і катодом пристрою.

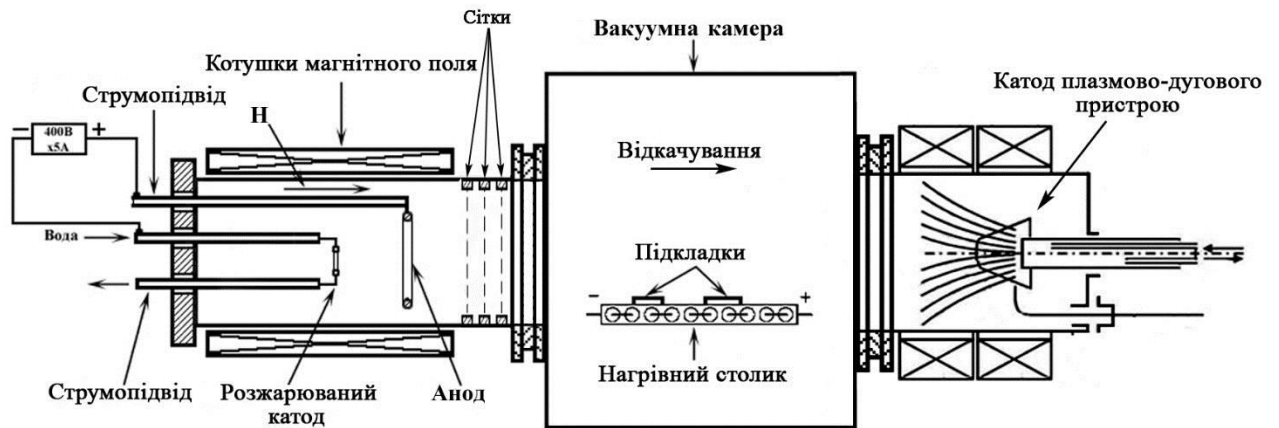


Рис. 4.7 Схема установки ННВ-6,6, модернізованої джерелом плазми типу Пеннінга (ліва частина камери)

При розробці та проектуванні незалежного джерела плазми робочого газу у вигляді комірки Пеннінга витримувався такий підхід: здійснити мінімальні необхідні переробки серійної установки, базуватися, в основному, на її джерелах живлення, зберегти функціональні можливості установки, забезпечити сумісність з високоенергетичною частиною технології, а також забезпечити необхідний рівень безпеки та зручності роботи оператора.

Плазмова компонента приносить на підкладку велику енергію і таким чином може надзвичайно суттєво впливати на фізичні процеси, що мають місце на поверхні підкладки. Тому виникає необхідність в ефективному керуванні плазмовим потоком робочого газу на підкладку. З метою розв'язання проблеми істотного регулювання густини отриманого за допомогою комірки Пеннінга плазмового потоку від густин плазми 10^{16} до 10^{13} м^{-3} , на виході цього потоку з комірки було встановлено систему металевих сіток, ізольованих одна від одної і під'єднаних до незалежних регульованих

джерел живлення. Розміри комірок сіток розраховано таким чином, щоб вони були більшими, ніж товщина іонного шару, що утворюється навколо них при подачі на них потенціалу, меншого ніж потенціал плазми в місці розташування кожної окремої сітки. Відстані ж між сітками та між останньою сіткою і підкладкою є значно більшими, ніж розміри комірок найбільш розрідженої сітки, щоб викривлені електричні поля поблизу кожної з сіток не впливали на траєкторію частинок між ними. Дане технічне рішення було захищене нами патентом України на винахід [188].

Таким чином, плазма з комірки Пеннінга з розжарюваним катодом витікала через сітку в вакуумний об'єм, де знаходився нагрівний столик з розташованими на ньому зразками (див. Рис. 4.7).

Як добре відомо [119], коли на провідник в плазмі подається потенціал, нижчий, ніж потенціал плазми, спочатку частина електронів, а при збільшенні цієї різниці всі електрони відштовхуються від провідника, а іони, навпаки, перехоплюються ним. Збільшуючи негативний потенціал провідника, радіус іонного шару навколо нього можна поступово збільшувати і таким чином досягти іонного шару сусіднього провідника, якщо в плазмі розміщена система провідників (див. Рис. 4.8), на які подається один і той самий потенціал.

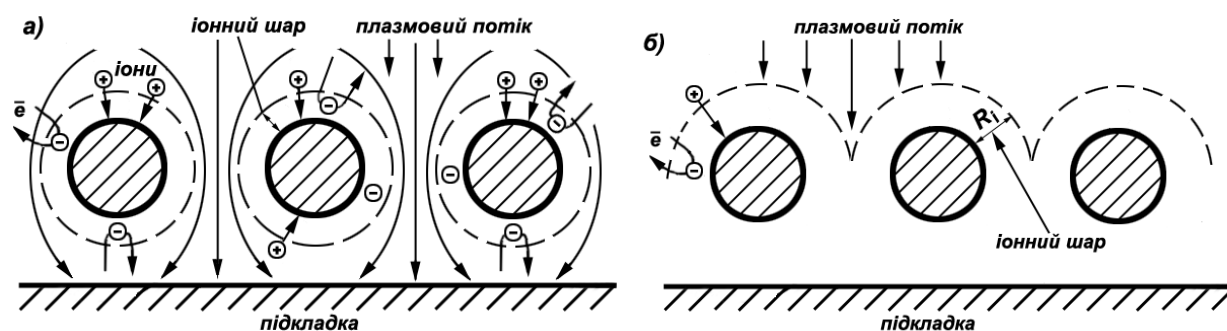


Рис. 4.8 Схематичне зображення провідників в плазмі: а) ослаблений потік плазми при подачі потенціалу « $-U_1$ » на систему провідників; б) повністю перехоплений потік плазми при подачі більш високого потенціалу $|-U_2| > |-U_1|$

Застосовувалась в роботах інших авторів також сітка перед плазмовим потоком в [189] з метою прискорення іонів на підкладку, і на сітку подавався майже фіксований досить високий негативний потенціал. Сітка розміщувалась на маленьких (близько товщини сіткового дроту) відстанях від підкладки з метою отримання дискретності властивостей самої поверхні покриття підкладки. При синтезі вуглецевих наноструктур, навпаки, іонний потік в місце синтезу повинен бути якомога більш однорідним, і близьке розташування сітки від підкладки призводить до різкої неоднорідності умов росту ВНТ в межах площі сітки з усіма негативними наслідками, що впливають з цього.

Необхідна величина потенціалу $-U$ розраховується за формулою [119] (часто в фізичній електроніці його називають законом «трьох других»):

$$R_i^2 = \frac{\sqrt{2} \cdot V_{ui}^{3/2}}{9\pi \cdot 0,4 \cdot n \cdot U_i \sqrt{e \cdot M_i}} \quad (4.2)$$

де R_i – товщина іонного шару, [м]; V_{ui} – потенціал іонного шару (різниця потенціалів між потенціалом сітки і плазми, $|-V_c - V_{nl}|$, V_{nl} може мати різний знак), [В]; n – густина плазми біля сітки, [м^{-3}]; U_i – швидкість іонів, [м/с]; e – заряд електрона, [Кл]; M_i – маса іона, [кг].

Вихідною величиною при розрахунках потенціалу на сітці аналізатора є товщина іонного шару R_i , і вибиралася вона, як половина відстані (див. Рис.4.8) між краями сіток (біля 400 мкм). Швидкість іонів задається електронною температурою плазми, що для дифузійної плазми таких розрядів становить $\sim 0,5-1$ eV (отримується вона із стандартної обробки електронної частини зондової характеристики плазми, шляхом її логарифмування). Густина плазми n вимірюється з даних величини іонного струму насичення із зондової характеристики, це $\sim 10^{14} - 10^{16} \text{ м}^{-3}$. Потім подаємо регульований негативний потенціал зміщення на сітку аналізатора (не більший -100В) і реєструємо зменшення (за рахунок перехоплення частини іонів сіткою) величини іонного струму на зонд над столиком. Якщо такого зменшення

густини плазми над столиком недостатньо, ставимо ще одну сітку на аналізатор і на неї теж подаємо негативний потенціал для додаткового перехоплення іонів з розряду. Розмір чарунки в цій другій сітці дещо збільшуємо (до 800мкм). Якщо недостатньо двох сіток, ставимо третю.

Встановивши на виході магнітного сепаратора або на виході комірки Пеннінга підходящу систему сіток з розрахованими розмірами комірок і подавши на них відповідний негативний потенціал, можна перехоплювати частину потоку відсепарованої магнітним сепаратором плазми чи плазми з розряду Пеннінга на встановлені сітки і так ослаблювати середню густину плазми, що проходить на підкладку. Для ефективного регулювання густини плазмового потоку робочого газу в зону синтезу ВНТ без впливу потенціалу сітки на швидкість іонів, що приходять в цю зону, ставили підряд декілька сіток з подачею на них регульованого потенціалу. Наприклад, при потенціалі плазми «+50В» подача потенціалу на сітку «+45В» практично не вплине на плазмовий потік, оскільки електричного поля навколо сітки майже немає, і буде лише геометричне перехоплення іонів плазмового потоку провідниками сітки. При подачі на сітку потенціалу, помітно нижчого, ніж «+50В», наприклад, «+5В», сітка почне інтенсивно перехоплювати іони. Так, наприклад, для типових технологічних плазм при їх густині $n \sim 10^{17} \text{ м}^{-3}$, температурі електронів $\sim 2\text{--}5 \text{ eV}$ і різниці потенціалів між плазмою і сіткою $V_{\text{ш}} \sim 100\text{В}$ товщина іонного шару R_i складає $\sim 1\text{мм}$.

4.4 Кількісний аналіз компонент плазми дугового розряду

Окрім візуального спостереження за плазмою розрядів у вакуумному об'ємі важливу роль в нашому дослідженні має кількісна оцінка складу плазмових потоків, які супроводжують та визначають процеси формування ВНТ. Специфіка цих вимірювань полягає в тому, що інструмент вимірювання – датчик струму заряджених компонент плазми, що складається з чутливого

елементу (зонда), корпусу, комунікацій, під час вимірювання не повинен вносити суттєвого спотворення в оточуючу плазму та впливати на процеси, які супроводжують формування ВНТ.

Було розроблено конструкцію датчика-зонда для вимірювання струмів компонент плазми, виготовлено та використано його в подальшій роботі (Рис. 4.9). $R_{озр} \sim 100$ Ом. Охоронне кільце (2) навколо плоского зонда (1) забезпечує однорідне електричне поле біля зонда при зміні в широких межах його потенціалу. В разі відсутності кільця, навколо зонда, при збільшенні затримуючого потенціалу на нього, утворювався б іонний шар все більше агадуючий сферу, з якої збирались би іони. В такому разі ефективна площа колектора іонів була б більшою, ніж реальна площа плоского зонда. І це призвело б до суттєвої помилки в визначенні густини плазми (її завищення).

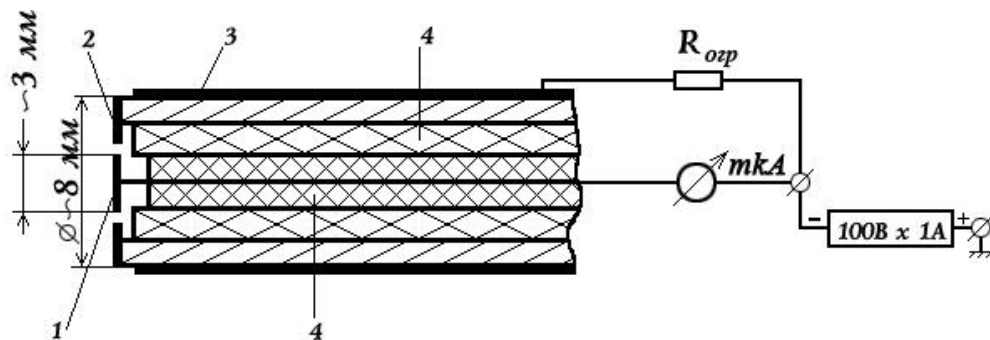


Рис. 4.9 Схема датчика для вимірювання струмів компонент плазми в вакуумній камері установки ННВ-6,6: 1) плоский зонд з нержавіючої сталі; 2) охоронне кільце; 3) фторопластовий ізолятор; 4) кераміка (алунд)

За допомогою наведеної схеми вимірювання параметрів плазми робочого газу знімалися зондові характеристики плоского зонда, типовий вигляд якої представлено на Рис. 4.10.

Густину струму та температуру електронної компоненти плазми визначали зі значення величини іонного струму насичення на лінійній ділянці зондової характеристики через формулу 4.3 [190]:

$$I_3 = 0,4 evnS \quad (4.3),$$

де n – концентрація плазми, v – середня швидкість часток, S – площа зонда, e – заряд електрона, $v = \sqrt{kT_e/M_i}$ (M_i – маса іонів, k – постійна Больцмана, T_e – температура електронів).

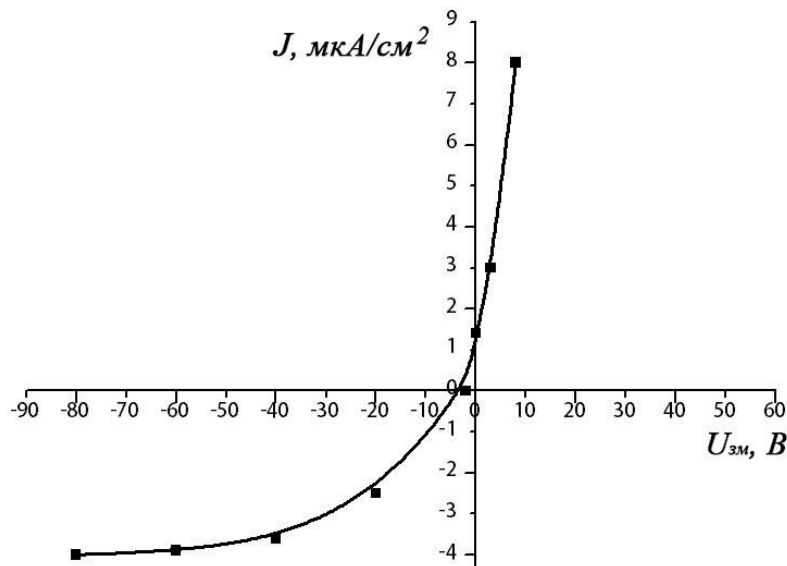


Рис. 4.10 Типовий вигляд зондової характеристики робочої плазми

Температуру електронної компоненти, що підставляється в формулу 4.3 при вираховуванні швидкості іонів v , знаходили шляхом стандартної логарифмічної обробки електронної частини зондової характеристики.

З аналізу Рис. 4.10 можна бачити, що величина іонного струму на плоский зонд досягає свого насичення при потенціалах на зонді в межах «-40» – «-80В». Ці потенціали не призводять до суттєвих значень вторинної іон-електронної емісії зонда і разом з тим бомбардування поверхні зонда іонами таких енергій сприяє його очищенню від всяких забруднень поверхні. Температура електронів плазми робочого газу ацетилену над поверхнею столика була низькою, в межах $\sim 0,5$ еВ (що відповідає температурі ~ 5800 К [191]), по тій причині, що над столиком завжди була дифундуюча плазма з комірки Пенінга, що поширювалась в вакуумну камеру до нагрівального столика в самоузгодженому електричному полі плазмового потоку. Густина плазми вираховувалась зі співвідношення (див. Ф-ла 4.4) і складала для різних режимів синтезу величину 10^{13} – 10^{16} м⁻³.

$$J=Z \cdot n \quad (4.4)$$

де Z – середній заряд іонів, близький до одиниці, n – концентрація іонів.

4.5 Синтез ВНТ на титані

Оскільки могли виникнути труднощі у формуванні Ni-каталітичних центрів на поверхні чистого титану, було вирішено спробувати виростити ВНТ в одному і тому ж самому експерименті на титані та зразку титану, поверхня якого пасивувалася тонкою плівкою TiN. Для цього на установці ННВ-6,6 типу «Булат» на титанових підкладках вирощувався шар TiN стандартним методом КІБ [192]. Відмінність даного режиму від типових технологічних умов КІБ-методу полягала в тому, що підкладка прогрівалася перед нанесенням TiN за допомогою термічного нагрівача до температури (~800°C), а безпосередньо процес вирощування підшару TiN здійснювався в «м'якому» режимі з термічним підігрівом підкладки до ~400°C, тобто без нагрівання шляхом жорсткого іонного бомбардування, як це відбувається штатному режимі [193]. Режими наплення покриття наведені в Таблиці 4.1. Відстань від випаровувача до підкладки становила 250 мм.

Подальший процес синтезу ВНТ на таких титанових підкладках здійснювався за послідовністю, описаною в пункті 4.2 цього розділу.

Таблиця 4.1 Експериментальні режими наплення покриття нітриду титану

№	Тиск азоту P, Па	Напруга на аноді ПДП, В	Струм дуги, А	Загальний час наплення, хв	Товщина покриття, мкм
1	1,5	25	80	10	0,5
2	1,5	30	70	10	1
3	1	35	65	10	0,8

4.6 Методика нанесення бар'єрного шару міді на ВНТ

З метою вирішення проблеми запобігання взаємодії матеріалу матриці та ВНТ нами було запропоновано ідею створення на поверхні кожної нанотрубки шару з дифузійного бар'єру з металу, який не утворює карбідів з вуглецем. В якості такого металу було обрано мідь. Для нанесення міді на шар ВНТ було виготовлено додатковий пристрій-випаровувач. Схема пристрою представлена на Рис. 4.11.

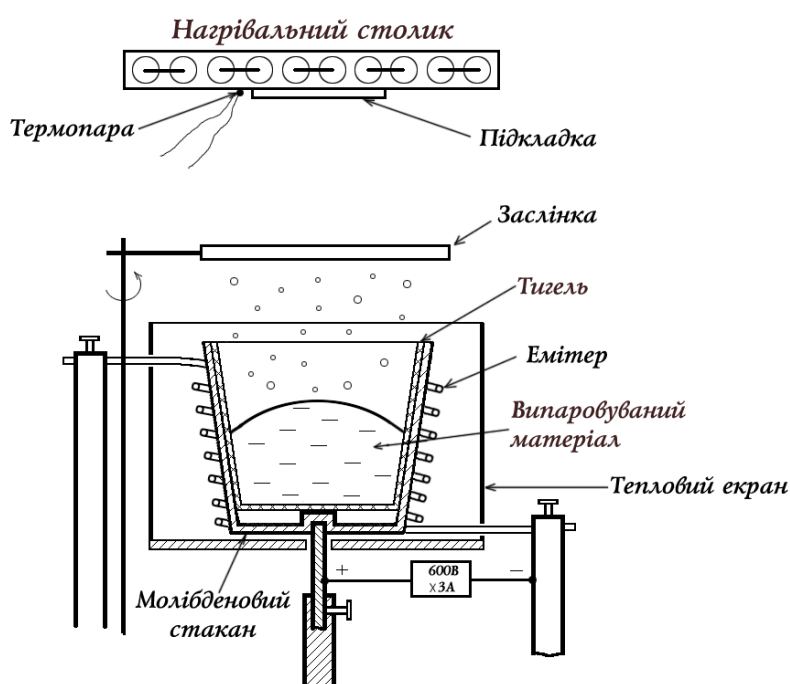


Рис. 4.11 Схема пристрою для термічного випаровування металу-каталізатору з керамічного тигля

Між випаровувачем та підкладкою була встановлена заслінка, за допомогою якої можна у потрібний момент починати або припиняти потрапляння випаровуваної речовини на підкладку.

Підкладка розміщувалась на столику, який міг контролювано підігріватись до різних температур в межах 20–1100°C. При цьому на столик із закріпленою на ньому підкладкою можна подавати прискорюючий потенціал і таким чином модифікувати матеріал поверхні підкладки шляхом іонного

бомбардування плазмовим потоком міді, змінюючи міжфазну взаємодію ВНТ-метал матриці.

Обміднення проводили при вакуумі $\sim 10^{-2}$ Па. Мідь випаровувалася з алундового тигля (Al_2O_3) \varnothing 10 мм. Навколо нього було навито вольфрамовий дріт \varnothing 0,5 мм, на якому і тримався тигель. Дріт нагрівався струмом $15\div 17$ А. Навколо тигля було зроблено тепловий екран (для запобігання втрати тепла) з нержавіючої сталі, і цей екран було прикрито зверху діафрагмою з діаметром отвору 10 мм. Через цей отвір з тигля йшов потік мідної пари на підкладку із закріпленими на ній вищеописаними зразками. Відстань від тигля до підкладки дорівнювала 20 см. Час напилення міді складав 3-4 хв. Над системою напилення було змонтовано дзеркало, через яке можна було контролювати нагрів міді в тиглі. Перед доведенням міді в тиглі до стану випаровування підкладку було відведено далеко вбік. Описаний спосіб формування дифузійного шару на поверхні ВНТ було захищено патентом України на винахід [194].

4.7 Висновки до Розділу 4

1. З метою вилучення небажаної крапельної фази, утворюваної під час функціонування графітового катоду ПДП на установці іонно-плазмового напилення ННВ-6,6 типу «Булат», було сконструйовано, виготовлено та апробовано блок магнітної сепарації плазми.

2. Експерименти по розпиленню графітового катоду в середовищі аргону ($\sim 10^{-2}$ Па) показали, що навіть при мінімальних значеннях енергії та густини іонів з цього джерела ($\sim 10^{14}$ м $^{-3}$) на підкладці утворюється велика кількість аморфного та алмазоподібного покриття, ВНТ при цьому не синтезуються. Додавання вуглецевмісного газу ацетилену до $\sim 10^{-1}$ Па з метою зменшення відносного впливу плазмової компоненти вуглецю виявилася неефективною, оскільки генеровані вакуумною дугою вуглецеві наночастки є надзвичайно

активними гетерами. При цьому тиск робочого газу під час протікання процесу синтезу неконтрольовано змінюється ($\sim 10^{-3}$ - 10^{-1} Па), і це не дозволяє стабільно проводити технологічний процес.

3. З метою реалізації на установці ННВ-6,6 синтезу ВНТ методами CVD та PECVD було спроектовано, виготовлено та встановлено додаткове обладнання, яке дозволяло здійснити наступні технологічні операції, не передбачені заводською технологією:

- нагрів підкладок резистивним нагрівачем з метою їх термічного очищення та формування КЦ, іонізація робочого та допоміжних газів за допомогою підпалювання в вакуумному об'ємі окремого газового розряду, типу Пеннінга, з можливістю бомбардування підкладок іонами, або, подаючи відповідний потенціал на столик, вибір лише електронної компоненти для синтезу;
- напилення, в разі необхідності, захисного підшару на підкладки, іонно-плазмове напилення тонкої плівки металу-каталізатору на підкладки з наступним високотемпературним відпалом для її коалесценції з метою формування каталітичних центрів дисоціації вуглецевмісного газу, синтез ВНТ на сформованих каталітичних центрах.

4. З метою вирішення проблеми запобігання взаємодії матеріалу матриці та ВНТ було запропоновано ідею створення на поверхні кожної нанотрубки шару з дифузійного бар'єру з металу, який не утворює карбідів з вуглецем. В якості такого металу було обрано мідь. Для нанесення міді на шар ВНТ виготовлено додатковий пристрій-випаровувач.

РОЗДІЛ 5. РОЗРОБКА ЛАБОРАТОРНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ВНТ НА УСТАНОВЦІ ННВ-6,6-И1 ТИПУ «БУЛАТ»

Виходячи з проаналізованих літературних даних щодо формування вуглецевих наноструктур при синтезі методом CVD, а також на підставі запропонованої нами моделі процесів утворення цих структур було сплановано експериментальні дослідження з пошуку оптимальних технологічних режимів і засобів отримання вуглецевих наноструктур. Розробка технологічних засобів базувалася на загальноприйнятій схемі отримання вуглецевих наноструктур: формування металевих каталітичних центрів на підкладці та подальше вирощування на них ВНТ.

Треба відзначити, що з літератури майже неможливо отримати корисну інформацію з технологічних прийомів та параметрів отримання ВНТ з використанням плазми, оскільки вона є предметом know-how. Нам довелося, використовуючи розроблені власні уявлення щодо процесів, які відбуваються у вуглецевій низькотемпературній плазмі, експериментально визначати ці технологічні прийоми та параметри вирощування ВНТ. Були проведені численні експерименти перед здійсненням в неперервному циклі самого процесу синтезу ВНТ з: 1) нанесення різної кількості металу-каталізатору (Fe чи Ni) на підкладки з різних матеріалів з метою визначення товщин плівки каталізатору, придатних для росту ВНТ заданої морфології; 2) визначення параметрів і режимів високотемпературного відпалу тонких плівок металу-каталізатору (Fe, Ni), напилених на підкладки різного складу, в тому числі напівпровідникові (Si, TiN) та ізоляційні (SiO₂, Al₂O₃), з метою їх коагуляції та формування каталітичних центрів; експериментальний підбір параметрів вирощування ВНТ заданої морфології на каталітичних центрах обраних підкладок; створення пасивуючих шарів (TiH, TiN) безпосередньо на поверхні металевих підкладок; 3) регулювання інтенсивності плазмових потоків в зоні синтезу ВНТ з високопродуктивного джерела вуглецю; 4) вивчення впливу

параметрів вуглецевих плазмових компонент (заряджених і нейтральних збуджених) на ріст ВНТ; 5) нанесення на поверхню ВНТ бар'єрного шару міді.

5.1 Розробка лабораторної технології формування металевих каталітичних центрів на підкладках різного складу

Як показано в [168], мінімальна товщина бар'єрного шару SiO_2 для запобігання утворення силіцидів Ni на підкладці з Si повинна бути не менше ~ 4 нм. Товщина отримуваної оксидної плівки на поверхні кремнію в залежності від параметрів окислення складала від десятків нанометрів до кількох сотень (приклад товстого пасивуючого шару (більше 600 нм) наведений на Рис. 5.1).

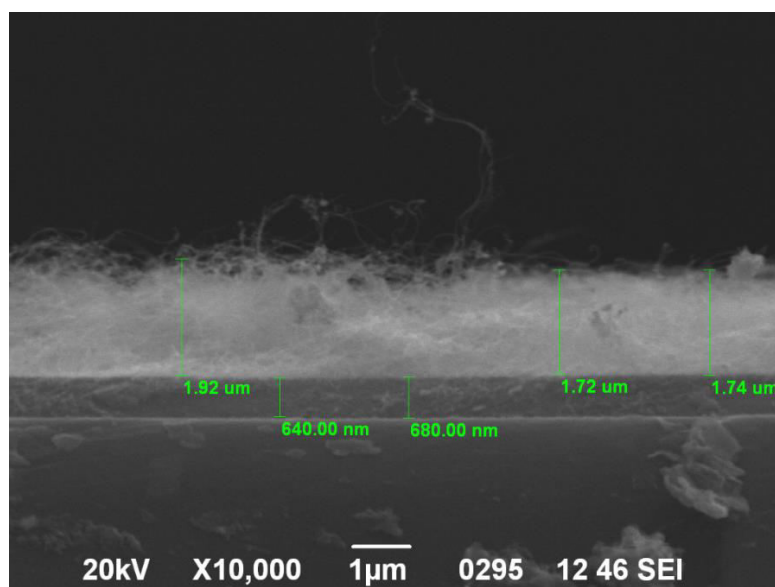
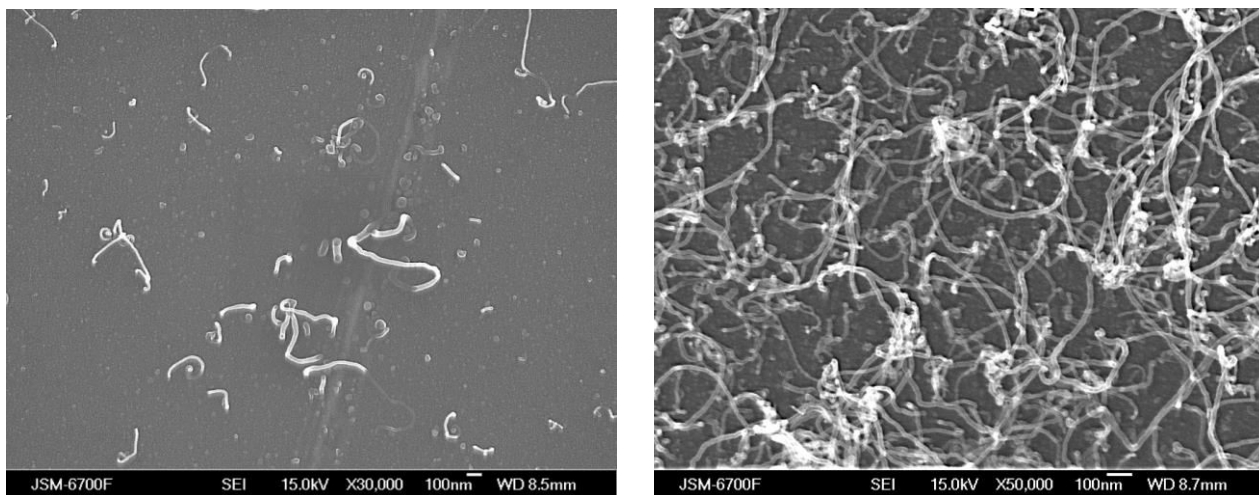


Рис. 5.1 Зразок Si з оксидним шаром SiO_2 та вирощеним на його поверхні масивом ВНТ

На чистому кремнії умови формування каталітичних центрів для вирощування ВНТ значно гірші, ніж на окису кремнію [195]. Як впливає з аналізу фазових діаграм залізо-кремній, нікель-кремній для температур зразків, що забезпечують ефективно утворення каталітичних центрів [169], більша частина напиленого шару металу (наприклад, Ni) вступає в хімічну

взаємодію з кремнієм, перетворюючись у складні силіциди, і в такому вигляді перестає бути ефективним каталізатором, внаслідок чого на ньому формується дуже мала кількість ВНТ. Дійсно, за результатами дослідження на растровому електронному мікроскопі поверхні підкладки з кремнію, на ній зафіксовано лише поодинокі утворення з вуглецевими наноструктурами діаметром 50-100 нм (що відповідає БВНТ), які виглядають як нанотрубки (Рис. 5.2, а).



а)

б)

Рис. 5.2 Підкладки з вирощеними на них вуглецевими наноструктурами (каталізатор Ni, відпал 20хв при 900°C, синтез 2 години при 850°C): а) Si, б) Si/SiO₂. PEM

З іншого боку, на Рис. 5.2, б) наведене РЕМ-зображення зразка Si з бар'єрним шаром SiO₂ на поверхні, яке демонструє велику кількість довгих деформованих ВНТ. Кількість каталізатору Ni на поверхнях зразків, а також умови відпалу та синтезу ВНТ для зразків Рис. 5.2, а), Рис. 5.2, б) ідентичні.

З наведених даних випливає, що силіциди нікелю, які утворюються на поверхні кремнію в процесі високотемпературного відпалу плівки, мають низьку каталітичну здатність для вирощування ВНТ, а також те, що шар SiO₂ є ефективним бар'єром, який запобігає хімічній взаємодії нікелю з кремнієм.

Важливим завданням було визначити, яка товщина нікелевої плівки на поверхні підкладок найкраще ініціює синтез ВНТ заданої морфології. З цією метою за допомогою штатного ПДП установки ННВ-6,6 наносився нікель на

підкладки з Si та Si/SiO₂. Для варіювання кількості каталізатору змінювали час електродугового розпилення металевого катоду. Результати рентгеноспектрального мікроаналізу (РСМА) зразків Si та SiO₂, на які було нанесено однакову кількість нікелю, вказують на те, що характер коагуляції нікелю на поверхні SiO₂ в результаті відпалу відрізняється від коагуляції на Si.

Важливим моментом у розробці технології вирощування ВНТ є розподіл металу-каталізатору, наприклад, нікелю, по поверхні підкладки, а також розміри КЦ, які утворилися після коалесценції плівки в результаті дифузійного відпалу. При напиленні плівки нікелю на підкладки з Si, як вказувалося вище, між ними виникає взаємодія, а також спостерігається накопичення каталізатору навколо дефектів, які виходять на поверхню зерен, що є монокристалами.

На Рис. 5.3 представлено поверхню підкладки Si з нанесеною плівкою Ni (товщина плівки Ni ~200 нм), після відпалу впродовж 25 хв, 900°C.

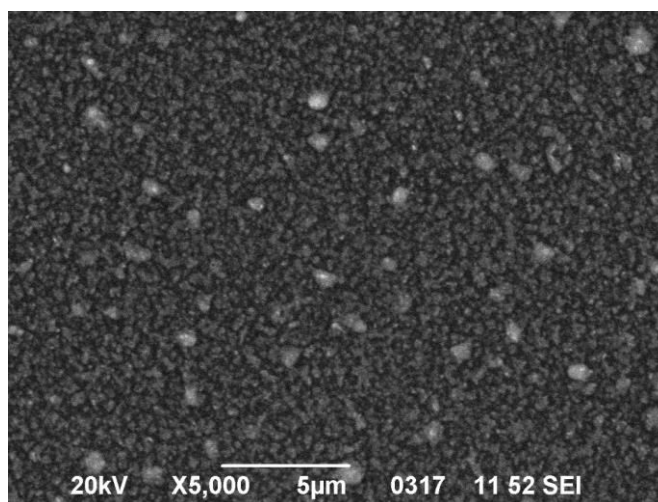


Рис. 5.3 Підкладка Si, каталізатор Ni (товщина плівки ~200 нм). РЕМ

В результаті відпалу по всій поверхні підкладки рівномірно утворюються нікелеві КЦ, їх розміри (середній діаметр) коливаються в певному діапазоні.

За допомогою РСМА було досліджено склад КЦ (світлі плями на зображенні в поглинутих електронах на Рис. 5.4, Спектр 1) та склад поверхні між ними (темні плями на Рис. 5.5, Спектр 2).

Рентгеноспектральний мікроаналіз зразків показав, що концентрація нікелю в центрах більша (приблизно 1,67% ат.) (Рис. 5.4, Таблиця 5.1), ніж між цими центрами (0,14 % ат.) (Рис. 5.5, Таблиця 5.2).

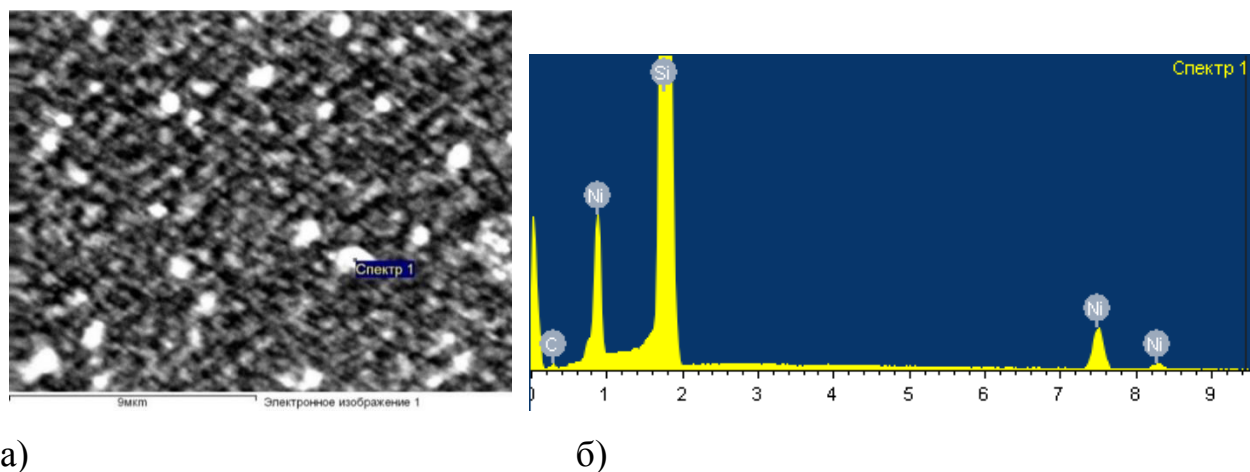


Рис. 5.4 РСМА: а) зображення із позначенням точки в світлій області, з якої отримано спектр («Спектр1»); 2) рентгенівський спектр в точці «Спектр 1»

Таблиця 5.1 Хімічний склад об'єкту аналізу

Елемент	Ваговий %	Атомний%	Сполука%	Формула
Si	43.91	32.22	93.93	SiO ₂
Ni	4.77	1.67	6.07	NiO
O	51.32	66.11		
Всього	100.00			

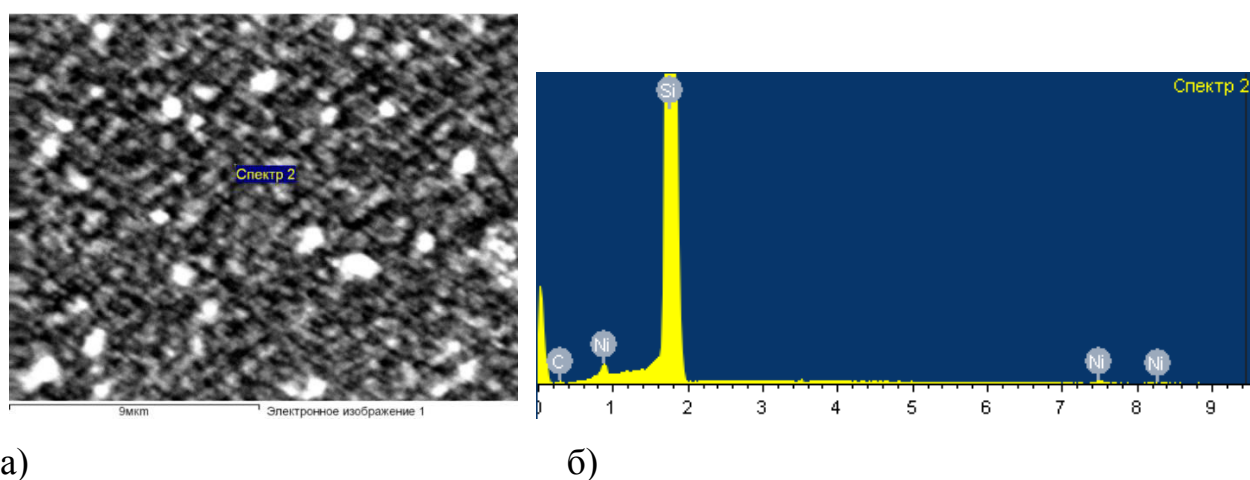


Рис. 5.5 РСМА: а) зображення із позначенням точки в темній області, з якої отримано спектр («Спектр 2»), РЕМ; б) загальний вигляд рентгенівського спектру в точці «Спектр 2»

Таблиця 5.2 Хімічний склад
об'єкту, що аналізується

Елемент	Ваговий %	Атомний %	Сполука %	Формула
Si	46.51	33.24	99.49	SiO ₂
Ni	0.40	0.14	0.51	NiO
O	53.09	66.62		
Всього	100.00			

Аналогічно до описаного вище було проаналізовано зразки, на які було напилено плівки нікелю товщинами ~100 нм та ~10-15 нм при інших рівних умовах (струм випаровувача біля 70 А).

РСМА підкладки Si з напиленою на поверхню плівкою нікелю товщиною ~100 нм (Рис. 5.6-5.7) показує, що на поверхні зразка в області, вільній від дефектів, нікелю немає (Таблиця 5.3).

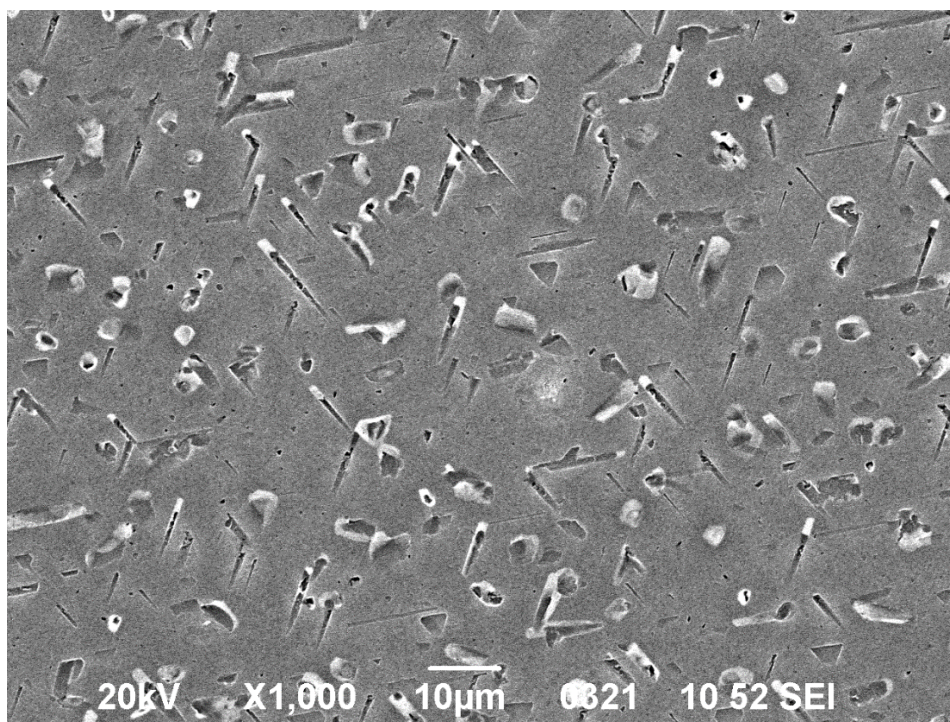
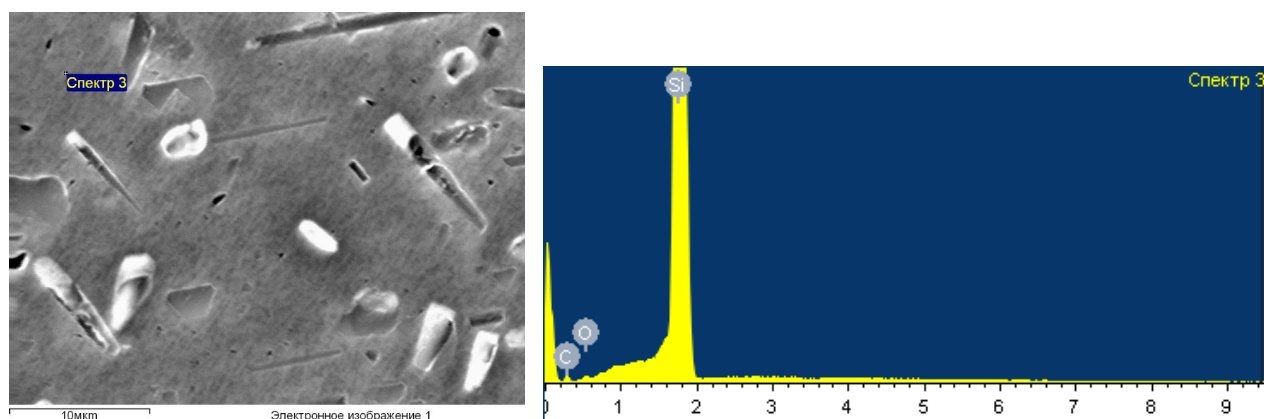


Рис. 5.6 Поверхня підкладки з кремнію з напиленою плівкою Ni каталізатору (товщина ~100 нм), відпал 25 хв при 900°C. РЕМ



а)

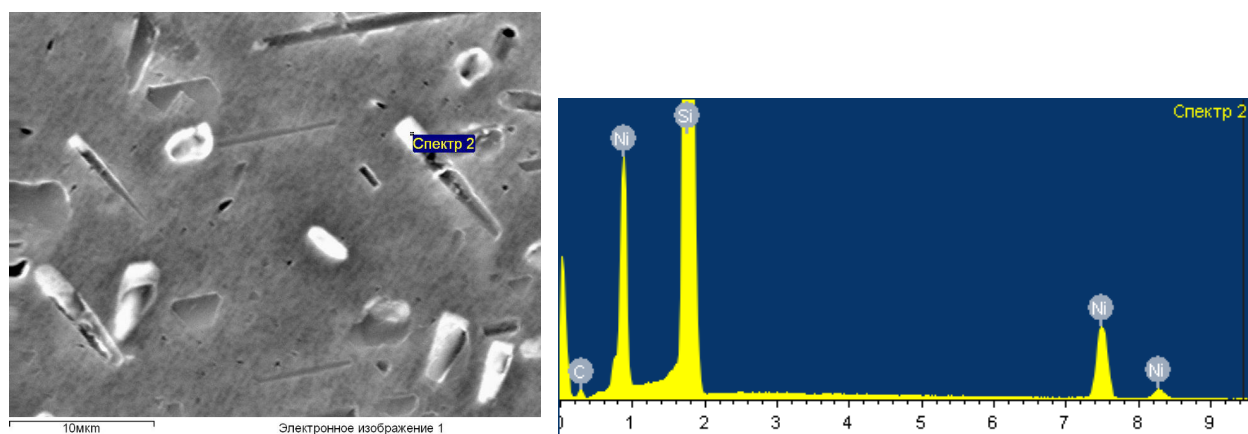
б)

Рис. 5.7 Рентгеноспектральний мікроаналіз: а) зображення із позначенням області між КЦ, з якої отримано спектр (позначено підписом «Спектр 3»), РЕМ; б) загальний вигляд рентгенівського спектру в точці «Спектр 3»

Таблиця 5.3 Елементний склад об'єкту, що аналізується

Елемент	Ваговий %	Атомний%	Сполука%	Формула
Si	46.74	33.33	100.00	SiO ₂
O	53.26	66.67		
Всього	100.00			

Вихід на поверхню дислокацій, що присутні на поверхні підкладки з кремнію, служать місцем концентрації атомів нікелю, куди вони потрапляють в процесі міграції по поверхні підкладки при високотемпературному відпалі. Вони є своєрідною пасткою для атомів нікелю (Рис. 5.6, Рис. 5.8 а), про що свідчать дані РСМА (Рис. 5.8 б, Таблиця 5.4). Вміст нікелю на поверхні кремнію в точці, що аналізується, складає близько 3,47% (ат.). Розмір каталітичних часток значно менший 1 мкм. Враховуючи недостатню чутливість РСМА методики, можна вважати, що реальний вміст Ni на поверхні підкладки в місці дослідження значно більший, ніж вказано в Таблиці 5.4.



а)

б)

Рис. 5.8 Рентгеноспектральний мікроаналіз: а) зображення із позначенням області між КЦ, з якої отримано спектр (позначено підписом «Спектр 3»), РЕМ; б) загальний вигляд рентгенівського спектру в точці «Спектр 3»

Таблиця 5.4 Елементний склад об'єкту, що аналізується

Елемент	Ваговий %	Атомний %	Сполука %	Формула
Si	41.04	31.02	87.80	SiO ₂
Ni	9.59	3.47	12.20	NiO
O	49.37	65.51		
Всього	100.00			

У випадку найменшої товщини плівки Ni (~10–15 нм) методика енергодисперсійного аналізу не дозволила побачити слідів каталізатору на поверхні зразка навіть в районі виходу дислокацій (Рис. 5.9, Таблиця 5.5). Тобто, з врахуванням того, що аналіз здійснюється на глибинах матеріалу підкладки 2-4 мкм, вклад в спектрограму матеріалу плівки нікелю товщиною в декілька нанометрів буде складати менше сотих долей відсотка. При проведенні технологічної операції відпалювання тонкої плівки нікель, крім того, може ще й дифундувати вглиб від поверхні підкладки, і на поверхні його залишається зовсім мало. Щоб цього уникати, необхідно в подальшому

створювати на поверхні зразка спеціальний бар'єрний шар, який би запобігав дифузії нікелю вглиб.

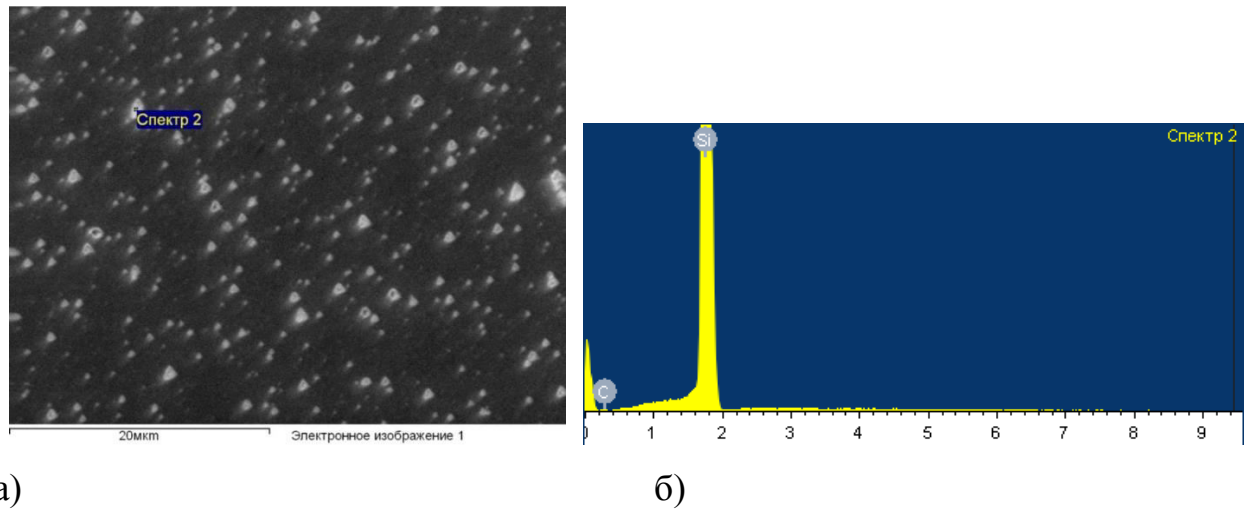


Рис. 5.9 Рентгеноспектральний мікроаналіз: а) зображення із позначенням в області КЦ, з якої отримано спектр (позначено підписом «Спектр 2»), РЕМ; б) загальний вигляд рентгенівського спектру в точці «Спектр 2»

Таблиця 5.5 Елементний склад об'єкту, що аналізується

Елемент	Ваговий %	Атомний %	Сполука %	Формула
Si	46.74	33.33	100.00	SiO ₂
O	53.26	66.67		
Всього	100.00			

Аналогічний аналіз було проведено для зразків окисленого кремнію (SiO₂), тонкий шар окису якого виконував роль дифузійного бар'єру, що запобігає дифузії нікелю вглиб кремнію в процесі високотемпературного відпалу для коагуляції плівки. Результати РСМА для трьох зразків підкладок SiO₂ з відпаленими плівками нікелю, отриманих за тими ж умовами, що й для зразків Si (Рис. 5.3–Рис. 5.9), наведено в зведеній Таблиці 5.6.

Порівняльний аналіз отриманих результатів РСМА для зразків Si та SiO₂ (Таблиця 5.1–5.6) підтверджує сформульоване нами припущення, що SiO₂ є

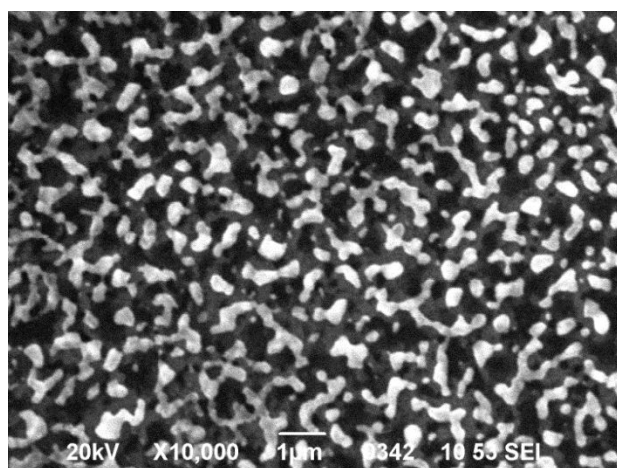
ефективним бар'єрним шаром, який запобігає взаємодії нікелевих каталітичних центрів з матеріалом підкладки при високотемпературному відпалі.

Таблиця 5.6 Вміст нікелю на підкладках SiO₂

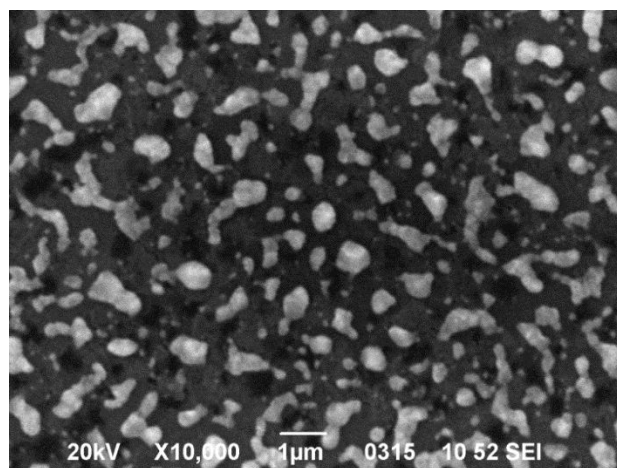
Товщина плівки нікелю	Вміст нікелю, ат %		Вміст нікелю, ваг %	
	в кат. центрі	між кат. центрами	в кат. центрі	між кат. центрами
10-15 нм	3,48	0,38	9,61	1,10
100 нм	0,73	0,08	2,12	0,23
200 нм	0,07	0,07	0,21	0,21

Прагнення системи до зменшення поверхневої енергії при високотемпературному відпалі Ni-плівки для утворення каталітичних центрів призводить до активації агрегаційних процесів – коагуляції плівки та утворення кластерів, результатом яких є збільшення розмірів каталітичних центрів, а також їх відокремлення один від одного. Експериментальне визначення умов формування КЦ необхідних для синтезу ВНТ розмірів є надзвичайно важливим елементом технології отримання нанотрубок.

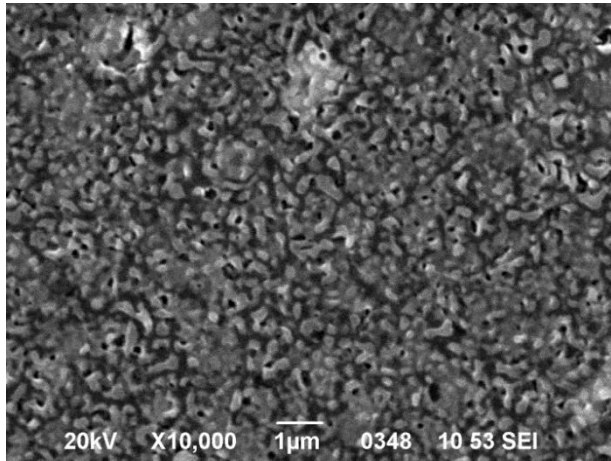
Характер коагуляції нікелю на поверхні SiO₂ в результаті відпалу відрізняється від коагуляції на Si внаслідок того, що Ni взаємодіє з SiO₂ в дуже малій мірі (Рис. 5.10). Зріджений в результаті нагріву нікель має змогу безперешкодно мігрувати по поверхні SiO₂, в той час як на поверхні Si присутня безліч центрів для фізичної та хімічної взаємодії.



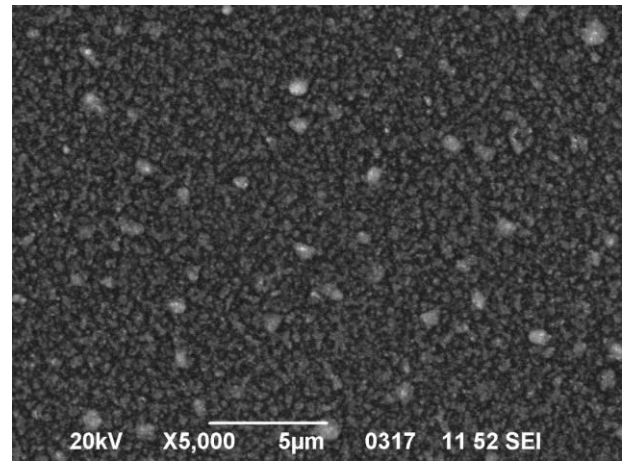
а) відпал 3 хв



б) відпал 25 хв



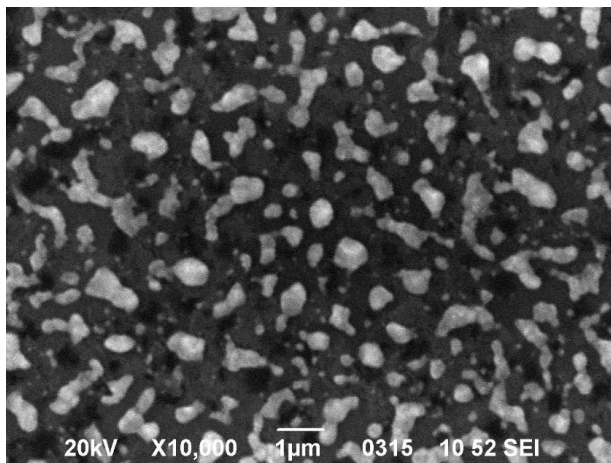
в) відпал 3 хв



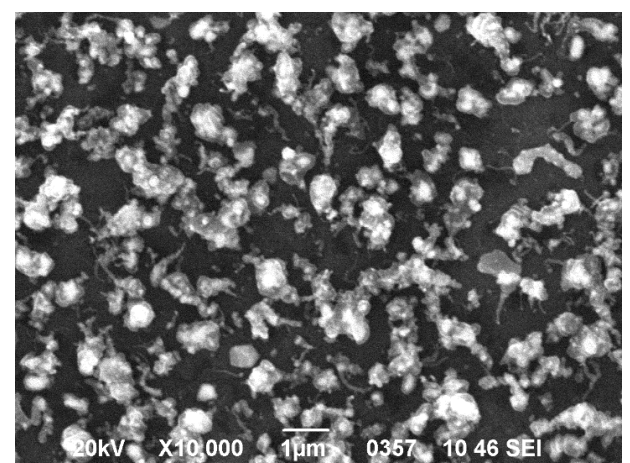
г) відпал 25 хв

Рис. 5.10 Коагуляція нікелю (товщина плівки ~ 200 нм) внаслідок відпалу: а), б) зразки SiO_2 ; в), г) зразки Si

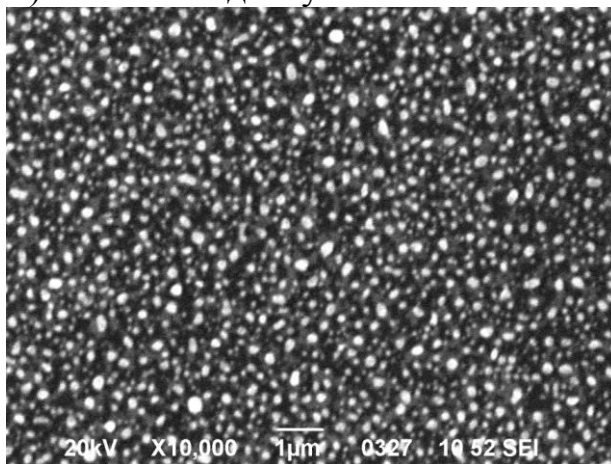
РЕМ-зображення підкладок з різними товщинами нікелевої плівки після відпалу та після синтезу наноструктур наведено на Рис. 5.11.



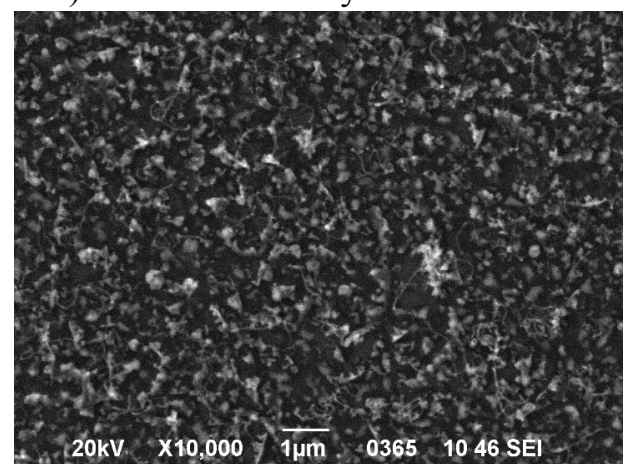
а) після відпалу



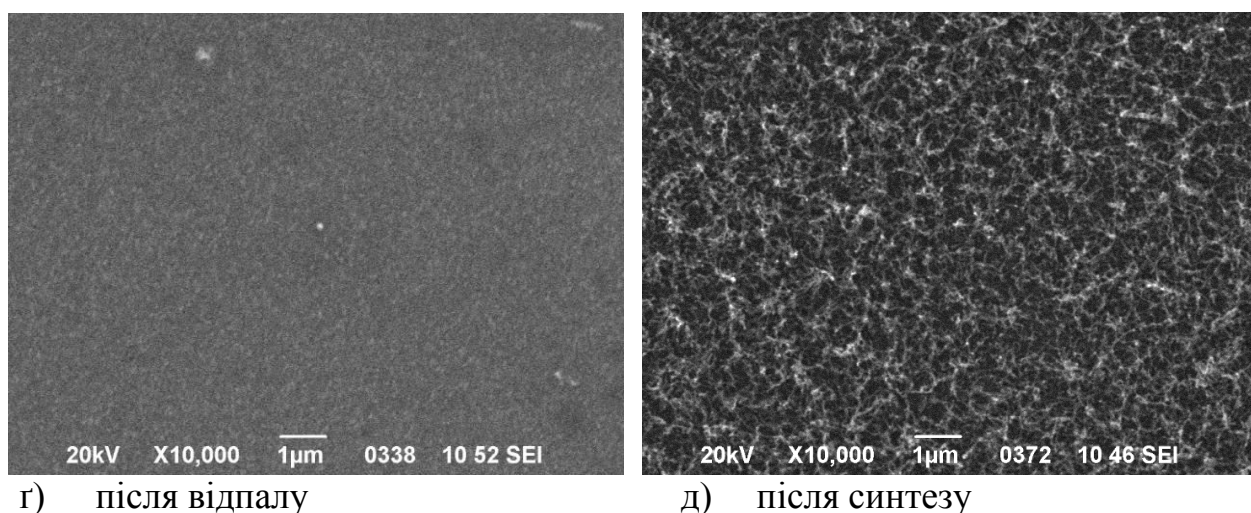
б) після синтезу



в) після відпалу



г) після синтезу



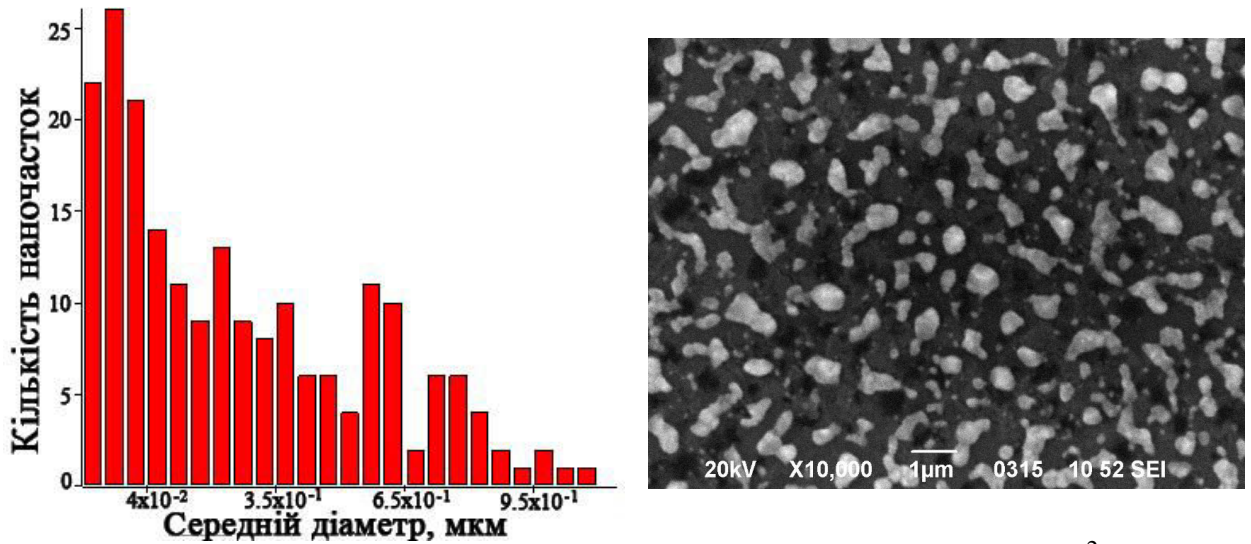
г) після відпалу

д) після синтезу

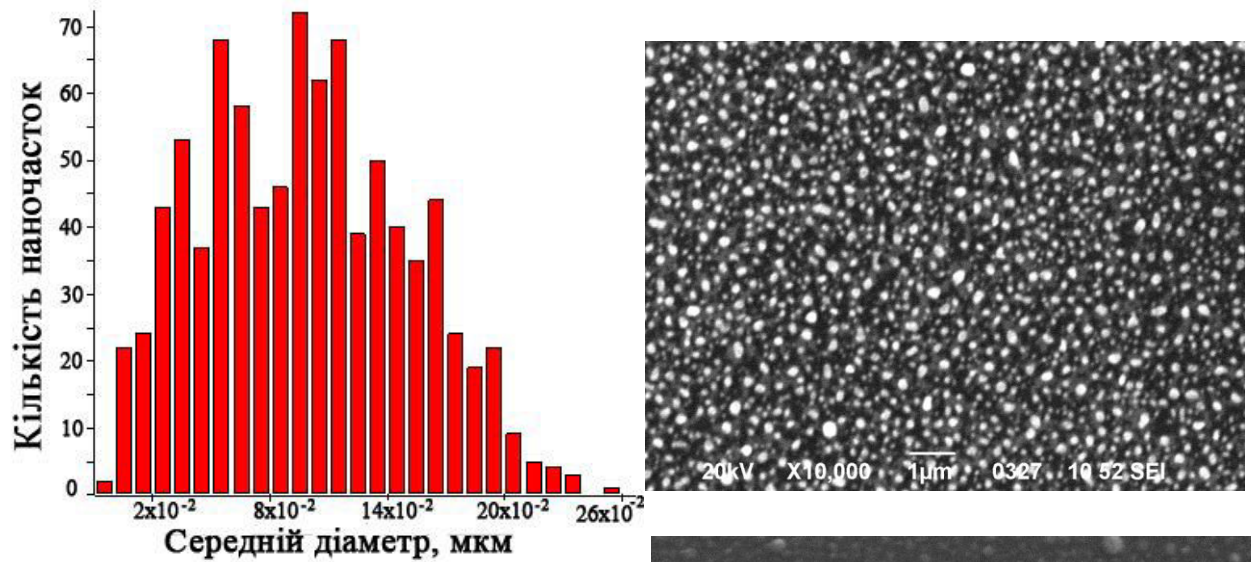
Рис. 5.11 Підкладка SiO_2 з різними товщинами плівки Ni: а), б) ~ 200 нм; в), г) ~ 100 нм; г), д) $\sim 10-15$ нм. Відпал 25 хв, 900°C ; синтез в атмосфері C_2H_2 60 хв, 800°C

Візуальне дослідження свідчить про те, що найефективнішими за розмірами при синтезі ВНТ з морфлогією «переплутаного волосся», що найбільше підходить для майбутнього створення композиту метал-ВНТ, виявляються каталітичні центри найменшого розміру, тобто плівки товщиною $\sim 10-15$ нм.

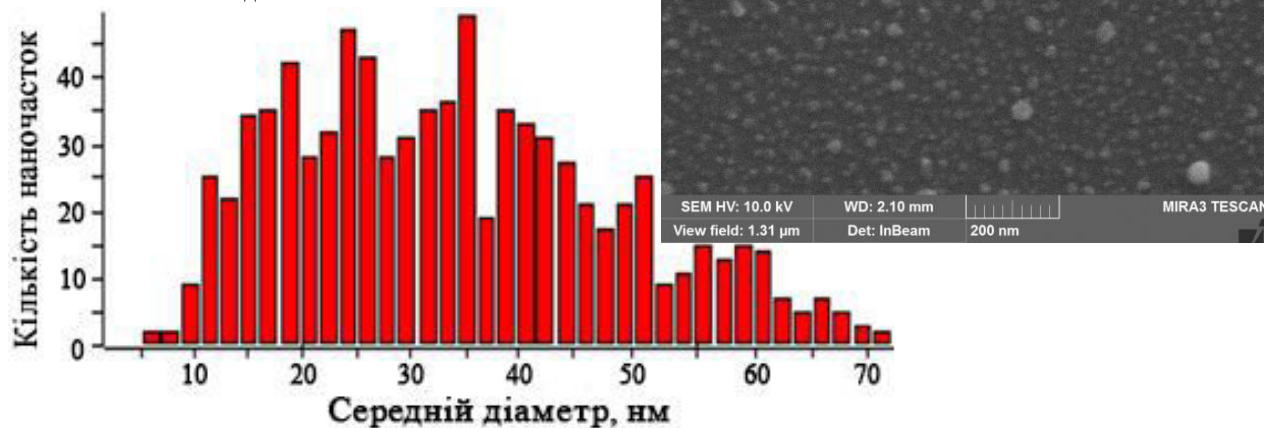
Обробка отриманих зображень КЦ за допомогою спеціалізованої комп'ютерної програми Image-Pro Plus [122] дала змогу встановити кількісні закономірності зміни їх геометрії в залежності від товщини нанесеної на підкладку та відпаленої плівки метала-катализатора [197]. В якості характеристики геометричних параметрів було обрано середній діаметр каталітичних центрів. Побудовані гістограми розподілу каталітичних центрів за розмірами представлено на Рис. 5.12. Проведений кількісний аналіз геометричних характеристик отриманих каталітичних центрів дає змогу свідомо обирати необхідні параметри процесу формування КЦ на підкладці з SiO_2 з метою синтезу тієї чи іншої щільності ВНТ на одиницю площі поверхні підкладки [198].



а) товщина плівки ~ 200 нм, аналізована площа підкладки ~ 150 мкм²



б) товщина плівки ~ 100 нм, аналізована $S_{\text{підкл}} \sim 150$ мкм²



в) товщини плівки ~ 10 нм, аналізована площа підкладки ~ 7 мкм²

Рис. 5.12 Кількісний аналіз розподілу каталітичних часток за розмірами в залежності від товщини плівки метала-каталізатора

Особливо важливими встановлені закономірності є для формування в подальшому композиційних покриттів, у яких ВНТ відіграють роль зміцнюючої компоненти, а простір між ВНТ заповнюється іншим матеріалом.

Важливо визначити, які саме матеріали каталізатора найменше взаємодіють з підкладкою SiO_2 . В роботі [199] на основі експериментальних даних запропоновано правило, яке дозволяє поділити метали на дві групи за їх здатністю взаємодіяти з шаром SiO_2 . Метали з електронегативністю менше 1,5 формують на шарі SiO_2 шари оксиду металу та силіциди металу. Метали з електронегативністю більше 1,5 не реагують з оксидом кремнію і при відпалі збираються в краплі на поверхні SiO_2 . Тобто, згідно [199], карбонільне залізо (електронегативність заліза 1,64) та електролітичний нікель (електронегативність 1,91), які були обрані нами в якості каталізаторів, не повинні формувати на поверхні SiO_2 силіцидів металів. Проте, в роботі [200] стверджується, що за умов нагріву в межах $473\text{--}723^\circ\text{K}$ нікель, нанесений на поверхню підкладки кремнію з бар'єрним шаром SiO_2 , вступає в хімічну взаємодію з кремнієм і утворює силіциди нікелю Ni_2Si . Отримані нами експериментальні дані свідчать про те, що бар'єрний дифузійний шар SiO_2 на поверхні кремнію є необхідною умовою для надійного вирощування вуглецевих наноструктур.

Поодинокі випадки синтезу ВНТ з каталітичних центрів, сформованих на підкладках з Si без бар'єрного шару на поверхні, свідчать на користь того, що при термічній обробці осаджених металевих плівок формуються моно- (початкова температура утворення 300°C [201]) та дісиліциди металів [202] (початкова температура утворення 650°C [201]). В літературі існують різні точки зору на те, чи являються силіциди металів каталізаторами. Наприклад, в роботі [201] йде мова про те, що силіциди заліза не є каталізаторами росту ВНТ, а автори [203] стверджують, що за певних умов відпалу підкладок з каталізаторами та наступного вирощування ВНТ силіциди металів (Ni, Co) проявляють таку саму каталітичну здатність, як чисто металеві наночастки.

Тим не менш, дані експериментів, проведених в рамках даної роботи, свідчать про те, що залізні та нікелеві каталітичні частинки, сформовані на кремнієвих підкладках, погано каталізують синтез ацетилену, а також ріст вуглецевих наноструктур. Важливо також встановити роль товщини бар'єрного шару на формування ефективних каталітичних центрів. Якщо порівняти вуглецеві наноструктури, отримані на поверхні Si з оксидним шаром 3-5 нм (Рис. 5.13, а) та на поверхні Si з оксидним шаром товщиною 150-200 нм (Рис. 5.13, б), то видно, що в першому випадку ВНТ мають меншу довжину при більшому діаметрі у порівнянні зі структурами з Рис. 5.13, б, та й загалом їх менше, хоча умови нанесення каталітичних центрів, відпалу та синтезу були однакові.

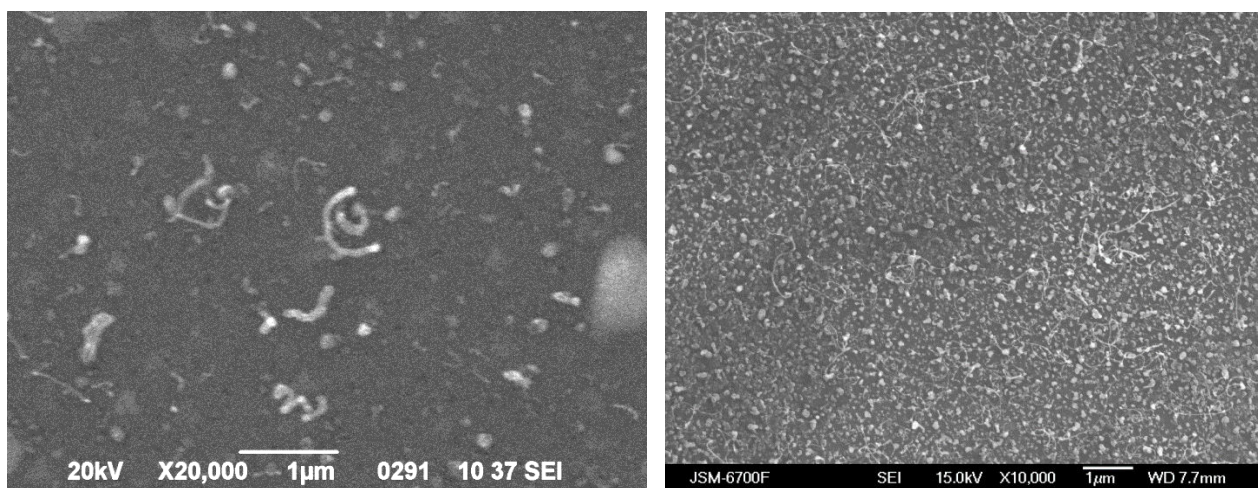


Рис. 5.13 Підкладки Si а) з оксидним шаром SiO_2 3-5 нм, б) з оксидним шаром SiO_2 ~150 нм після синтезу ВНТ

Це свідчить про те, що у випадку (Рис. 5.13, а) працює менше каталітичних центрів і вони мають інші розміри або форму, ніж в (Рис. 5.13, б). Тобто, зменшення товщини бар'єрного шару між підкладкою та каталітичною плівкою приводить до формування силіцидів металу (їх формування *через* оксидну плівку є відомим фактом [201]: присутність полікристалічної плівки металу ініціює розрив зв'язків в місцях структурних недосконалостей шару SiO_2 , які служать зародками пор; після формування мікроефектів метал дифундує в кремнієву підкладку, де починає формуватися силіцид). Гірше формування каталітичних центрів на поверхні

підкладок Si з тонким бар'єрним шаром SiO₂ (одиниці нанометрів) у порівнянні з підкладками Si з товстим бар'єрним шаром SiO₂ (десятки і сотні нанометрів) на поверхні можна пояснити тим, що можливе як формування силіцидів металу через тонкий бар'єрний шар SiO₂ [204, 205], так і пряма взаємодія металу з кремнієвою підкладкою через мікропори, виключаючи дифузію металу через шар оксиду [206]. Відомо, що хімічно вирощені ультратонкі шари SiO₂ являються суцільними [201]. Проте присутність плівки металу ініціює розрив зв'язків в місцях структурних недосконалостей шару SiO₂, які служать зародками пор.

Отримані за допомогою атомного силового мікроскопу зображення та профілограми дають змогу розширити уявлення про об'ємну геометрію отриманих каталітичних центрів (Рис. 5.14 а–б). В якості зразка для дослідження було взято підкладку Si/SiO₂ з товщиною нікелевої плівки ~10-15 нм. Відпал становив 25 хв за температури 900°C. Така кількість каталізатора виявилася більш ефективною при успішному синтезі ВНТ, ніж 100нм і 200нм.

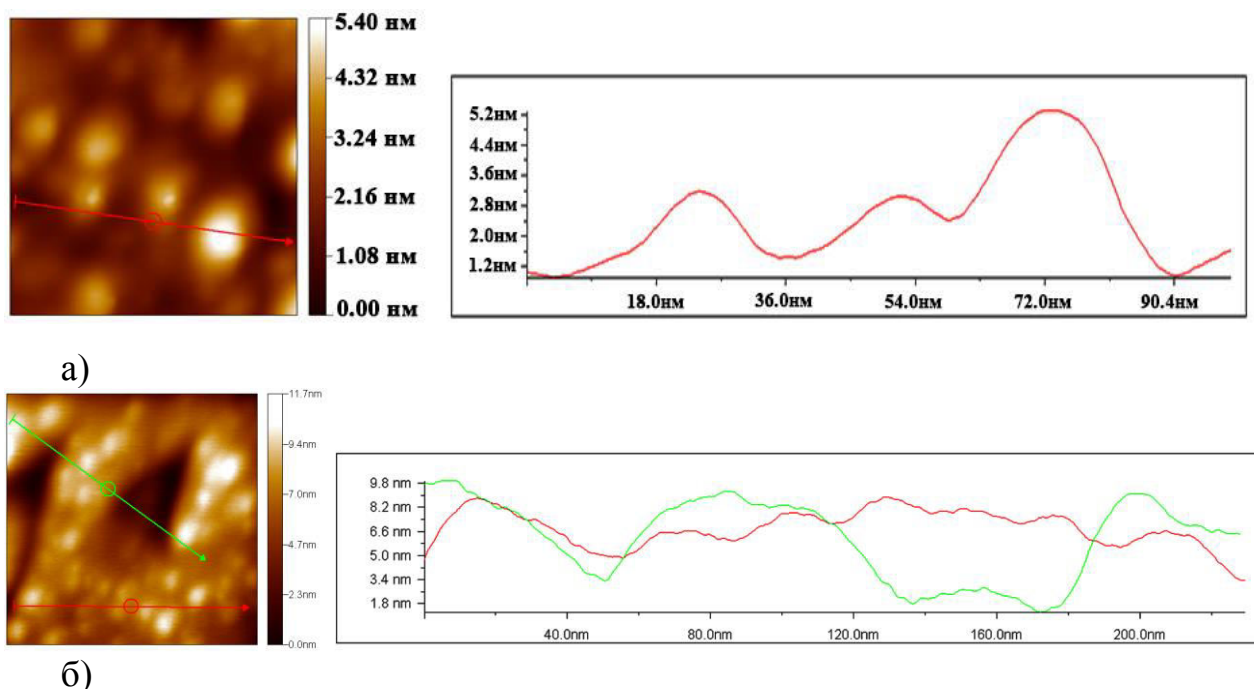
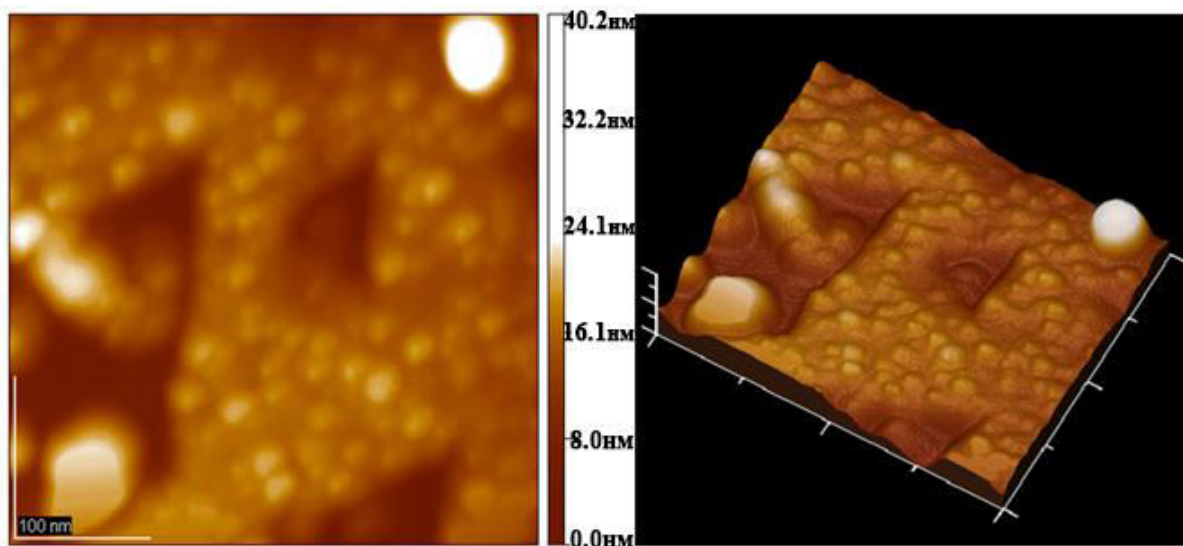


Рис. 5.14 а), б) Профілограми підкладки Si/SiO₂ з каталітичними центрами Ni після відпалу у режимі зображення. АСМ

Судячи з того, як проходить лінія сканування, можна зробити висновок, що середня висота КЦ у цьому експерименті сягає величини від 4 до 10 нм, а максимальна до 20 нм. Екстраполяція профілограми на цю висоту дає змогу визначити діаметр КЦ у його основі. Він складає приблизно 50 нм.

На наведених нижче зображеннях (Рис. 5.15) каталітичні частинки нікелю мають вигляд горбиків, які не відокремлені від поверхні кремнію, а мають плавний перехід до підкладки. При вивченні наноструктур з розвиненим рельєфом виникає проблема, яка полягає в тому, що зображення, отримане скануючим силовим мікроскопом, являє собою згортку контуру голки і форми поверхні зразка (ефект конволюції), що призводить до помітних спотворень у відображенні поверхні і заважає встановленню істинної форми та розмірів досліджуваних об'єктів. Цей ефект пов'язаний з тим, що отримувані зображення відображають відхилення мікросонду при контактній взаємодії голка-зразок, а це відхилення не співпадає з реальним рельєфом, оскільки в різних точках досліджуваної поверхні дотикання відбувається з різними ділянками поверхні голки.



а)

б)

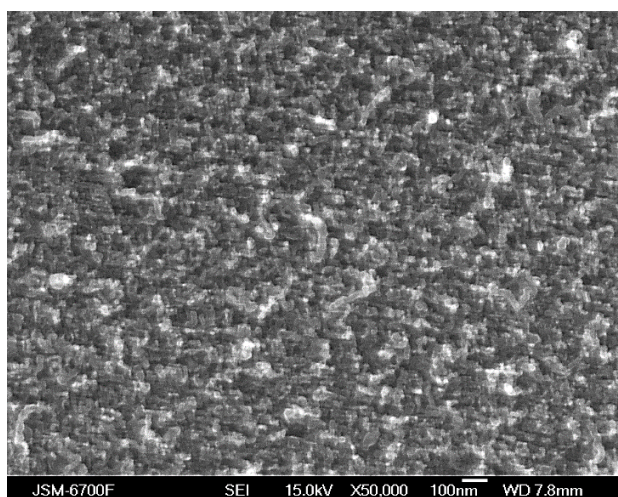
Рис. 5.15 АСМ-зображення структури поверхні та 3D-візуалізація рельєфу участка поверхні (б, в) системи Ni/SiO₂/Si, відпаленої за температури 900°C 25 хв. Справа від рисунків а), б) наведені шкали висот відповідного колірного градієнту

Ці спотворення підсилюються, якщо розмір кінчика зонду мікроскопу стає співмірним з розміром поверхневих структур [207]. Тому можна припустити, як, наприклад, в роботі [208], що насправді каталітичні частинки мають більш виражену сферичну форму.

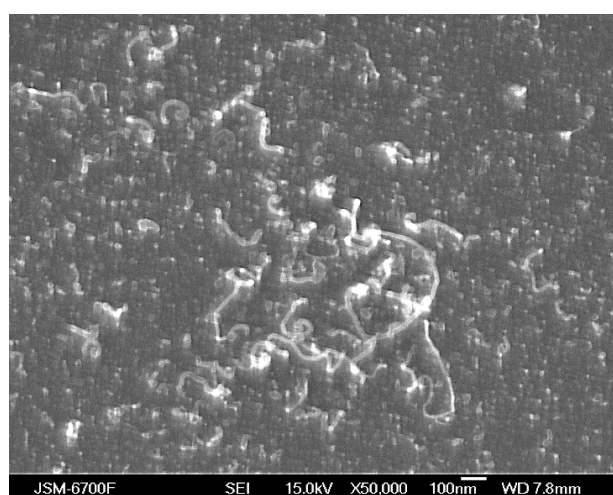
Було встановлено, що при товщині плівки каталізатора $\sim 10-15$ нм утворюється велика кількість ВНТ. При цьому розміри КЦ знаходяться в межах $\sim 5-50$ нм. В цілому ж розмір їх залежить від первинної товщини тонкого шару плівки каталізатора, температури відпалу, часу відпалу та стану чистоти поверхні підкладки. Таким чином, визначившись з дуже важливим параметром, а саме технологічно оптимальним розміром каталітичних часток, прийнятним для ефективного зростання ВНТ в умовах CVD-синтезу ВНТ на установці ННВ-6,6 типу «Булат», перейшли до наступного етапу роботи по визначенню температурних параметрів синтезу.

Було проведено ряд експериментів по синтезу ВНТ при різних температурах, з та без відпалу каталітичних центрів, з типовим тиском C_2H_2 ($5 \cdot 10^{-1}$ Па) та підвищеним (10 Па) [209].

На наведених нижче рисунках представлені результати синтезу ВНТ за різних температур (Рис. 5.16).



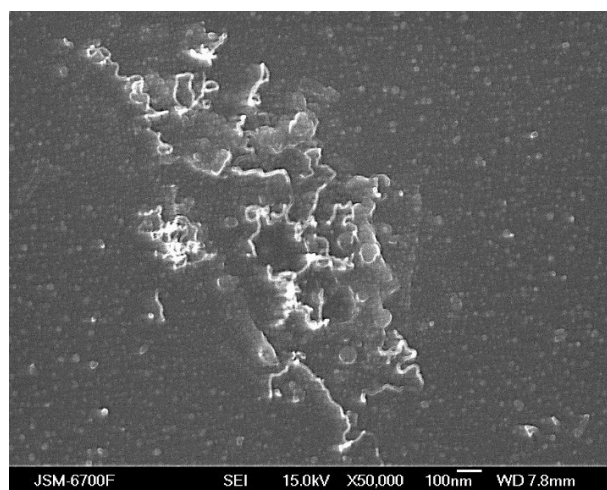
а) 500°C, з відпалом



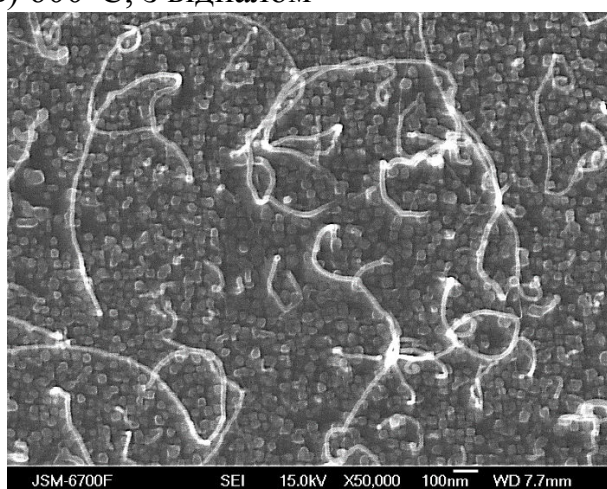
б) 500°C, без відпалу



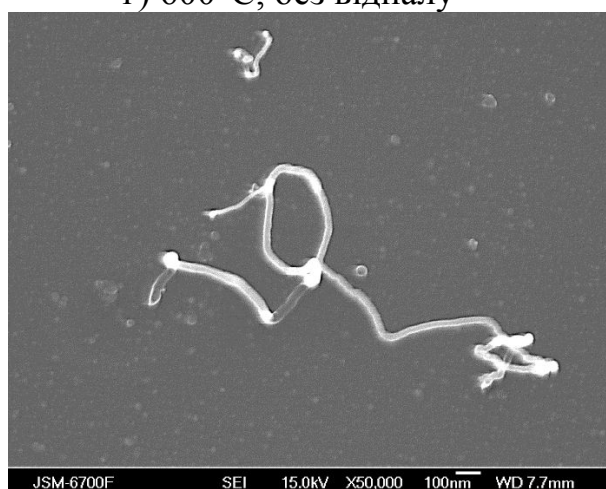
в) 600°C, з відпалом



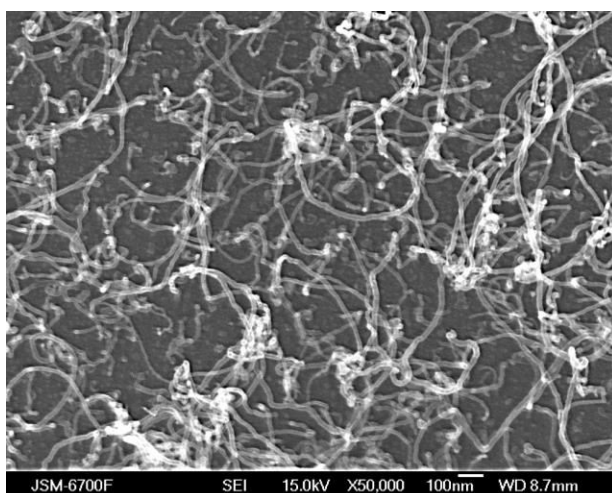
г) 600°C, без відпалу



г) 700°C, з відпалом



д) 700°C, без відпалу



е) 800°C, з відпалом

Рис. 5.16 ВНТ, отримані на SiO_2 -підкладках за різних температур синтезу, з відпалом та без нього (товщина каталітичної плівки $\sim 10\text{-}15$ нм)

З наведених результатів можна зробити висновки, що підвищення температури сприяє тому, що БВНТ стають довшими, їх концентрація на поверхні підкладки стає більшою. Експериментально визначено, що оптимальною температурою CVD-синтезу в вакуумі на каталізаторі нікелю є 800°C. На невідпалених каталітичних центрах синтез ВНТ відбувається, але в значно меншій мірі. Отримані результати представлені в зведеній таблиці (Таблиця 5.7).

Таблиця 5.7 Залежність виходу ВНТ від температури синтезу (час синтезу 60 хв)

Отримані результати	Температура відпалу, °С	Час відпалу, хв	Температура синтезу, °С
Короткі та довгі ВНТ в невеликій кількості	–	–	500
ВНТ дуже мало, вони короткі	–	–	600
ВНТ дуже мало, вони довгі	–	–	700
Дефектні короткі ВНТ у великій кількості	900	20	500
Одиниці довгих ВНТ	900	20	600
Довгі ВНТ у невеликій кількості, каталітичні центри вкриті аморфним вуглецем	900	20	700
Багато тонких ВНТ – ними вкрита вся поверхня зразка	900	20	800

При синтезі на відпалених каталітичних центрах при температурі 750-800°C та підвищеному тиску було отримано покриття з густих переплетених ВНТ (Рис. 5.17).

Сформоване таким чином покриття з ВНТ має структуру повсті, тобто хаотично розташованих тонких нитковидних утворень вуглецю, торці яких

закріплено на нікелевих каталітичних центрах. Товщина покриття сягає 2 мкм. Відсутність переважної орієнтації ВНТ дозволяє очікувати ізотропії механічних властивостей, наприклад, композиційного покриття, зокрема в напрямку дії сили, що виникає при різанні.

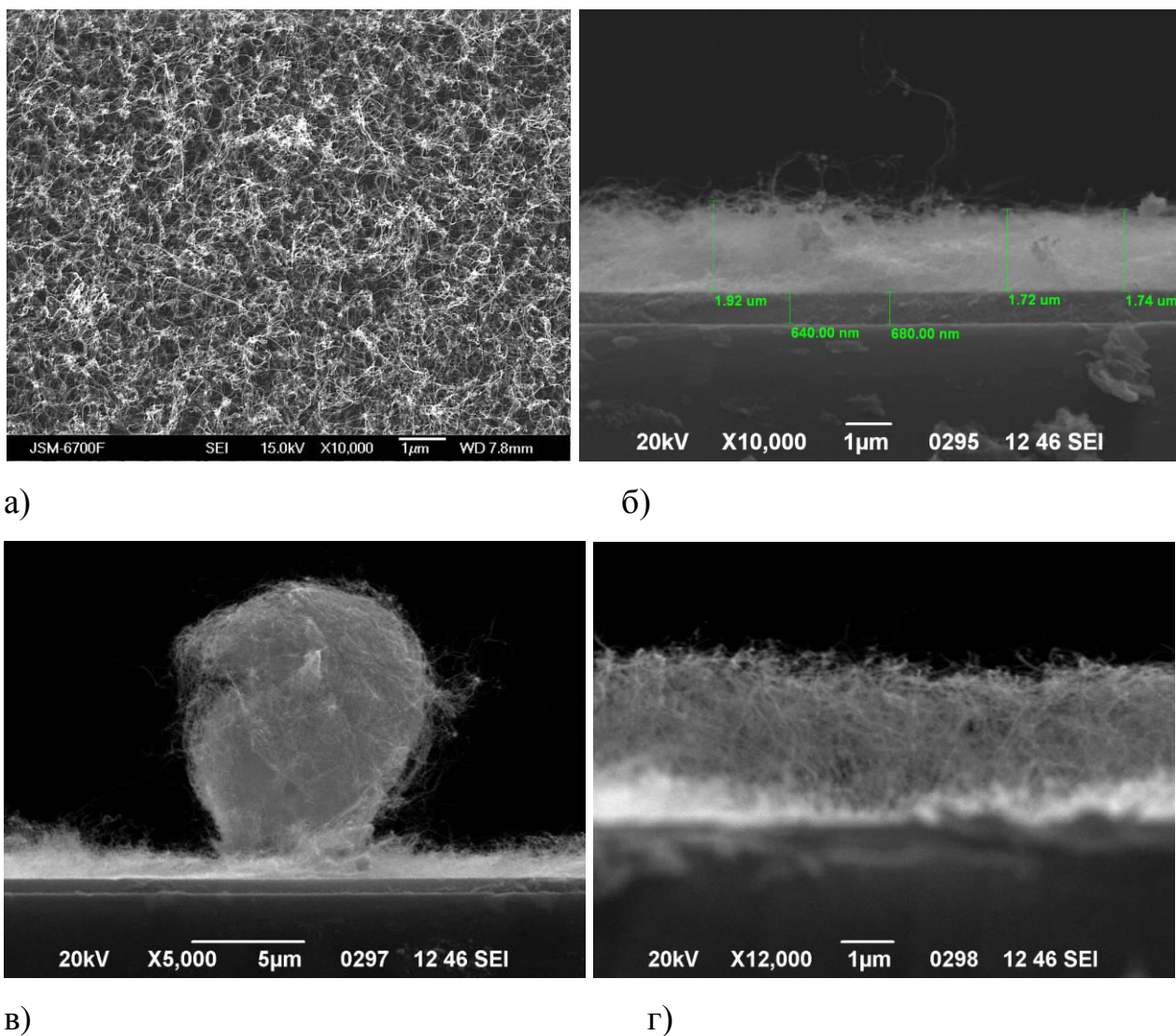


Рис. 5.17 ВНТ, отримані на SiO_2 -підкладках на нікелевих каталітичних частках при підвищеному тиску. Відпал Ni-каталізатора 20 хв, 900°C ; напуск C_2H_2 60 хв $750\text{-}800^\circ\text{C}$: а) вигляд зверху; б-г) поперечний переріз

З наведених даних (Рис. 5.18) видно, що отримані нанотрубки мають діаметри в межах $20\div 40$ нм, а їх довжина може сягати декількох мікрон. Фотографії отриманих ВНТ не можуть однозначно свідчити, що саме отримано: вуглецеві нановолокна, багатошарові нанотрубки чи пучки

одностінних нанотрубок. Тому для ідентифікації отриманих структур було проведено аналіз записаних з них спектрів КРС (комбінаційного розсіювання світла). Характерний вигляд спектру КРС, отриманого від зразків покриттів на підкладці SiO_2 , наведено на Рис. 5.19.

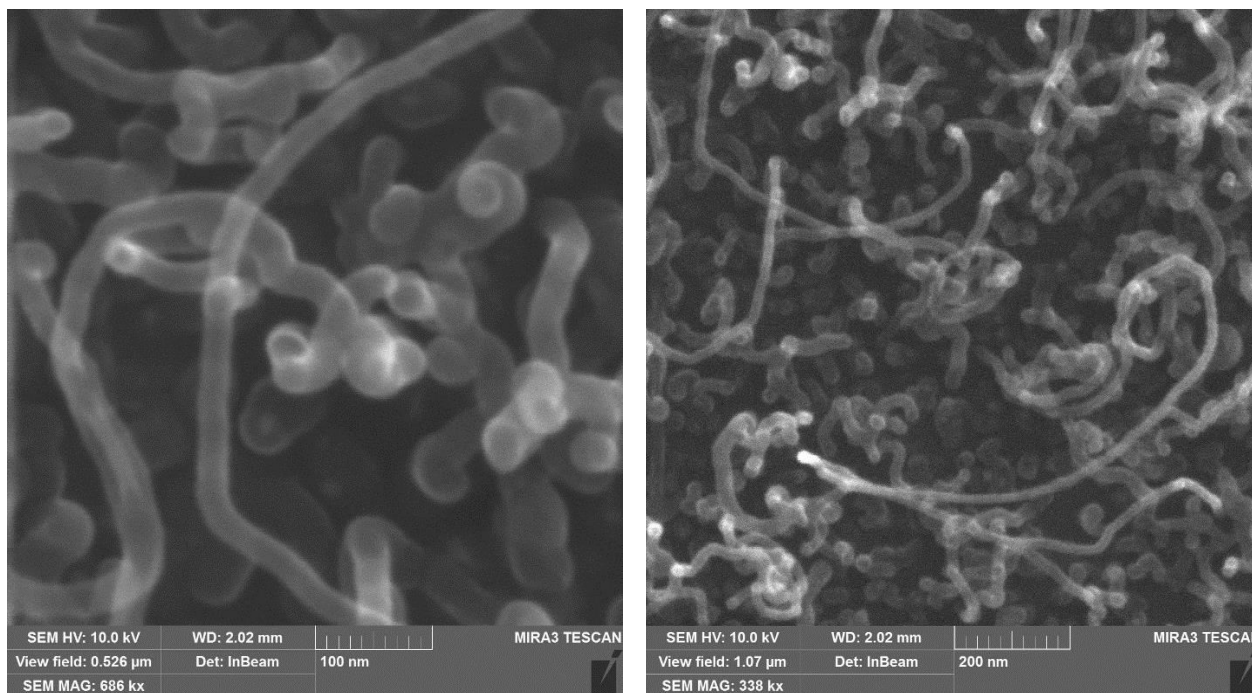


Рис. 5.18 Вуглецеві нанотрубки, вирощені на нікелевих каталітичних частках на поверхні SiO_2 -підшару, підкладка Si. Відпал Ni-каталізатору 20 хв, 900°C ; напуск C_2H_2 60 хв, 800°C

Результати КРС-досліджень показали наявність в спектрі характерних для ВНТ смуг, положення і інтенсивність яких відповідають літературним даним, що свідчать про наявність ВНТ. Ступінь дефектності ВНТ прийнято оцінювати за величиною співвідношення характерних смуг D ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) та G ($\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$) на раманівських спектрах [208]. Причому значення співвідношення D/G зумовлене як порушенням симетрії поверхні графенових шарів нанотрубок завдяки наявності атомів вуглецю у стані sp^3 -гібридації, так і вмістом на бокових поверхнях ВНТ шару аморфного вуглецю.

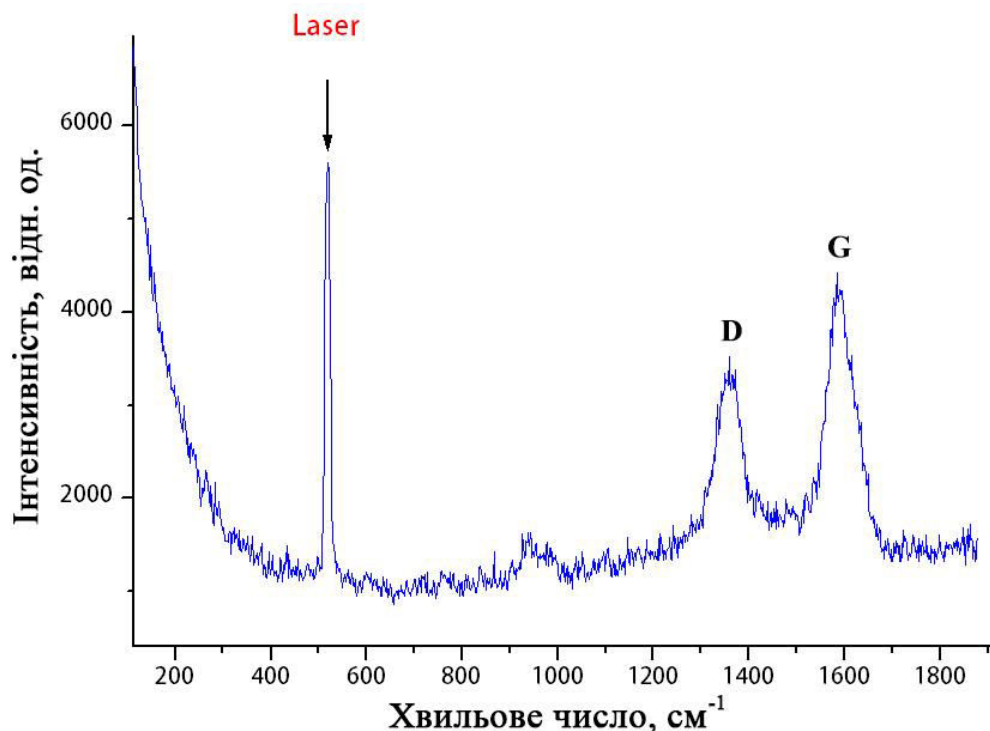


Рис. 5.19 Типовий спектр комбінаційного розсіювання наноструктурного покриття, отриманого на підкладці з SiO_2 . Відпал нікелевої плівки 30 хв при 900°C , синтез в атмосфері C_2H_2 60 хв при 850°C

Важливою особливістю спектра КРС є також відсутність в низькочастотній області $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$ радіальної дихальної моди RBM (Radial Breathing Mode), характерної тільки для одностінних ВНТ [210], що дозволяє віднести досліджувані ВНТ до багатостінних нанотрубок.

За співвідношенням інтенсивностей ліній G і D можна оцінити міру графітизації ВНТ [211]. Оскільки інтенсивність лінії 1580 cm^{-1} більша, ніж 1350 cm^{-1} , можна стверджувати, що рівень графітизації отриманих наноструктур досить хороший. Механічні властивості багатостінних ВНТ залежать від їх структурної досконалості. Отримані спектри КРС свідчать про відносно низький рівень дефектності вирощених БВНТ, що якісно вказує на їх потенційно високі механічні властивості.

За аналогічною методикою було вирощено нанотрубки на каталітичних центрах з нікеля, але на підкладках з полікору (Al_2O_3). Типовий вигляд цих наноструктур представлено на Рис. 5.20.

Можна бачити, що каталітичні центри формуються дещо інакше, ніж на підкладці SiO_2 . Вони відрізняються як за формою, так і за розмірами, що, вочевидь, пов'язано з різними швидкостями та умовами поверхневої дифузії атомів каталізатора на підкладках з різних матеріалів. Крім того, видно, що вуглецеві наноструктури суттєво відрізняються від ВНТ, вирощених за таких же умов на SiO_2 (Рис. 5.11 в, г). Вуглецеве покриття має набагато меншу густину на поверхні підкладки, окремі вуглецеві утворення як за формою, так і за розмірами більше схожі на волокна, ніж на добре структуровані нанотрубки.

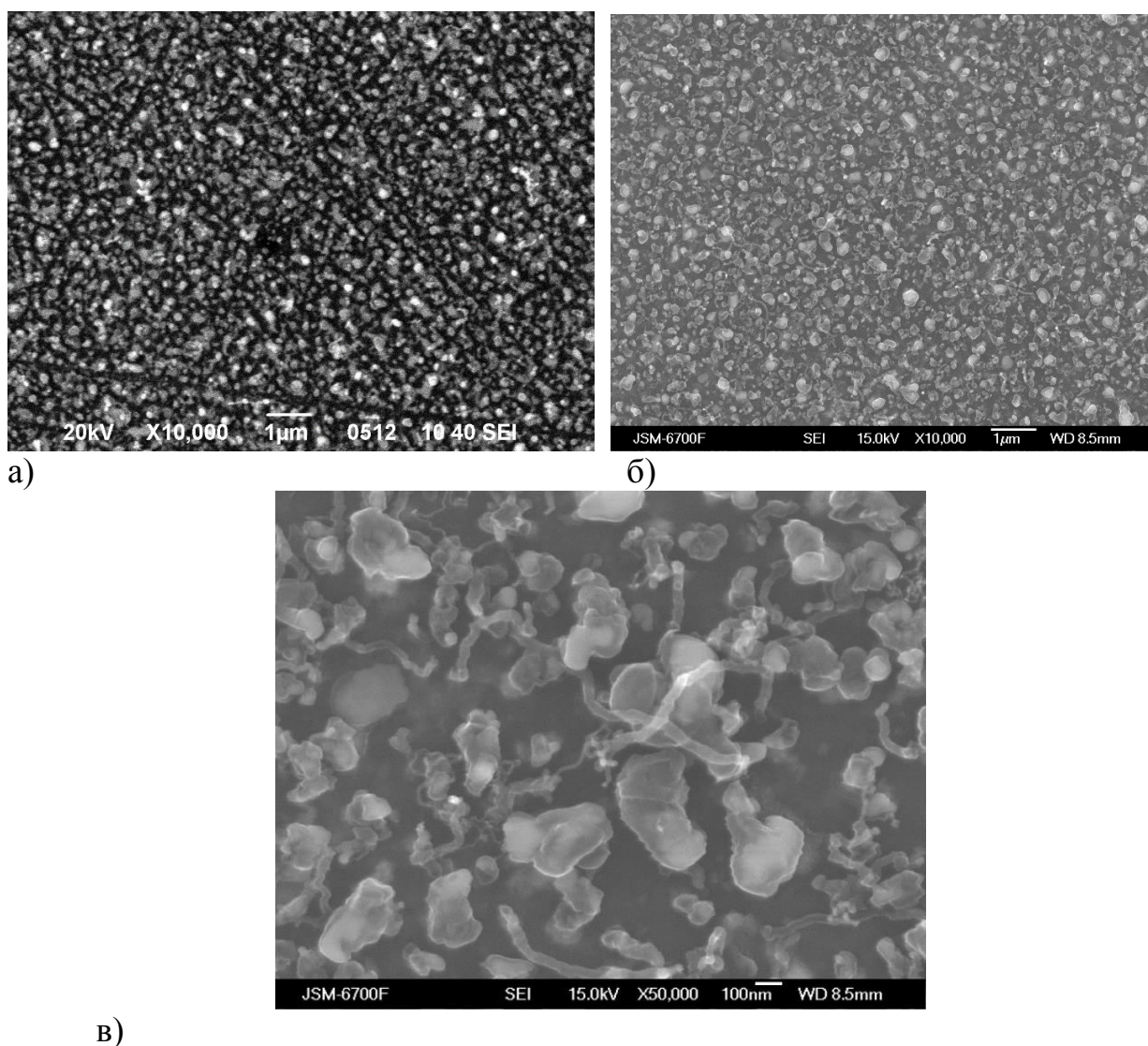


Рис. 5.20 Типовий вигляд нікелевих центрів після відпалу впродовж 25 хв (а) та вуглецевих наноструктур, отриманих на них (б, в), на підкладці Al_2O_3 , (товщина каталітичної Ni плівки ~ 100 нм)

Спектри КРС дають надто малий сигнал внаслідок низької густини вуглецевого покриття (Рис. 5.21), але за співвідношенням інтенсивностей D/G можна зробити висновки, що отримані ВНТ мають досить високий рівень структурної досконалості.

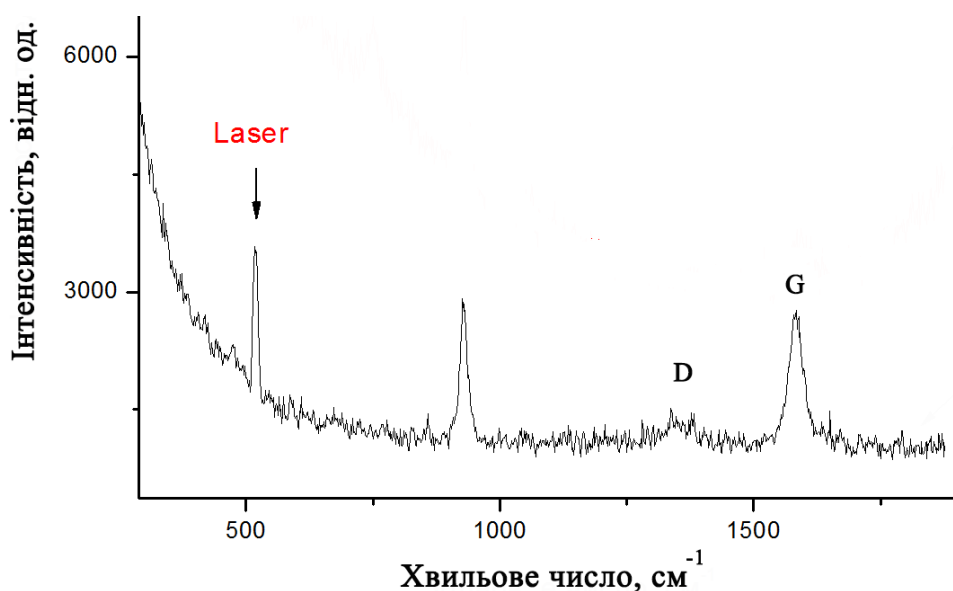


Рис. 5.21 Типовий спектр комбінаційного розсіювання наноструктурного покриття, отриманого на підкладці з Al_2O_3

Аналіз даних РЕМ свідчить про те, що при товщині плівки каталізатору ~ 100 нм розміри утворених каталітичних центрів знаходяться в межах ~ 50 - 200 нм. З літератури відомо, що для синтезу розміри каталітичних центрів повинні знаходитися в межах ~ 5 - 50 нм. Для збільшення кількості синтезованих нанотрубок на полікорових підкладках було вирішено зменшити кількість нікелю на поверхні зразка на ~ 85 - 90% та збільшити температуру відпалу на 50°C . Товщина плівки нікелю становила ~ 10 - 15 нм. Відпал нікелевих каталітичних часток становив 30 хв при 950°C , далі охолоджували продовж 60 хв, потім при тиску 10^{-1} Па і температурі 860°C проводили синтез впродовж 90 хв. В результаті було отримано густий «ліс» викривлених ВНТ (Рис. 5.22).

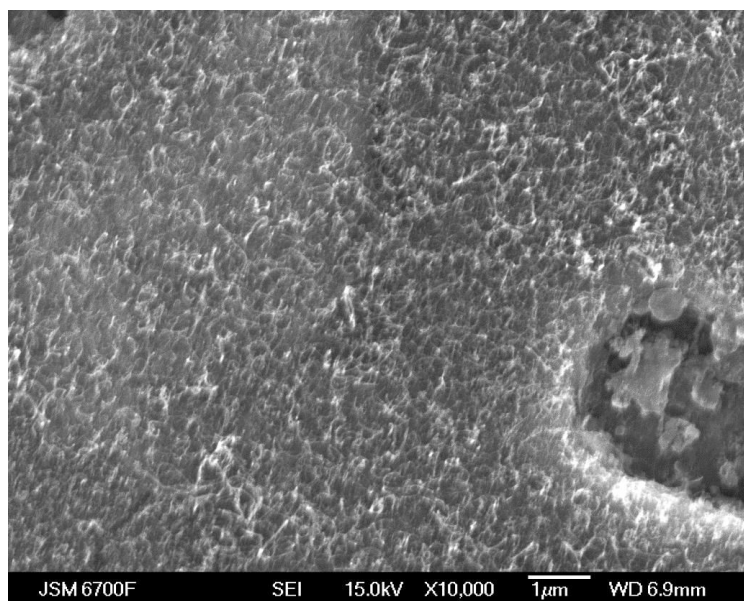


Рис. 5.22 Типовий вигляд вуглецевих наноструктур, отриманих на Al_2O_3 , каталізатор нікель

В збільшеному масштабі видно, що поряд із багатостінними нанотрубками присутні зовсім тонькі одностінні (Рис. 5.23).

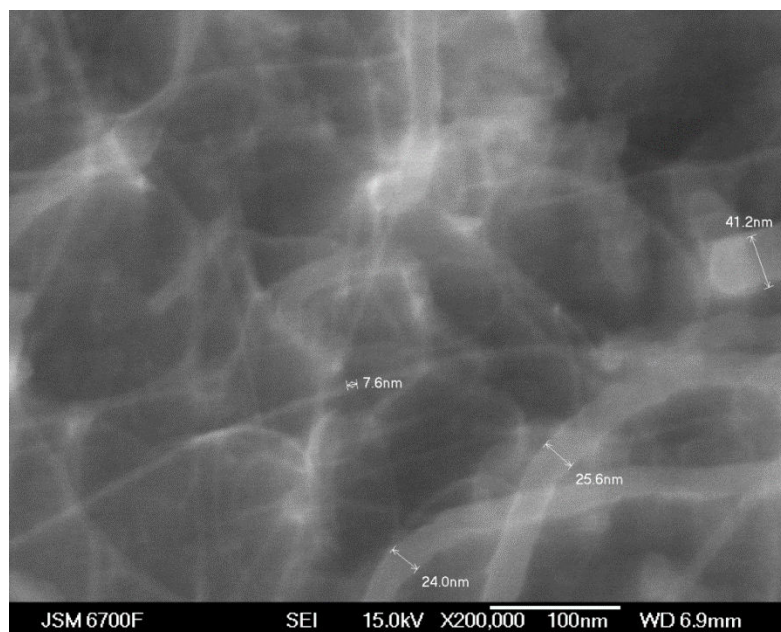
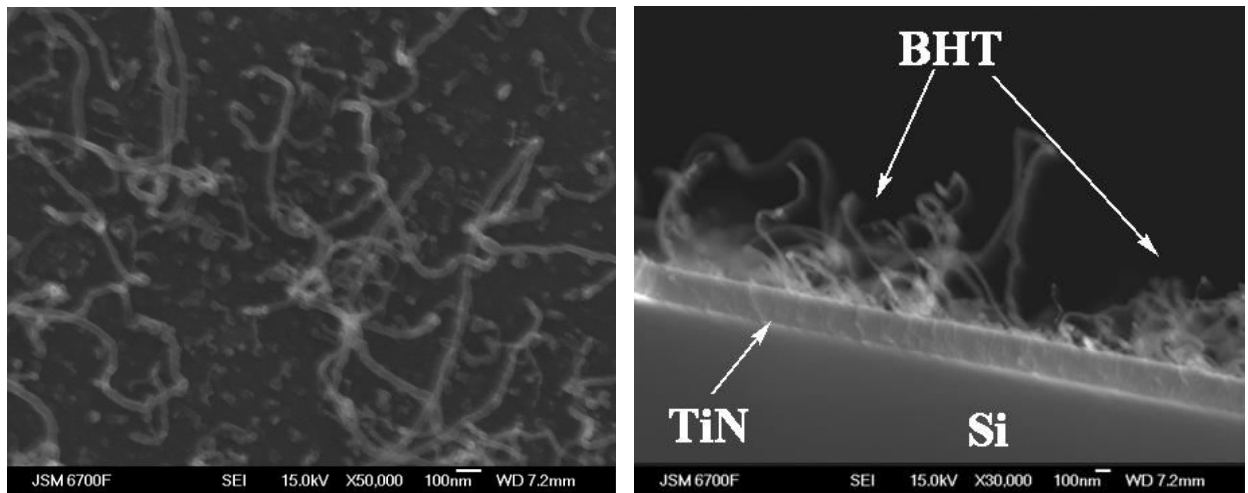


Рис. 5.23 Типовий вигляд вуглецевих наноструктур, отриманих на підкладці Al_2O_3 , каталізатор нікель

Таким чином були отримані ВНТ на діелектричних поверхнях SiO_2 та Al_2O_3 . Також були синтезовані шари ВНТ на підкладках Si з нанесеною на її

поверхню тонкою плівкою нітриду титану (Рис. 5.24), яку було напилено за стандартними режимами КІБ (див. Розділ 4).



а) вигляд зверху

б) поперечний перетин

Рис. 5.24 Типовий вигляд вуглецевих наноструктур, отриманих на підкладці Si з підшаром TiN, каталізатор нікель

Це відкриває широкі перспективи отримання вуглецевих наноструктур на будь-якій з поверхонь, на якій можна отримати подібне ізоляційне або пасивуюче покриття.

5.2 Синтез ВНТ на металевих підкладках

Окремою технологічною задачею являється синтез ВНТ безпосередньо на поверхнях металів. Для цього на металевих підкладках необхідно створити каталітичні центри. При нанесенні тонких каталітичних плівок на поверхню металів і подальшому відпалі їх відбувається дифузія матеріалу каталізатора всередину підкладки, що не дозволяє утворюватись на підкладці каталітичним центрам [212]. Тому необхідно пасивувати поверхню підкладки так, щоб дифузія каталітичної плівки всередину підкладки була мінімальною. Це досягається, наприклад, шляхом нанесення на поверхню підкладки нітриду титану [213]. Зокрема, на титановій підкладці, де було нанесено підшар TiN, спостерігається утворення Ni-каталітичних центрів із значно меншими

розмірами зерен, ніж на чистому титані, і з рівномірно розподіленими по всій поверхні підкладки (Рис. 5.25).

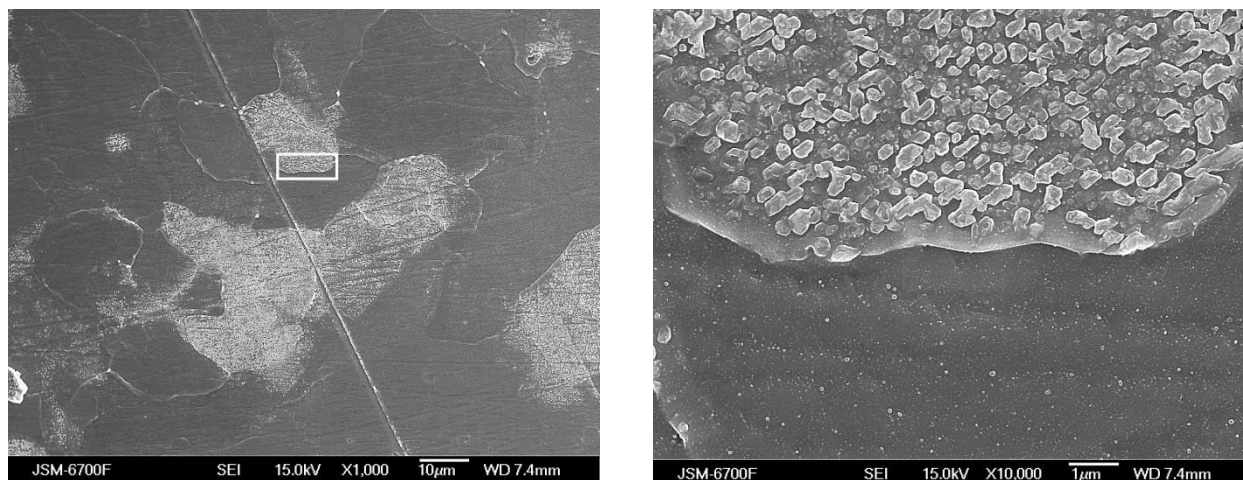


Рис. 5.25 Поверхня титану зі зкоагульованими в процесі відпалу (20 хв, 900°C) та подальшого синтезу (напуск C_2H_2 60 хв, 800°C) каталітичними центрами

На всій площині підшару з TiN присутні мікрокраплі титану, які утворюються в процесі напилення методом КІБ. Оскільки напилення тонкої плівки Ni-каталізатора проводилося після формування підшару TiN, то на поверхні мікрокрапель титану, де також під час напилення сформувався товщий чи тонший шар TiN (в залежності від того, на якій стадії напилення підшару прилетіла мікрокрапля), осідав шар нікелю.

З Рис. 5.25 можна бачити, що на чистій титановій поверхні утворюються окремі області з щільно згрупованими каталітичними острівцями або з чистого Ni, або з частковою домішкою титану (за рахунок взаємної дифузії металів), при цьому розмір таких острівців знаходиться в основному поблизу $\sim 0,5$ мкм. Області з острівцями неоднорідно покривають поверхню титану (Рис. 5.25 а), хоча при термічному напиленні Ni на всіх експериментальних підкладках, без сумніву, вся поверхня (в тому числі і чисто титанової підкладки) була покрита нікелем однорідно. Найвірогідніше, така специфічна поведінка дрейфуючих по поверхні атомів Ni пов'язана з активною хімічною взаємодією їх з окремими областями підкладки, де високий хімічний потенціал взаємодії

зумовлений особливостями поверхневої структури цих областей. На поверхні цієї підкладки ніде не виявлено жодних вуглецевих структур, які хоч якось нагадували б волокна.

З іншого боку, на титановій підкладці, де було вирощено підшар TiN (Рис. 5.26) спостерігається рівномірне утворення по всій площині Ni-каталітичних центрів з розмірами зерен, значно меншими, ніж на чистому титані.

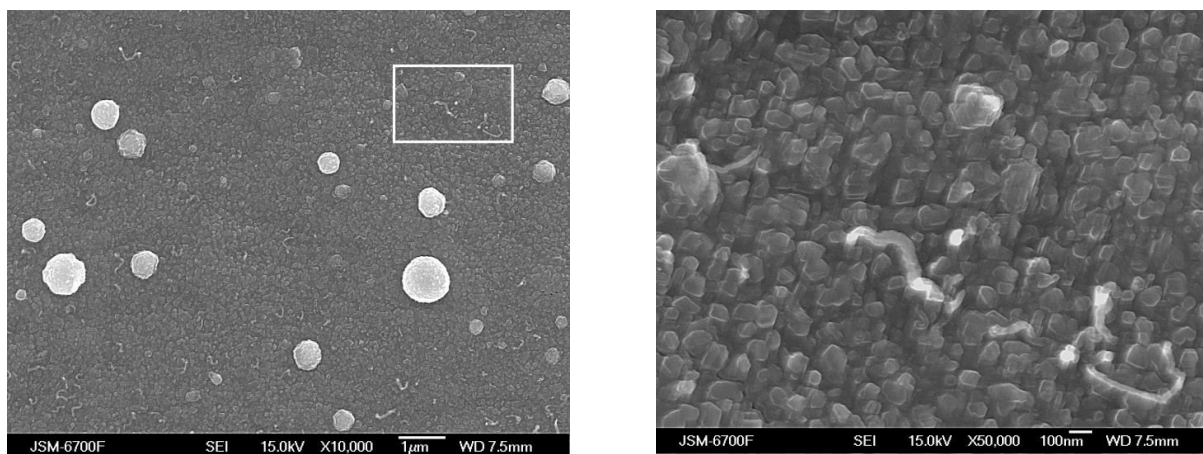


Рис. 5.26 Вуглецеві наноструктури на мікрокраплях на поверхні TiN-підшару, підкладка Ti. Відпал Ni-каталізатора 20 хв, 900°C; напуск C₂H₂ 60 хв, 800°C. Область підвищених тисків

Можна бачити, що на всій площині підкладки присутні мікрокраплі титану, які утворилися під час вирощування підшару методом КІБ.

Оскільки наплення тонкої плівки Ni-каталізатора відбувалося після формування підшару TiN (відповідно, на поверхні крапель також сформований шар TiN), то ясно, що на краплях напелялися ті поверхні, які обернені до джерела парів нікелю. В будь-якому випадку, запыленню піддавалася в основному лише половина площі сферичних крапель.

Проте під час відпалу та формування Ni-каталітичних острівців на підкладках такі саме острівці утворювалися і на краплях, причому на всій їх поверхні, оскільки, як впливає з результатів відпалу Ni-плівки на чистій титановій підкладці, відстань дрейфу Ni-часток по поверхнях наплення може складати не менше 10 мкм (Рис. 5.25).

Являється важливим експериментальний факт, що процес синтезу вуглецевих наноструктур на підкладці TiN сильно відрізняється для випадків відкритої поверхні підкладки (Рис. 5.26) та прикритої (Рис. 5.27).

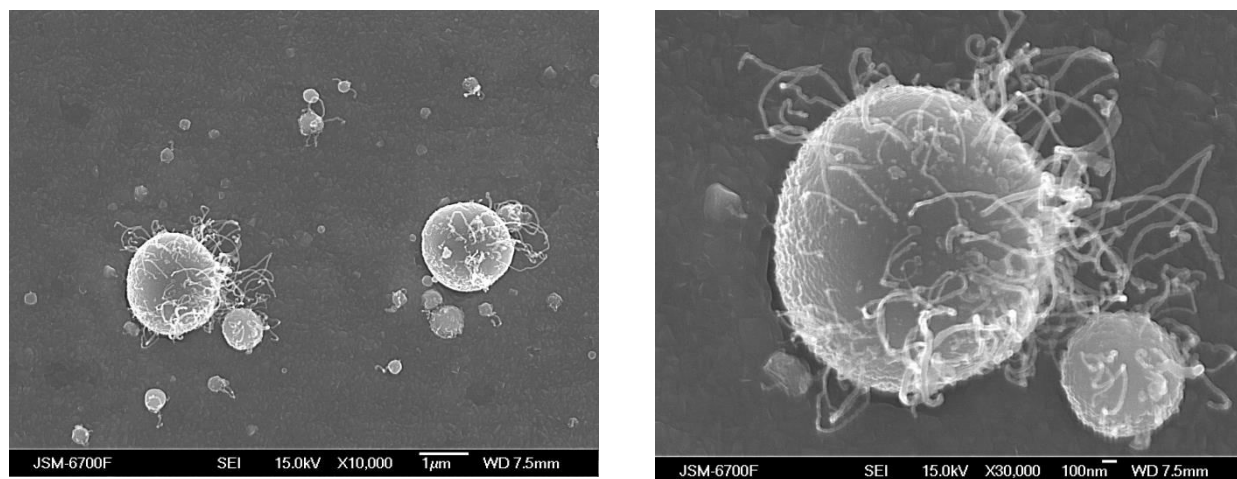


Рис. 5.27 Вуглецеві наноструктури на мікрокраплях на поверхні TiN-підшару, підкладка Ti. Відпал Ni-каталізатора 20 хв, 900°C; напуск C₂H₂ 60 хв, 800°C. Область тисків, типових для синтезу ВНТ

Як можна бачити з порівняння даних Рис. 5.26-5.27, на відкритій частині поверхні TiN ВНТ утворюються лише на окремих Ni-центрах, а на мікрокраплях взагалі відсутні. На закритій же частині такої ж поверхні, навпаки синтезуються нанотрубки виключно на мікрокраплях. Найвірогіднішою причиною настільки різного прояву процесів синтезу являється відмінність у кількості часток вуглецевмісного газу, які приходять в одиницю часу на поверхні каталітичних центрів у двох вказаних випадках. Під прикритою поверхнею підкладки потрапляння газу до центрів каталізу ускладнене, тобто в одиницю часу на поверхню під кришкою приходить значно менше робочого газу, проте варто відмітити, що газ приходить до прикритих мікрокрапель сильно перегрітим за рахунок дифузії в щілинах між гарячою підкладкою і гарячою прикришкою. Треба також відмітити, що дисоціація C₂H₂ мала місце на всіх Ni-каталітичних острівцях TiN підкладки. Це було видно як по темному кольору, що утворився на всій поверхні TiN, причому менш темному саме в прикритій частині поверхні, так і

підтверджується виглядом форми мікрокрапель, на яких края мають не ідеальну концентричну форму, а помітно спотворені неоднорідним вуглецевим покриттям, що утворилося на їх поверхні (Рис. 5.26). Той факт, що на відкритій частині TiN на краплях ВНТ ніде немає ВНТ (їх видно тільки на поверхні між краплями), і на них утворився лише товстий шар вуглецю іншої структури, свідчить про те, що для зародження центрів росту ВНТ на окремих Ni-острівцях мікрокрапель, найімовірніше, була недостатньою температура цих острівців. Поруч з краплями на окремих Ni-острівцях відкритої частини підкладки, тим не менш, виникають умови для синтезу ВНТ.

Таким чином, дисоціація C_2H_2 йде практично на всіх острівцях, сформованих і на підкладці, і на краплях, але зародження центрів росту ВНТ і сам ріст відбувається лише на тих з них, температура яких достатня для процесу синтезу. Можна припустити, що синтез ВНТ в цих окремих випадках має місце на Ni-острівцях дуже малих розмірів, оскільки процеси дисоціації C_2H_2 та дифузії утвореного вуглецю всередину острівця дуже інтенсивні саме для малих острівців, оскільки температура їх зрідження нижча, ніж для великих Ni-центрів каталізу [214]. В CVD-методах синтезу працює відома VLS-модель росту ВНТ [215], з якої слідує, що найбільш інтенсивно ВНТ зростають саме зі зріджених центрів каталізу.

З аналізу отриманих експериментальних даних випливає, що в діапазоні досліджуваних умов на поверхні підкладки з чистого титану після напилення та відпалу тонкого шару нікелю утворюються Ni-каталітичні острівці з дуже неоднорідним розподіленням областей їх існування. На сформованих таким методом каталітичних острівцях ВНТ не утворюються, а сам процес дисоціації C_2H_2 на них або має дуже низьку активність, або не має місця взагалі.

Як було визначено в наших експериментах, на відміну від кремнію в якості об'єкта для пасивації (див. Рис. 5.24), нітрид титану не підходить для титанових підкладок через дифузію азоту з покриття в підкладку. Для кремнієвих підкладок нітрид титану як фаза втілення є термодинамічно

стійкою сполукою з суттєвою долею міцних ковалентних зв'язків, що визначає високий рівень його хімічної інертності, і він не взаємодіє з кремнієм.

Для створення більш дієвого пасивуючого ефекту на поверхні титанової підкладки було висунуто ідею формування гідридних сполук, які теж є фазами втілення з відповідним рівнем властивостей і можуть ефективно затримувати дифузію атомів метала-каталізатора [216].

В основу ідеї пасивації поставлено задачу розробити спосіб синтезу вуглецевих нанотрубок на титановій підкладці шляхом наступних операцій: титанові підкладки перед нанесенням на них каталітичного матеріалу піддають технологічній обробці в вакуумній камері в атмосфері чистого водню без додавання аргону (оскільки він не є хімічно активним), далі без перенесення через атмосферу на наводнені титанові підкладки наносять каталітичний матеріал, відпалюють підкладки з каталітичними центрами і на отриманих центрах синтезують ВНТ в єдиному технологічному циклі. За рахунок здійснення операції наводнення відбувається деактивація поверхні титану до взаємодії з плівкою каталізатора, що наноситься на його поверхню.

Процес вирощування ВНТ здійснювали в наступній послідовності.

Вакуумна камера відкачувалась до $\sim 7 \cdot 10^{-3}$ Па, далі в камеру напускали водень в межах зміни тиску в різних експериментах ~ 10 Па – 1 Па і після цього підвищували температуру столика до 650°C . Наводнення титанових зразків завжди здійснювали при температурах $650\text{--}850^\circ\text{C}$, оскільки при перевищенні верхньої границі цього значення температури десорбція водню з приповерхневого шару титану в умовах вакууму може внести дуже помітний вклад [217] в динаміку наводнення, що призводить до невизначеності умов наводнення зразків. Час виходу на постійну температуру наводнення для досліджуваних зразків складав $\sim 11\text{--}12$ хв. При цій постійній температурі зразки витримувались, тобто наводнювались в різних експериментах протягом від 5 до 30 хвилин, в залежності від режиму, що вибирався. Далі напуск водню припинявся, столик продовжував знаходитись при температурі наводнення і

камеру відкачували до тиску $\sim 2 \cdot 10^{-2}$ Па. Подальші операції з нанесення та відпалу плівки метала-каталізатора, а також етапи синтезу ВНТ проводились за типовою схемою. Для контролю процесу синтезу на нагрівальний столик разом зі зразками титану завжди клали зразки пластинок окисленого кремнію з добре вивченим процесом синтезу ВНТ на них і зрівнювали потім результати синтезу ВНТ на обох зразках.

Синтез ВНТ на поверхні титану, який не піддавався обробці у водні не дав позитивного результату (Рис. 5.25). Результати синтезу ВНТ на зразках після 6 хв та 24 хв наводнення відповідно наведено на Рис. 5.28.

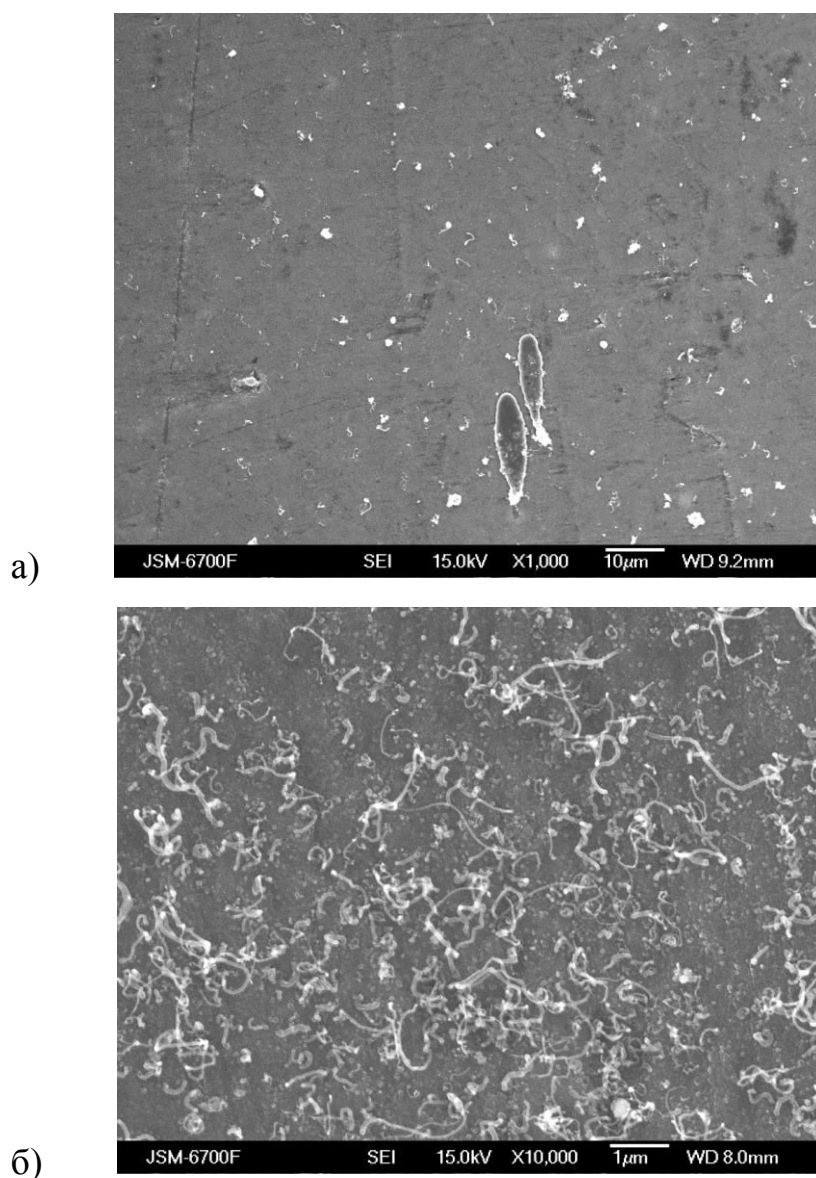


Рис. 5.28 Поверхня зразків з титану ВТ1-0 із синтезованими на них ВНТ: а) час наводнення 6 хв; б) час наводнення 24 хв

Із зіставлення представлених на Рис. 5.28 даних видно, що збільшення часу наводнення поверхні титану приблизно в 4 рази призводить до суттєвого збільшення густини синтезованих на поверхні титану ВНТ.

На Рис. 5.29 приведена гістограма, яка демонструє залежність кількості синтезованих на поверхні титану ВНТ від часу його наводнення, а також збільшення відносної ваги підкладки в результаті наводнення. Видно, що усереднені характеристики кількості ВНТ на одиницю площі збільшуються в ~24 рази зі збільшенням часу наводнення в 4 рази.

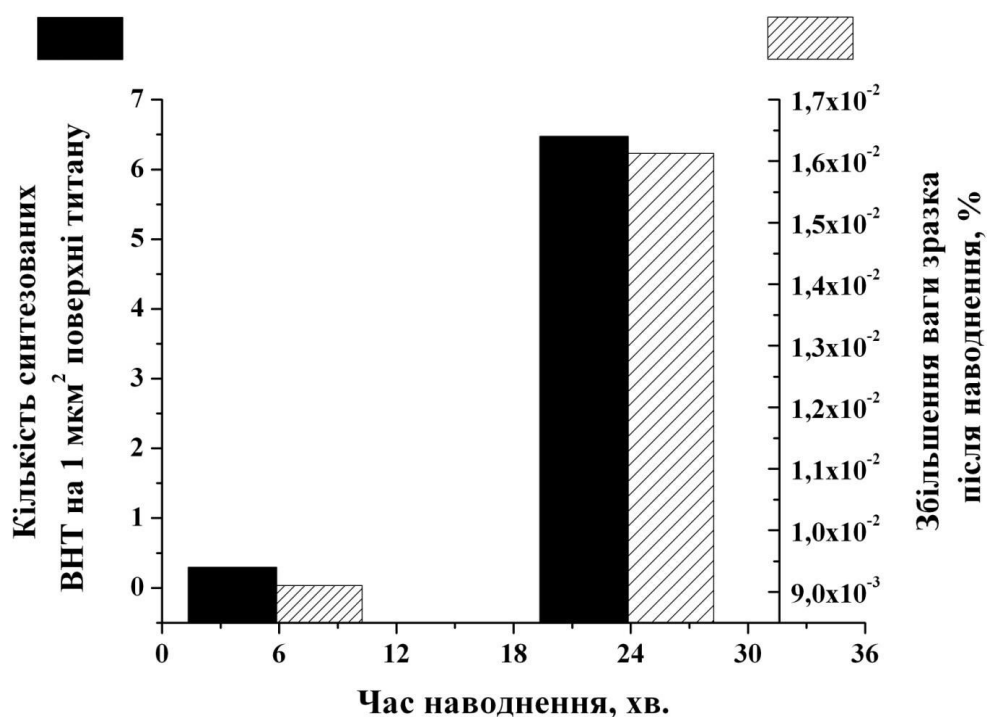


Рис. 5.29 Залежність кількості синтезованих на поверхні титану ВНТ від часу його наводнення

Оцінка глибини проникнення водню всередину зразка титану для ефективної деактивації поверхні титану щодо його взаємодії з каталізатором-залізом була зроблена на основі обрахунку даних гравіметрії. Контрольні зразки титану після операції очищення зважувались на вагах ВЛР-20 з точністю до $1,5 \cdot 10^{-5}$ г і завантажувались в вакуумну камеру для наводнення. Після процесу наводнення, який повністю повторював такий же для зразків, на яких були отримані ВНТ, контрольні зразки титану охолоджувались в

вакуумній камері протягом 1 години і зразу ж зважувались. Зміна маси зразка титану розміром $10\text{мм}\times 10\text{мм}\times 3\text{мм}$, який наводнювався протягом 24 хв, склала $2,42\cdot 10^{-4}$ г, або $1,64\cdot 10^{-2}\%$ маси зразка, а для зразка, що наводнювався протягом 6 хв – $1,38\cdot 10^{-4}$ г або $0,94\cdot 10^{-2}\%$ маси. Не повністю пропорційна зміна маси зразків до часу їх наводнення найімовірніше пов'язана з тим, що під час виходу температури зразків на її стаціонарне значення в 650°C , а це відбувається за 11–12 хв, зразки за цей час теж наводнюються і доволі інтенсивно. Ця доля наводнення, що має місце вже при понижених температурах, природньо, проявляється сильніше в зразку, який при стаціонарній температурі наводнюється лише 6 хв. Як показано в [218] фронт дифузії водню в приповерхневий шар, від досягнутого максимуму його концентрації на поверхні CN_{max} , спочатку знижується по глибині зразка до мінімуму $\text{CN}_{\text{min}} > 0$, а потім зі збільшенням часу наводнення концентрація монотонно зростає при подальшому проникненні вглиб об'єму матеріалу, тобто по глибині матеріалу концентрація водню має мінімум на деякій глибині $\sim 100\text{мкм}$ від приповерхневого шару. Процес наводнення починається з місць активних центрів на поверхні зразків з найвищою поверхневою енергією, тобто з місць різноманітних дефектів матеріалу. Зі збільшенням часу наводнення ці місця найактивнішого проникнення водню поступово розширюються, поки не з'єднаються на всій поверхні. Це дозволяє регулювати середню площу деактивованої поверхні шляхом регулювання часу наводнення зразка і, відповідно, середньої густини каталітичних центрів, тобто і середньої густини синтезованих трубок на поверхні зразка.

Маючи, як вихідні дані, зміну маси зразка за рахунок поглинутого водню Δm_{H} , площу зразка $S_{\text{пов}}$ і приймаючи за густину гідризованого титану усереднене значення густини для суміші різних фаз величину $\rho_{\text{TiH}} = 3680\text{--}3700 \text{ кг/м}^3$ [219], глибина шару проникнення водню для зразка з часом наводнення 24 хв складає:

$$\Delta h = \Delta m_{\text{H}} / \rho_{\text{TiH}} \cdot S_{\text{пов}} \approx 192 \text{ нм}, \quad (5.1)$$

а для зразка з часом наводнення $b_{хв} - \Delta h \approx 110$ нм.

Таким чином, збільшення глибини наводненого шару поверхні сплаву ВТ1-0 з ~ 100 нм до ~ 200 нм дозволяє збільшити кількість ВНТ на одиницю площі в ~ 25 разів. Порівняння густини ВНТ на зразках із наводненнями $b_{хв}$ і 24 хв вказує на те, що для ефективної деактивації поверхні титану з метою формування на ній каталітичних центрів, процес наводнення вимагає жорстких технологічних режимів, а саме: високої температури ($600-650^{\circ}\text{C}$) та значного часу наводнення (20-30 хв). Зі співставлення даних вигляду ВНТ, отриманих в різних умовах наводнення, а також даних розрахунків глибини наводненого приповерхневого шару для різного часу наводнення зразків видно, що для ефективної деактивації поверхні титану, щодо його взаємодії з каталітичними матеріалами, необхідна глибина наводнення його приповерхневого шару знаходиться біля 200 нм.

Приведений спосіб синтезу ВНТ безпосередньо на поверхні титану дозволяє в подальшому формувати на цій поверхні композитні покриття із заданими фізико-механічними та хімічними властивостями, де компонентою із зміцнюючими та хімічними характеристиками виступають синтезовані ВНТ.

5.3 Вплив плазмової компоненти на синтез ВНТ

З метою додаткового стимулювання процесу синтезу ВНТ та керування морфологією отримуваних структур було прийняте рішення додати в зону синтезу плазмову компоненту робочого вуглецевмісного матеріалу, тобто реалізувати метод PECVD [220].

З літературних джерел відомо [221], що додавання в зону синтезу плазмової компоненти робочого газу значно інтенсифікує технологічний процес, хоча яка саме з плазмових компонент (нейтральна збуджена, чи заряджена) відіграє в цьому найважливішу роль, однозначної відповіді немає. Пов'язано це з тим, що розглянути окремо, як на поверхні каталітичної

частинки ведуть себе нейтральна компонента газу, атомна іонізована, молекулярна іонізована та молекулярна збуджена компоненти, а також оцінити вплив електронів на процеси на поверхні каталізатора, надзвичайно складно. Фактично всі обмежуються феноменологічними описами явища різкого збільшення швидкості росту ВНТ при наявності плазми в зоні синтезу. Результати експериментів, проведених в рамках даної роботи з додаванням в зону синтезу плазмової компоненти з комірки Пеннінга в межах 10^{13} - 10^{16} м⁻³, також свідчать про те, що плазмова компонента робочого газу ацетилену відіграє надзвичайно важливу роль в процесах синтезу ВНТ.

Типовий вигляд ВНТ, отриманих з додаванням плазмової компоненти густиною 10^{13} м⁻³ та без неї ($P_{C_2H_2}=5 \cdot 10^{-1}$ Па) представлений на (Рис. 5.30):

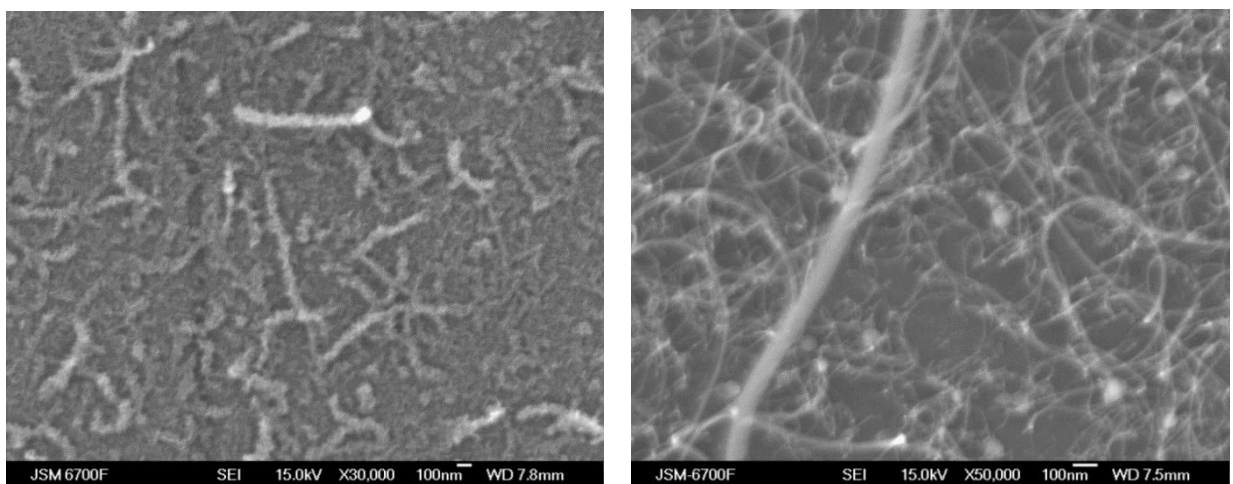
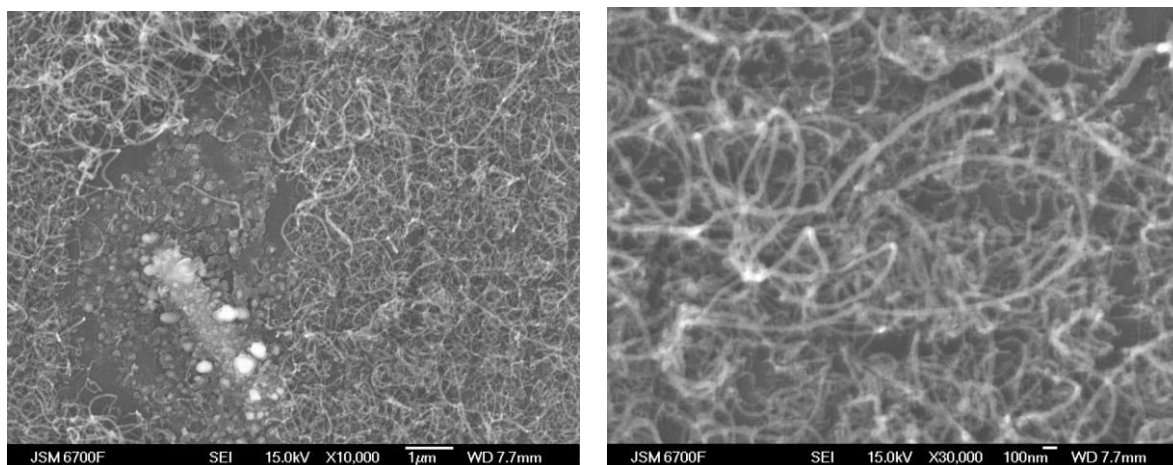


Рис. 5.30 Типовий вигляд ВНТ, з додаванням плазмової компоненти робочого газу (а) та без неї (б), (підкладка SiO₂, каталізатор залізо)

Поверхня ВНТ, отриманих в режимі з плазмовою компонентою, відрізняється від ВНТ, отриманих в типовому режимі синтезу без плазми [222]. При синтезі з плазмовою компонентою, на поверхні трубок утворюється шар найімовірніше слабо структурованого аморфного вуглецю, структура якого визначається будовою елементарних комірок трубки. Підвищення густини плазми до 10^{14} м⁻³ дозволило збільшити кількість ВНТ на поверхні підкладки (Рис. 5.31).



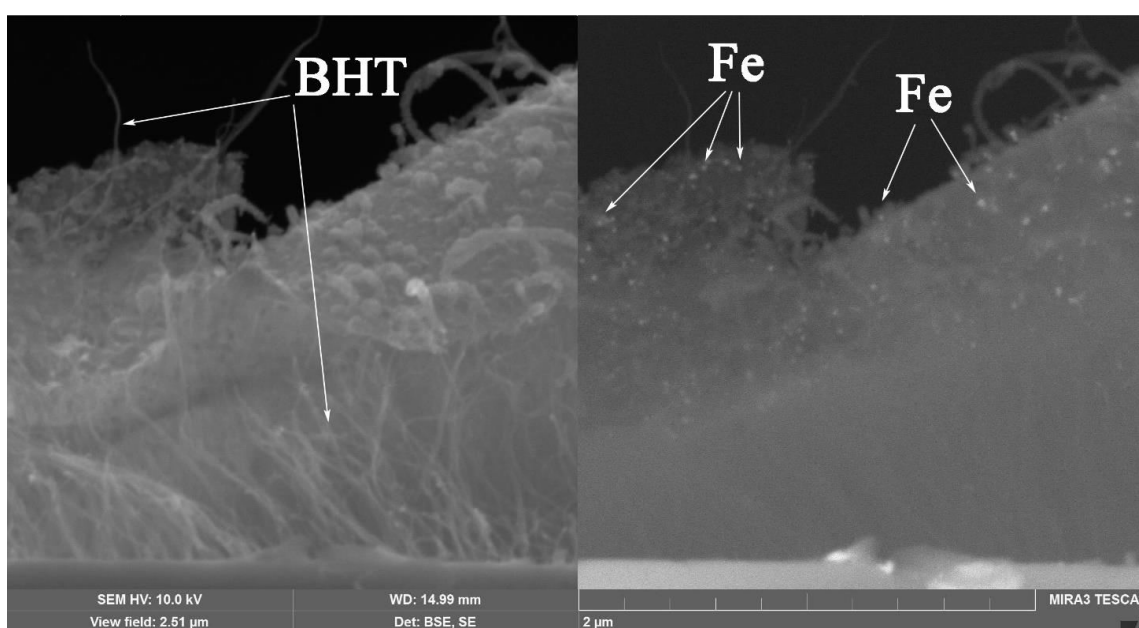
а)

б)

Рис. 5.31 ВНТ, отримані на залізних каталітичних центрах із застосуванням плазмової компоненти, підкладка SiO_2

На Рис. 5.31,а між щільним шаром ВНТ видно краплю заліза, яка дуже сильно деградувала в результаті взаємодії з поверхнею підкладки. Подальше збільшення плазмової компоненти призводить до нарощування товщини аморфного вуглецю між КЦ і, фактично, до припинення синтезу трубок.

Дослідження ВНТ за допомогою РЕМ в режимі відбитих електронів свідчить про те, що для маленьких за розміром каталітичних центрів (~15 нм і менших) в умовах наявності плазмової компоненти зростання ВНТ відбувається, як правило, з вершин трубок (Рис. 5.32, Рис. 5.33,б).



а)

б)

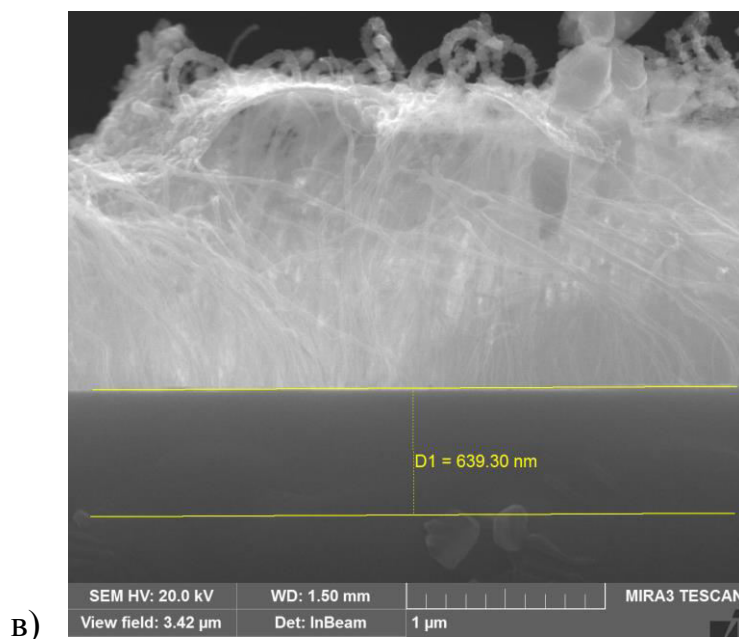


Рис. 5.32 ВНТ, отримані на Fe-каталітичних центрах (підкладка SiO_2) із додаванням плазмової компоненти (10^{14} м^{-3} , $P_{\text{C}_2\text{H}_2}=5 \cdot 10^{-1} \text{ Па}$), поперечний перетин зразка: а), в) – режим вторинних електронів; б) – режим відбитих електронів

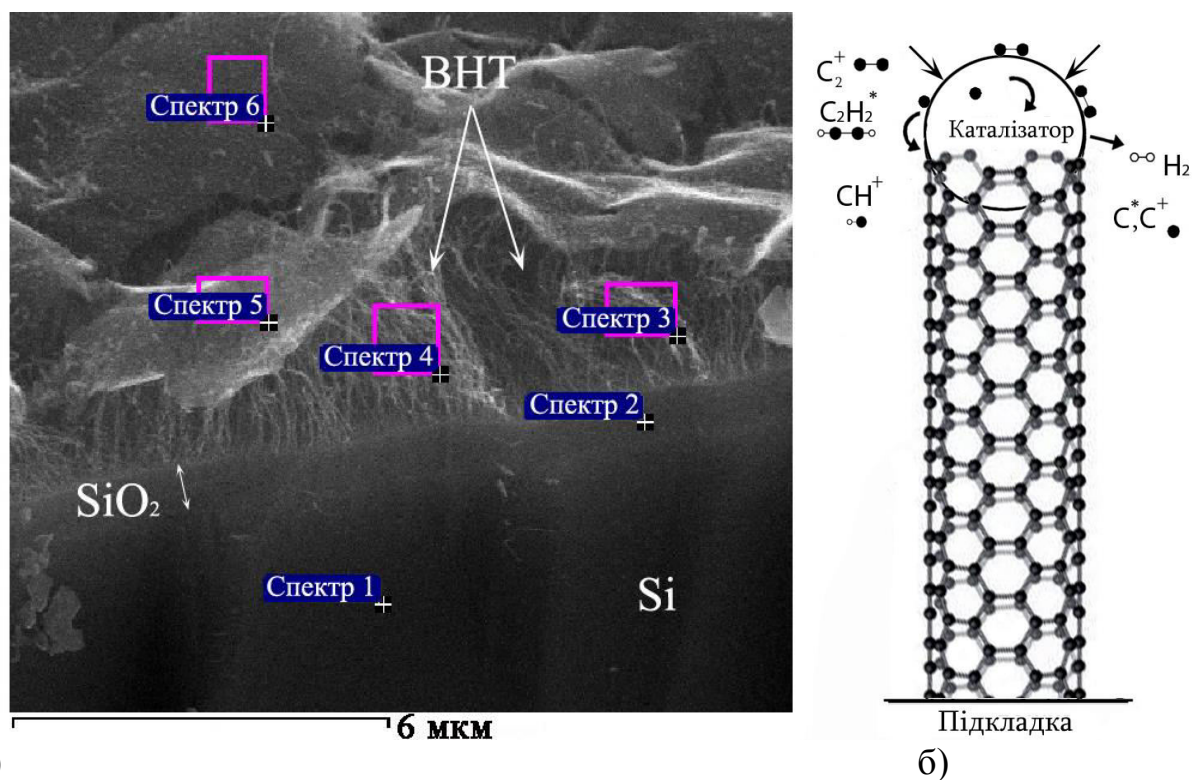


Рис. 5.33 а) Поперечний переріз зразка Si/SiO_2 з ВНТ на поверхні, маркерами «Спектр...» позначено місця, в яких здійснювався локальний рентгеноспектральний мікроаналіз; б) схематичне зображення зростання ВНТ

Розподіл елементів за даними локального РСМА демонструє відсутність металу на підкладці (Рис. 5.33, Таблиця 5.8), що також підтверджує механізм зростання ВНТ з вершин трубок (Рис. 5.33, б). Спектри 4, 5, 6 демонструють, що залізо зосереджене всередині шару ВНТ та на їх вершинах.

Таблиця 5.8 Елементний склад

Спектри	C	O	Si	Fe
Спектр 1	33.07	2.0	64.73	-
Спектр 2	26.04	28.17	44.55	-
Спектр 3	27.77	33.46	36.48	-
Спектр 4	28.17	33.42	35.68	0.22
Спектр 5	38.08	30.59	28.69	0.26
Спектр 6	34.80	31.46	31.12	0.19

Зображення РЕМ на Рис. 5.31, б) здається недостатньо контрастним, цей ефект можна пояснити тим, що на ВНТ присутній аморфний вуглець.

Утворення аморфного вуглецю у випадку додавання плазмової компоненти в зону синтезу (див. Рис. 5.34) відбувається за іншим механізмом, ніж без її додавання. Так, при синтезі в середовищі C_2H_2 без плазми аморфний вуглець в невеликій кількості покриває лише підкладку та каталітичні центри на ній, на ВНТ ж, при цьому, аморфна складова ніколи не спостерігається (Рис. 5.30, б). Тобто спочатку дисоціація ацетилену відбувається на каталітичних частинках та на неоднорідностях поверхні матеріалу підкладки, а надалі вже сам первинний аморфний вуглець служить провокатором дисоціації молекул C_2H_2 . Оскільки на поверхні вуглецевої трубки кожен атом вбудований в решітку за рахунок sp^3 -гібридизації, бічна поверхня ВНТ хімічно інертна, тому на ній дисоціація звичайного нейтрального вуглецевмісного газу майже не відбувається.

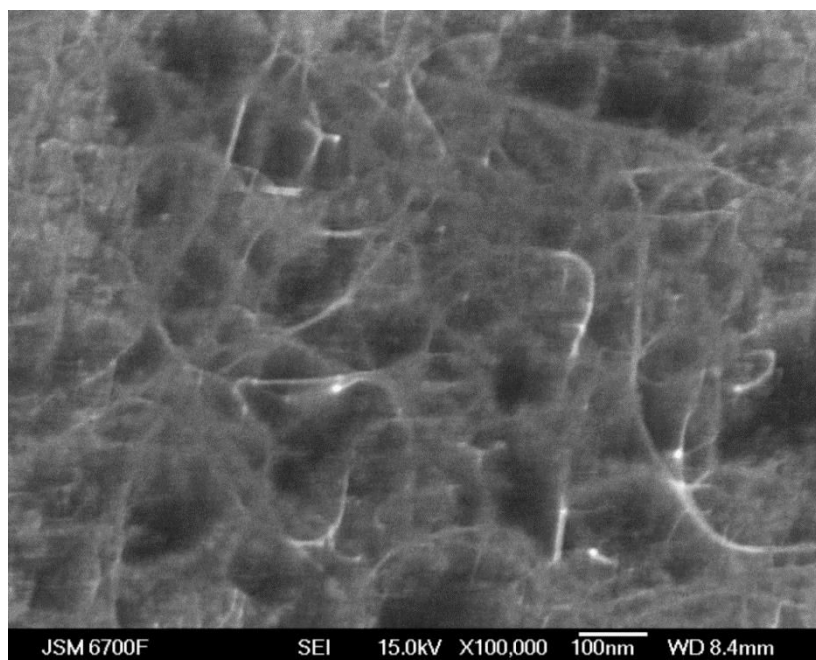


Рис. 5.34 Вуглецеві нанотрубки, простір між якими заповнений аморфним вуглецем, підкладка SiO₂, синтез із додаванням плазми

Як встановлено нами в численних експериментах, плазма дуже сильно інтенсифікує процес утворення аморфного вуглецю за рахунок того, що на поверхню підкладки, на каталітичні частинки та на ВНТ, що ростуть, поряд з інертним газом приходять збуджені молекули C₂H₂, іони C₂H₂⁺, C⁺, CH⁺, а також, можливо, комплекси цих компонент. Той факт, що при синтезі ВНТ із додаванням плазмової компоненти аморфна складова присутня скрізь, свідчить на користь того, що збуджені газові компоненти, на відміну від нейтрального газу C₂H₂, здатні дисоціювати практично на будь якій поверхні (а не тільки на каталізаторі) (Рис. 5.34).

Іонна компонента плазмового потоку робочого газу дуже чутлива до будь-яких енергетичних неоднорідностей поверхні. На бічній поверхні ВНТ, наприклад, іон CH⁺ притягується електричним полем, що завжди існує між плазмою і трубкою (за рахунок різниці потенціалу плазми і «плаваючого», під яким знаходиться трубка, а також потенціалу зміщення, що інколи подавався), а далі осідає на атом вуглецю трубки, при цьому відбувається деіонізація комплексу та дисоціація його на атоми С та Н. Атом вуглецю, що утворився,

залишається на поверхні трубки, ще більше сприяючи локалізації електричних полів біля трубки і в свою чергу розкладаючи наступну збуджену газову та іонну компоненту, що продовжує приходити на поверхню. В результаті процесу такої дисоціації поверхня ВНТ покривається шаром аморфного вуглецю, який має структуру, що формується початковою структурою трубки, при цьому первісно хімічно інертна поверхня ВНТ стає надзвичайно розвиненою, і можна припустити, що утворений таким чином вуглець дуже хімічно активний за рахунок неповної гібридизації його зв'язків. Важливо відмітити, що використання плазмової компоненти в зоні синтезу густиною $\sim 10^{16} \text{ м}^{-3}$ дозволяє отримувати в деяких експериментах на ВНТ шари аморфного вуглецю, що перевищують діаметр трубки за товщиною в багато разів (Рис. 5.35).

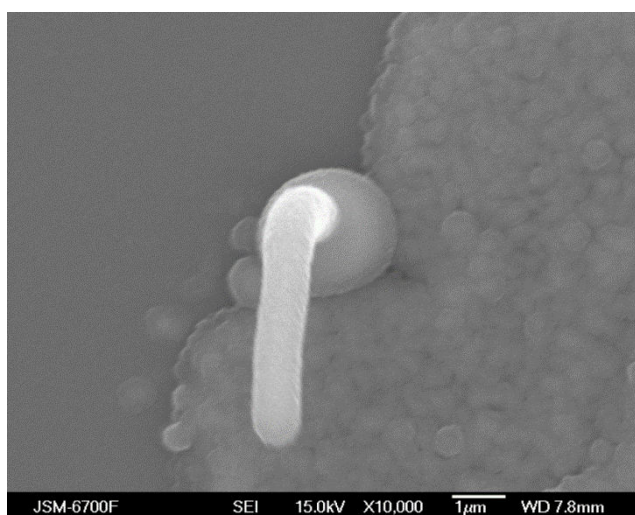
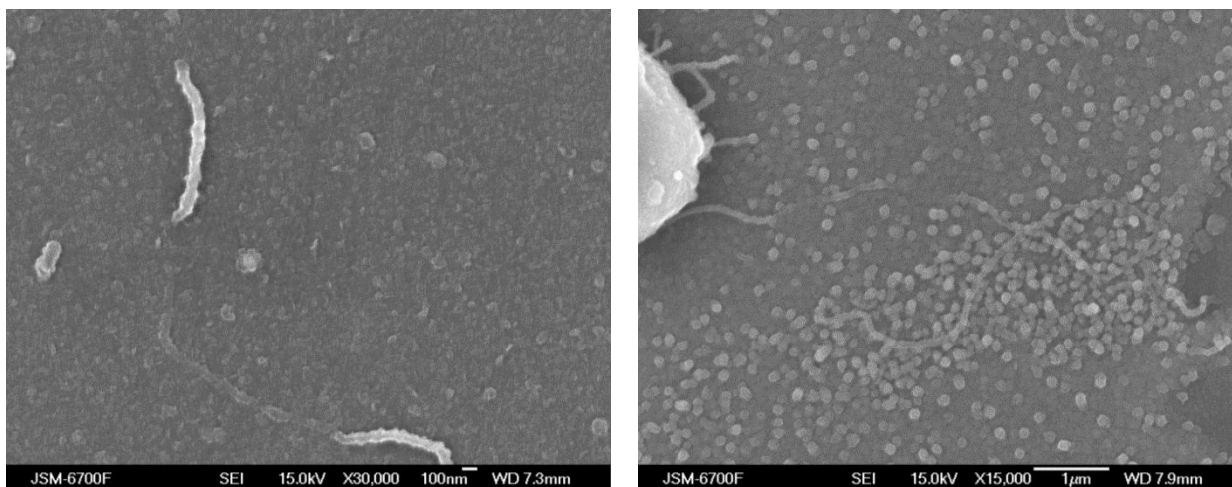


Рис. 5.35 ВНТ, вкрита аморфним вуглецем, синтез в плазмі 45 хв

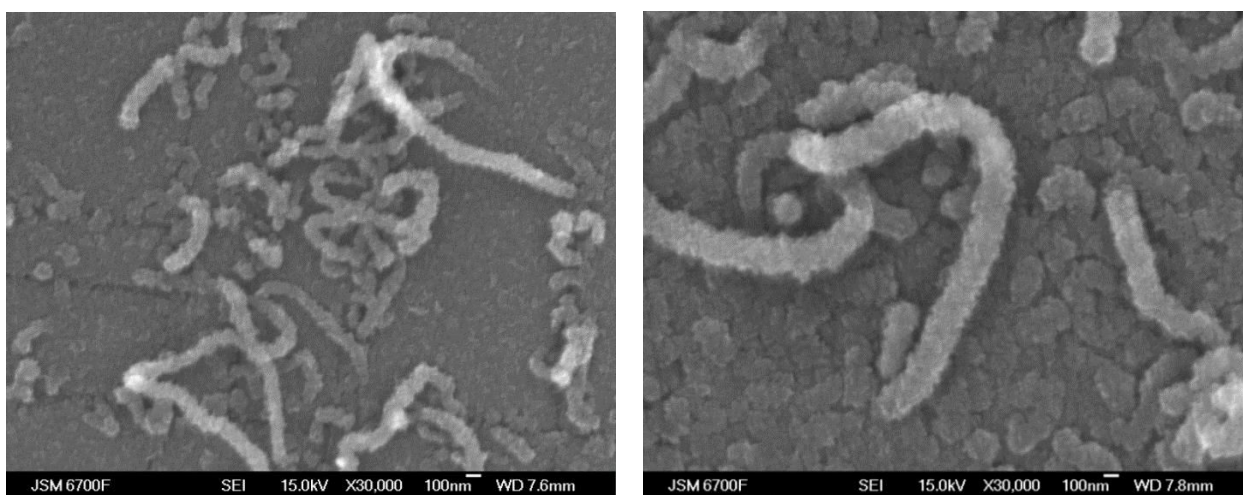
Як показали експерименти, важливу роль в процесі синтезу відіграє також добавляння кисню до стандартного робочого газу. Без кисню аморфний вуглець настільки інтенсивно осаджується на поверхні підкладки і на поверхнях каталітичних центрів, що не дає можливості працювати більшій частині каталітичних центрів. До того ж шар аморфного вуглецю може бути настільки великий, що просто повністю вкриває вирощені ВНТ. Типовий вигляд поверхні підкладки після проведення процесу синтезу з плазмовою

компонентою густиною $\sim 10^{15} \text{ м}^{-3}$ без додавання кисню ($P_{\text{C}_2\text{H}_2} = 5 \cdot 10^{-1} \text{ Па}$) можна бачити на наступних слайдах (Рис. 5.36 а, б):



а) б)
Рис. 5.36 а) – б) Типовий вигляд поверхні підкладки після синтезу без додавання кисню (каталізатор залізо), синтез 60 хв

Додавання в зону синтезу кисню ($\sim 1-3 \text{ об.}\%$, $P_{\text{C}_2\text{H}_2} = 5 \cdot 10^{-1} \text{ Па}$) не тільки дає змогу позбавитися аморфної компоненти на ВНТ, але й дозволяє керувати товщиною шару аморфного вуглецю, що вкриває трубки. Це яскраво ілюструється даними (Рис. 5.37 а, б):



а) б)
Рис. 5.37 ВНТ, отримані із додатковим стимулюванням плазмою та додаванням кисню в зону синтезу: а) 3% O_2 ; б) 1% O_2 (підкладки – SiO_2 , каталізатор залізо), густина плазмової компоненти $\sim 10^{15} \text{ м}^{-3}$, $P_{\text{C}_2\text{H}_2} = 5 \cdot 10^{-1} \text{ Па}$

Той факт, що зі збільшенням тиску кисню в зоні синтезу діаметр ВНТ зменшується, свідчить про те, що на поверхні ВНТ присутній саме аморфний вуглець, який вступає у взаємодію з киснем. Якщо б нерівномірність морфології поверхні ВНТ була просто структурними дефектами, додавання кисню не чинило би впливу на товщину трубок, оскільки бічна поверхня ВНТ (навіть дефектних) хімічно інертна.

Як показали дослідження, ВНТ можуть бути успішно синтезовані в умовах наявності плазмової компоненти робочого газу і в присутності кисню не тільки на полірованій поверхні SiO_2 або плівки TiN , але також на поверхні окисленого кремнію навіть з дуже низьким класом чистоти обробки поверхні (Рис. 5.38):

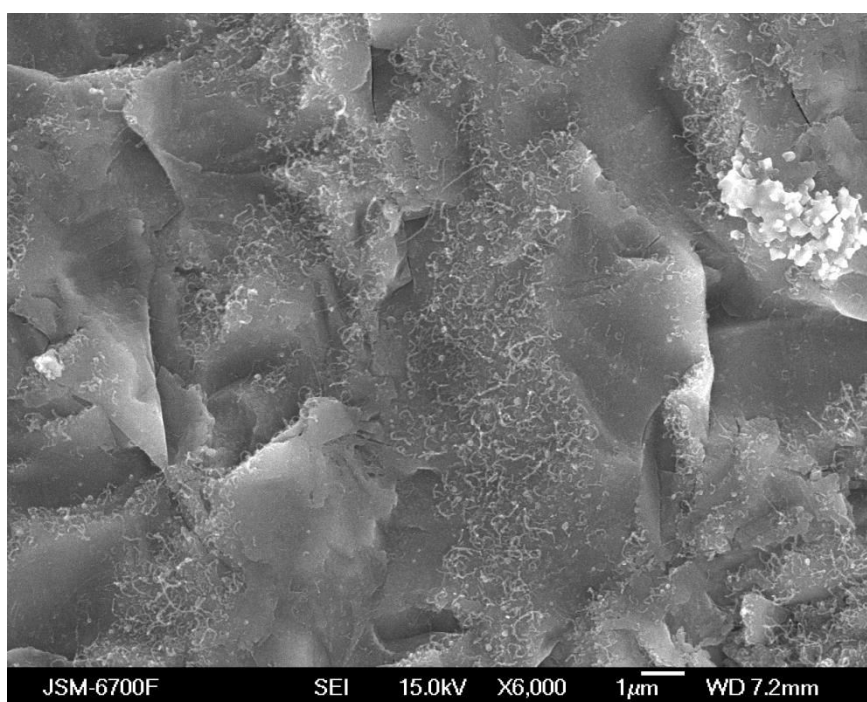


Рис. 5.38 ВНТ, синтезовані на шорсткій поверхні SiO_2 (каталізатор залізо), густина плазмової компоненти $\sim 10^{13} \text{ м}^{-3}$

З метою зменшення робочої температури синтезу нами була запропонована і реалізована ідея прискорення потоку іонів на підкладку шляхом поєднання додавання в зону синтезу ВНТ плазмової компоненти (густина 10^{14} м^{-3} , $P_{\text{C}_2\text{H}_2} = 5 \cdot 10^{-1} \text{ Па}$) з подачею на нагрівальний столик потенціалу зміщення (« \rightarrow » 3-5 В). При цьому температуру синтезу свідомо

зменшили на 150°C (до 650°C), а час синтезу встановили 30 хв (в той час як в звичайних режимах синтезу тривалість процесу була 60 хв). Зменшення тривалості синтезу здійснили з метою запобігти утворенню надлишкової кількості аморфної компоненти на поверхні отримуваних структур. Інші параметри синтезу залишалися типовими: $P_{\text{C}_2\text{H}_2+3\%\text{O}_2}=5\cdot 10^{-1}$ Па, товщина плівки Fe-катализатора $\sim 10\text{-}15$ нм, відпал каталітичних центрів 20 хв при 900°C . Реалізація всіх цих параметрів дозволила отримати на підкладинці Si/SiO₂ покриття у вигляді шару орієнтованих ВНТ (Рис. 5.39). Приблизна довжина ВНТ, оцінена за глибиною фокусування, складає $\sim 10\text{-}11$ мкм. Діаметри синтезованих нанотрубок знаходились в межах 15-30 нм (Рис. 5.40).

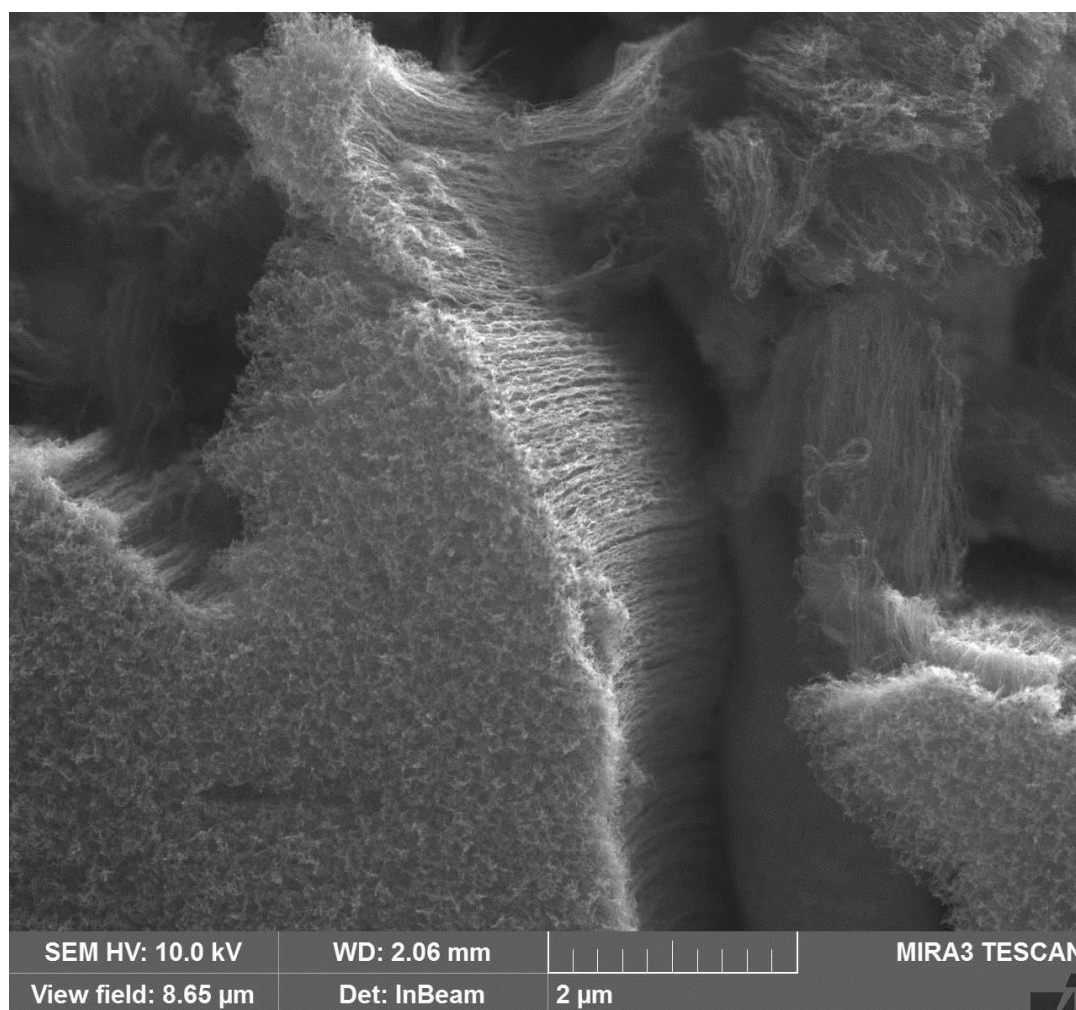


Рис. 5.39 Покриття на поверхні Si/SiO₂ (плазмова компонента в зоні синтезу $\sim 10^{14}$ м⁻³, потенціал зміщення на столик $-3\text{-}5$ В)

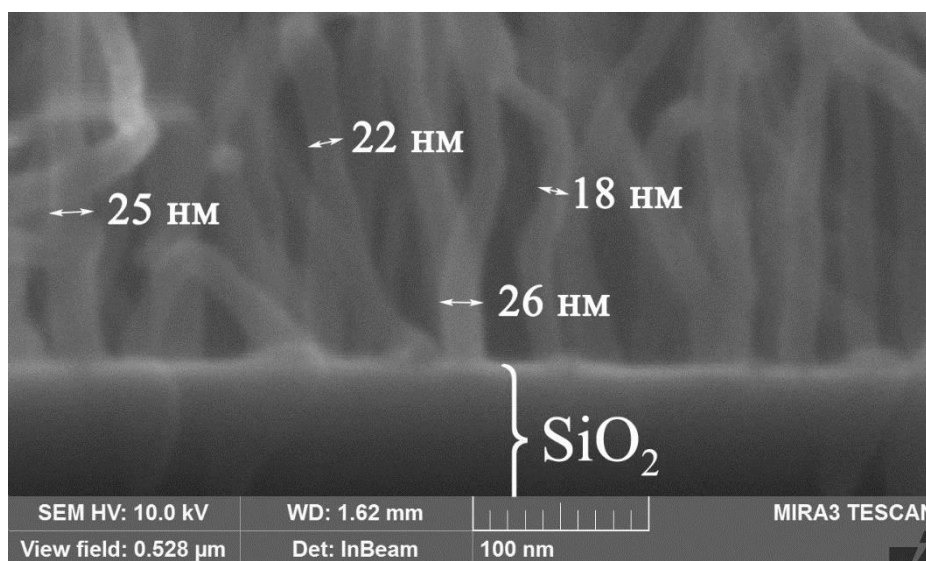


Рис. 5.40 ВНТ, синтезовані на поверхні Si/SiO₂ (каталізатор залізо), густина плазмової компоненти $\sim 10^{14} \text{ м}^{-3}$, потенціал зміщення на столик $-3-5 \text{ В}$

Інтенсифікація процесів шляхом застосування плазмової компоненти може бути вигідно використана при синтезі ВНТ. Плазмова стимуляція процесу дозволяє ефективно впливати на процеси синтезу ВНТ, зокрема, прискорити зростання нанотрубок, підвищити ККД використання вуглецевмісного газу та, що є надзвичайно важливим, суттєво знизити температуру синтезу. Порівняння результатів синтезу ВНТ за різних умов свідчить про те, що збільшення густини плазмового потоку в зоні CVD-синтезу з 10^{13} до 10^{15} м^{-3} дозволяє зменшити температуру синтезу на $\sim 150^\circ\text{C}$. Враховуючи, що товщина шару ВНТ при цьому збільшується з $\sim 2 \text{ мкм}$ (Рис. 5.32) до $\sim 11 \text{ мкм}$ (Рис. 5.39) при скороченні часу синтезу з 60 хв до 30 хв, то можна казати про те, що швидкість зростання ВНТ збільшується аж до $\sim 8-10$ разів.

Таким чином, можна зробити висновки, що додавання плазмової компоненти в зону синтезу дає змогу функціоналізувати поверхню ВНТ, зробити її розвиненою, керувати товщиною і будовою отримуваних структур, а також щільністю та висотою шару покриття з ВНТ. Це відкриває широкі перспективи застосування таких ВНТ, зокрема, з метою насичення воднем.

5.4 Отримання ВНТ при підвищеному тиску робочого газу

Як відомо [223], CVD-процеси є багатопараметричними, тому охоплення якомога ширшого діапазону параметрів з метою систематичного дослідження кінетики процесу синтезу ВНТ є доцільним і необхідним. З метою дослідження впливу тиску на процеси синтезу наноструктур було обрано діапазон напуску ацетилену $\sim 10^{-2}$ – 10 Па. Експериментальним шляхом було встановлено, що синтез при тиску 10^{-2} Па є малоефективним: ВНТ на поверхні підкладок утворюються в поодинокій кількості. Тиск $P_{C_2H_2} \sim 10^{-1}$ – $5 \cdot 10^{-1}$ Па є придатним для синтезу ВНТ (див. підрозділи 5.1-5.4 розділу 5). В даному підрозділі демонструється вплив підвищення тиску ацетилену в камері з $\sim 5 \cdot 10^{-1}$ Па до ~ 10 Па на синтез ВНТ на підкладках з Si/SiO₂ та Al₂O₃ при інших рівних до попередніх експериментів умовах (товщина плівки Ni-каталізатора ~ 10 - 15 нм, температура відпалу КЦ ~ 850 - 900°C впродовж 5 хв, температура синтезу ~ 750 - 800°C , час синтезу 45 хв). ВНТ, отримані на Si/SiO₂ при тиску ~ 10 Па (Рис. 5.41), мають такий самий вигляд, як при синтезі $\sim 5 \cdot 10^{-1}$ Па (див. Рис. 5.2, Рис. 5.11). Трубок на поверхні підкладки багато, вони розподілені рівномірно, це означає, що працює багато каталітичних центрів.

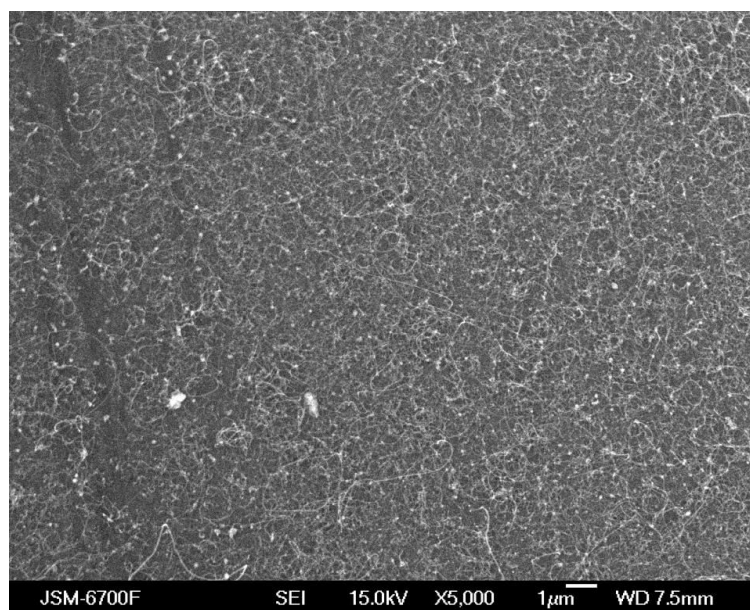


Рис. 5.41 ВНТ, отримані на Si/SiO₂ при тиску ацетилену ~ 10 Па (відпал каталітичних центрів становив 5 хв)

На Al_2O_3 характер росту структур кардинально відрізняється від Si/SiO_2 , хоча технологічно умови синтезу обох зразків одні й ті ж самі (Рис. 5.42). При тиску ~ 10 Па ВНТ ростуть на поверхні Al_2O_3 у вигляді довгих впорядкованих джгутів (Рис. 5.42) на відміну ВНТ у вигляді повсті, які було синтезовано при тиску $\sim 5 \cdot 10^{-1}$ Па (Рис. 5.22). Довжина цих зв'язок становить в середньому 10-15 мкм, а як вдалося встановити за допомогою оптичного мікроскопу, іноді сягає до 40 мкм. Між джгутами по поверхні Al_2O_3 присутні окремі ВНТ, але їх щільність невелика (Рис. 5.42, в).

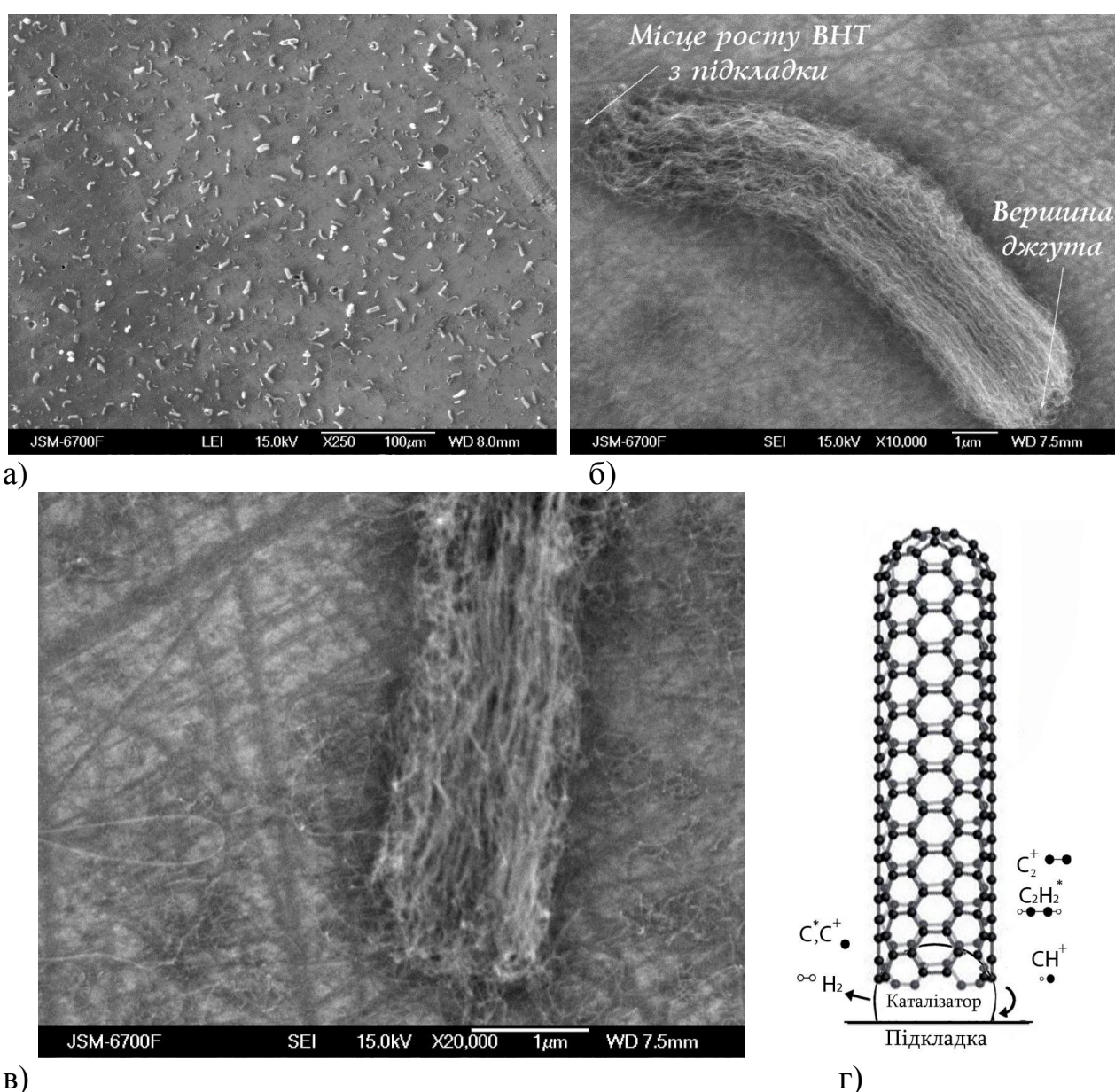


Рис. 5.42 а) – в) ВНТ, отримані на Al_2O_3 при тиску ацетилену ~ 10 Па (відпал каталітичних центрів становив 5 хв); г) схема зростання ВНТ

Джгути містять кілька сотень ВНТ, вони досить рівномірно розподілені по поверхні підкладки та знаходяться на відстані 3-10 мкм один від одного. Велика щільність трубок в межах одного джгута говорить про те, що локально в місці зародження наноструктур на підкладці працювало дуже багато каталітичних центрів. Під час зростання джгутів з ними відбувалися морфологічні зміни, які проявлялися в тому, що ВНТ з одного краю джгута мають хвилясті викривлення, а з іншого майже рівні (див. Рис. 5.42, б). Це можна пояснити більшою густиною ВНТ у вирівняній частині джгута, на початковій стадії їх росту, де окремі нанотрубки із-за великої щільності трубок в джгуті підтримують одна іншу. На підтвердження цієї точки зору можна також привести результати схожих експериментів інших авторів [224].

Дійсно, за допомогою оптичного мікроскопу Neophot-32 (фірма Karl Zeiss, Jena, Німеччина), який дає змогу сфокусуватися на верхівці джгута або на місці його прикріплення до підкладки, було встановлено, що частина джгута, яка має рівні трубки, є саме верхівкою конгломерату. Тобто з початку росту джгута ВНТ працювала велика кількість каталітичних центрів, розташованих близько один до одного. Одночасне зростання великої кількості щільно прилеглих одна до одної трубок приводить до того, що вони вирівняні по довжині. З плином часу частина каталітичних центрів перестає працювати ефективно (можливо, це відбувається внаслідок формування оксидів металу на каталітичних центрах або перенасичення їх вуглецем, або зменшення температури каталітичної частинки за рахунок тепловідведення від довгої трубки, тому вони починають погано каталізувати зростання ВНТ), внаслідок чого ріст трубок з них припиняється. Масив решти ВНТ продовжує рости вгору та, утримуючи трубки, що перестали зростати, тягнуть їх за собою (за рахунок переплетеності) по траєкторії власного росту, таким чином чи то відриваючи їх від каталітичних наноцентрів, чи то відриваючи трубки від підкладки (виявити це вкрай складно, оскільки каталітичні частинки мають дуже малий розмір). Все це вказує на механізм зростання ВНТ з основи трубок

(Рис. 5.42, г) (на відміну від випадку синтезу із додаванням плазмової компоненти на підкладках Si/SiO₂, коли відбувається зростання від вершини (Рис. 5.33, Рис. 5.34, б)).

Такий незвичний вигляд структур на поверхні Al₂O₃, на відміну від підкладок Si/SiO₂, можливо, можна пояснити впливом магнію, який в корундову кераміку вводять від 0,1-0,3% для зменшення розмірів кристалів [225] і аж до 5-7% для зниження температури спікання [226]. Як показали результати рентгеноспектрального мікроаналізу, магній в окремих точках зразка Al₂O₃ (на якому надалі було отримано ВНТ) дійсно присутній (Рис. 5.43, Таблиця 5.9).

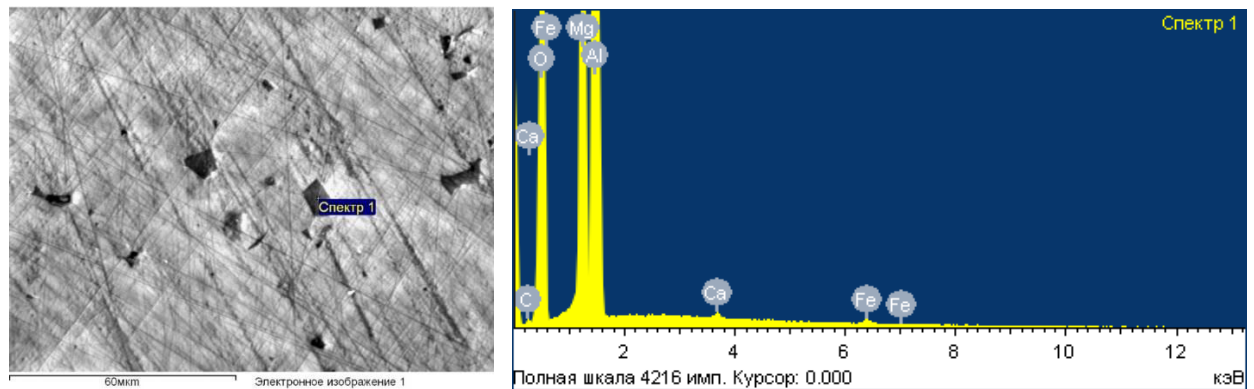


Рис. 5.43 Зображення поверхні Al₂O₃; а) область, в якій проводили РСМА, позначена підписом «Спектр 1». РЕМ; б) Загальний вигляд рентгенівського спектру в точці «Спектр 1»

Таблиця 5.9 Елементний склад об'єкту, що аналізується

Елемент	Ваговий %	Атомний%
O	44.89	57.21
Mg	16.06	13.47
Al	38.52	29.10
Fe	0.35	0.13
Всього	100.00	

Згідно з даними довідника [227], максимальна розчинність Fe в Mg складає $4,3 \cdot 10^{-4}\%$ (ат.). На поверхні полікору присутні області із зернами окису магнію, в яких залізо мінімально взаємодіє з матеріалом підкладки, і, ймовірно, саме там формуються оптимальні за розміром каталітичні центри, які найбільш ефективно каталізують розкладання ацетилену та синтез ВНТ.

Це припущення можна підтвердити експериментальними даними робіт Нінг із співавторами [228, 229], які свідчать про те, що при нагріванні залізо дифундує вглиб підкладки MgO, відбираючи від нього кисень, і новоутворений матеріал може розглядатися як матриця MgO із включеннями $MgFe_2O_4$. В результаті цього залізо атомно дисперговане та захищене від спікання під час нагрівання до температури синтезу. Під дією ацетилену залізо поступово зводиться до металевого стану, і атоми дифундують назад до поверхні, де вони утворюють наночастки. Нінг із співавторами стверджують, що при високотемпературному відпалі утворюються частинки Fe_xO_y , які при взаємодії з вуглецевим прекурсором або призводять до синтезу БВНТ, або покриваються неупорядкованим вуглецем.

5.5 Отримання композиційного покриття

Існує ряд проблем, які запобігають введенню ВНТ в металеві матриці [195]. Серед них треба відмітити високу хімічну інертність та низькі показники змочуваності вуглецевих наночасток. Відносно низька термічна стабільність ВНТ ($\sim 1200^\circ\text{C}$) не дозволяє очікувати позитивного ефекту від введення ВНТ в розплави металів. При цьому найбільш ймовірними є процеси утворення карбідів, поява яких в структурі металів є небажаним фактором. Тому проведення функціоналізації ВНТ з метою збільшення їх сумісності з матричним матеріалом є вкрай важливим [230].

Тонкий шар міді, нанесений на поверхню трубок, відіграє роль дифузійного бар'єру і обмежує взаємодію ВНТ з металом-матрицею,

запобігаючи таким чином утворенню карбідів (у випадку карбідоутворюючого металу). Змінюючи товщину шару та природу металів дифузійного бар'єра, можна свідомо регулювати міжфазну взаємодію, керуючи таким чином властивостями всієї композиції [231]. Сучасні технології отримання композиційних покриттів ВНТ-метал відрізняються складністю та багатостадійністю технологічних етапів, які потребують різноманітного обладнання. З метою спрощення цього процесу нами було розроблено та реалізовано технологічну модель отримання в єдиному циклі композиційних покриттів ВНТ з металічною матрицею, яка включає етапи:

1) попереднього очищення поверхні підкладок в розряді Пеннінга (напруга розряду 200В, струм розряду до 2А, $U_{\text{зм підкл}} = -100\text{В}$, $P_{\text{Ar}} \approx 1,5 \text{ Па}$);

2) пасивації поверхні кремнію нітридом титану (тиск азоту $\sim 1,5 \text{ Па}$, напруга на аноді ПДП 30В, струм дуги 70А, час напилення $\sim 5 \text{ хв}$, товщина плівки $\sim 400 \text{ нм}$, відстань від катоду до підкладки $\sim 200 \text{ мм}$);

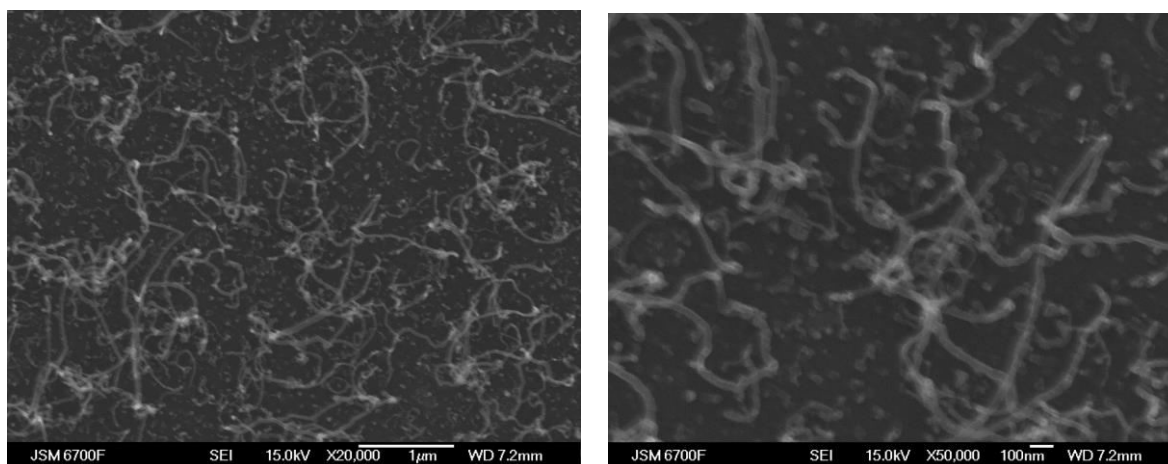
3) нанесення на підкладку плівки металу-каталізатору (Fe чи Ni) товщиною 5-15 нм (час розпилення катоду 30 с, напруга на аноді 25 В, струм дуги 80 А);

4) відпалу плівки металу-каталізатору при температурі $\sim 850-900^\circ\text{C}$ протягом 5-15 хв з метою її коагуляції та формування каталітичних центрів;

5) CVD і PECVD-синтезу вуглецевих нанотрубок на сформованих КЦ (температура $\sim 750-800^\circ\text{C}$, $P_{\text{C}_2\text{H}_2+3\%O} \sim 5 \cdot 10^{-1} \text{ Па}$, час синтезу 10-45 хв, густина плазмової компоненти 10^{14} м^{-3});

6) нанесення на поверхню ВНТ та підкладки бар'єрного шару міді шляхом випаровування її з алундового тигля ($P_{\text{залишк}} = 10^{-2} \text{ Па}$, $t_{\text{підкладки}} = 20 \div 400^\circ\text{C}$).

Типовий вигляд ВНТ без міді на кремнієвій підкладці, покритій нітридом титану, наведено на (Рис. 5.44 а, б):

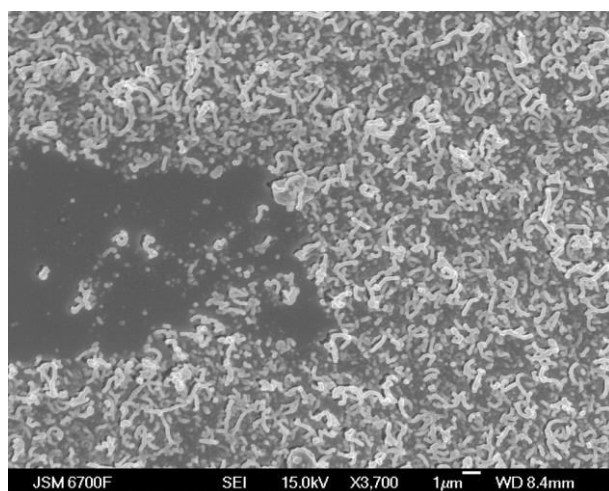


а)

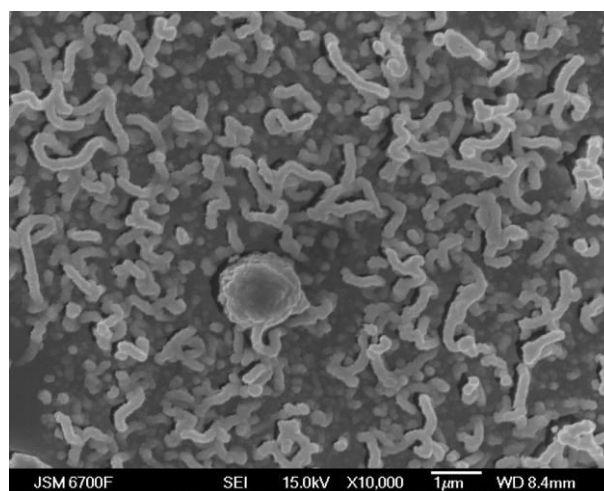
б)

Рис. 5.44 а) – б) Вигляд вуглецевих нанотрубок, синтезованих на підкладці Si+TiN, каталізатор Ni (вигляд ВНТ перед нанесенням міді). РЕМ

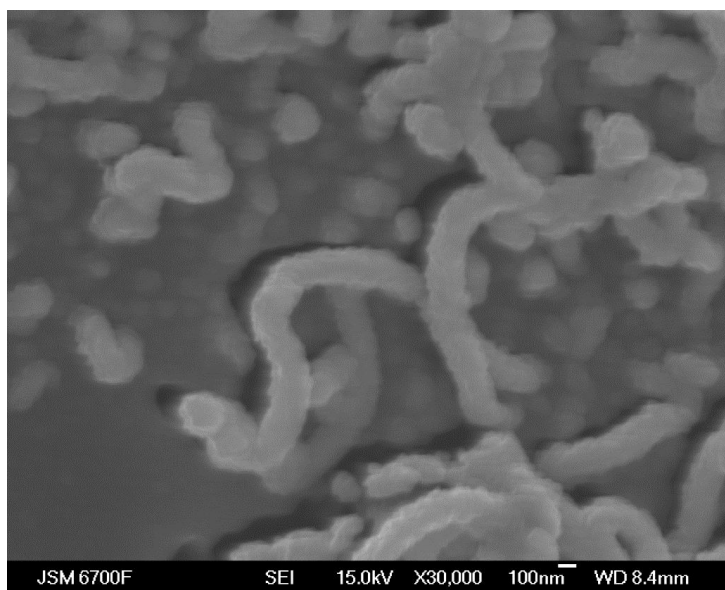
Після закінчення процесу синтезу за вказаною послідовністю, підкладки з ВНТ досліджувались на електронному мікроскопі, далі розміщались в вакуумній камері на пристрої для напилення міді, і після цього здійснювалось осадження на неї тонкої плівки міді шляхом термічного нагрівання міді в алундовому тиглі впродовж 3-4 хв [232]. На Рис. 5.45 а) – в) в різних масштабах наведено обміднені ВНТ, які було вирощено на нітриді титану, нанесеному на кремній.



а)



б)



в)

Рис. 5.45 а) – в) Обміднені ВНТ, вирощені на нітриді титану, нанесеному на кремній; на рис. б видно мікрокраплю титану

З порівняння зовнішнього вигляду нанотрубок з міддю і без неї можна бачити, що мідь висадила як на підкладку між трубками, так і на самі трубки, причому покриття трубок по їх периметру несподівано дуже рівномірне, оскільки можна було очікувати, що мідь висадиться, в основному, на стороні трубок, що направлена на потік атомів з тигля. Це може свідчити про те, що дифузійна довжина пробігу атомів міді по поверхні трубок принаймні значно більша, ніж довжина кола перерізу трубки.

З аналізу гістограм розподілу нанотрубок за діаметрами до та після обміднення (Рис. 5.46) можна бачити, що середня товщина необміднених ВНТ складає $\sim 20-35$ нм, тоді як обміднені мають товщину в межах $\sim 180-230$ нм. Той факт, що після процесу обміднення зберігається близький до гаусівського розподіл діаметрів нанотрубок, свідчить про те, що шар міді є доволі рівномірним та однаковим по товщині для трубок різного діаметру. Діаметр покритих міддю трубок в $\sim 6-7$ разів перевищує первинні їх розміри, і вони все одно залишаються однорідно покритими міддю, не дивлячись на те, що по відношенню до потоку міді ВНТ орієнтовані цілком довільно [233].

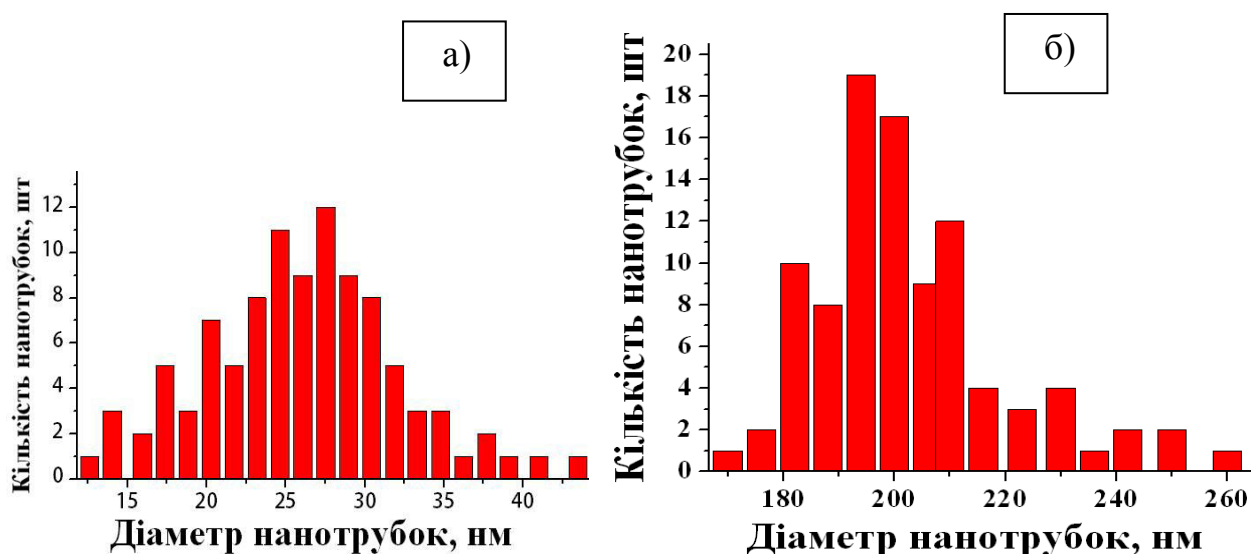


Рис. 5.46 Гістограми розподілу нанотрубок за діаметрами (підкладка кремній з шаром нітриду титану): а) ВНТ до обміднення, б) ВНТ після обміднення

Крім того, враховуючи той факт, що за своєю морфологією ВНТ не є рівними (тобто, вигнуті, покручені), аналіз даних РЕМ свідчить про те, що в різних просторових орієнтаціях ВНТ мають один і той самий діаметр.

Поперечний переріз Si-підкладки з шаром TiN та вирощеними на ньому ВНТ, покритими міддю, виглядає наступним чином (Рис. 5.47).

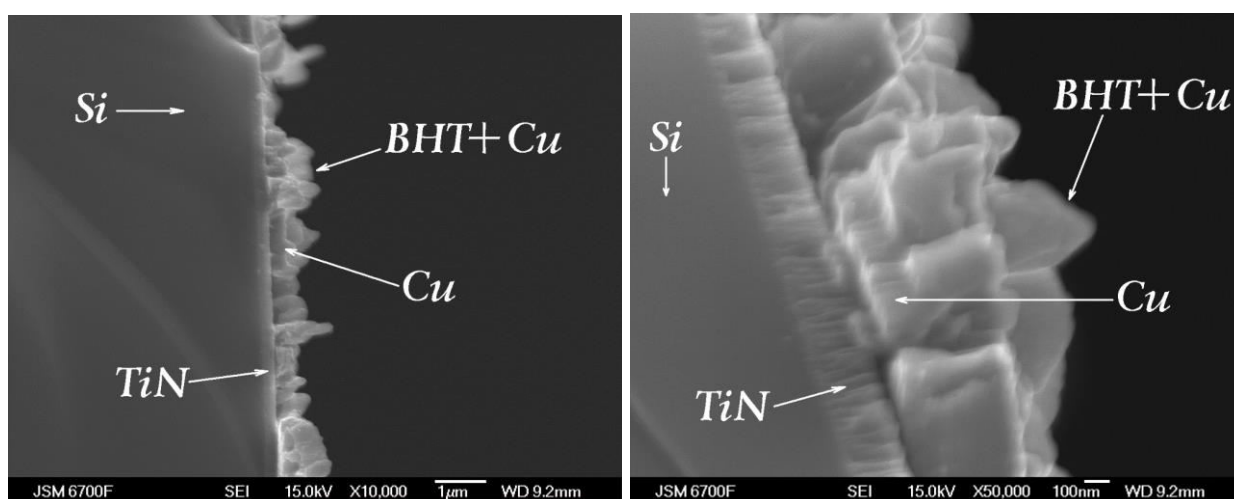
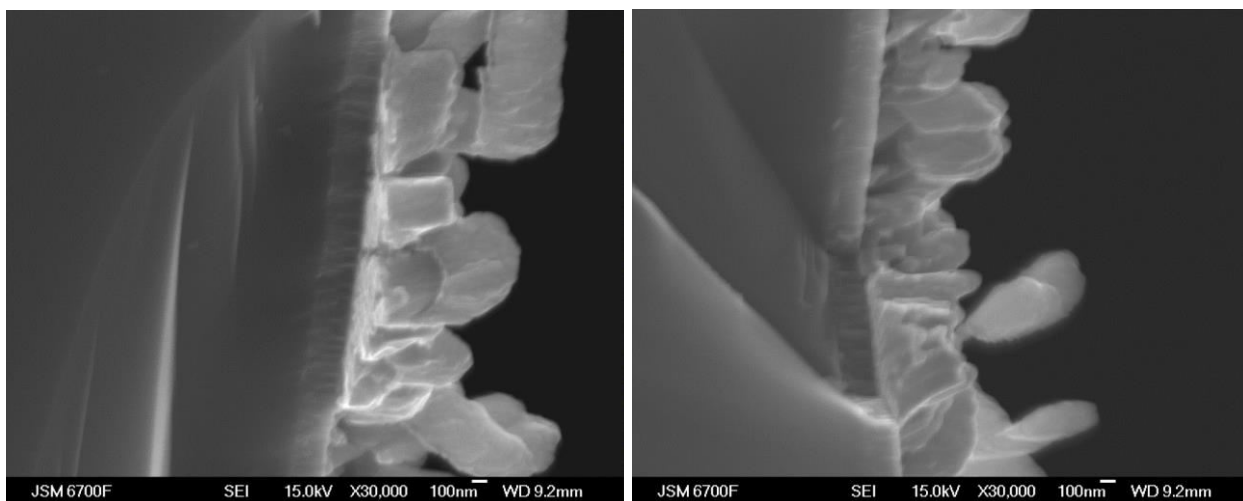


Рис. 5.47 Поперечний переріз вуглецевих нанотрубок з нанесеним на них і в простір між ними шаром міді

Нітрид титану видно на знімку, його товщина менша 0,3 мкм. Біля основи підкладки видно шар міді. Покриття в більшому масштабі (Рис. 5.48 а, б):

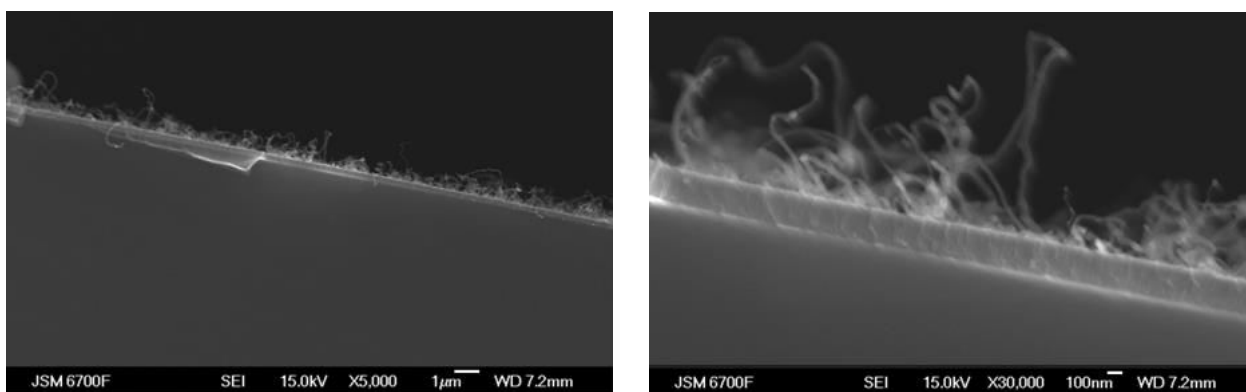


а)

б)

Рис. 5.48 а) – б) Поперечний переріз покриття з обмідненими ВНТ на нітриді титану, нанесеному на кремній

На стінках ВНТ мідь осіла шаром біля 100 нм, це співпадає з оцінкою товщини шару міді з плоских знімків. Можна бачити, що мідь рівномірно вкрила всю поверхню трубок, а також рівномірно заповнила простір між трубками. Поперечний переріз підкладки (Ті з шаром TiN) з ВНТ, не покритими міддю, виглядає наступним чином (Рис. 5.49 а, б):

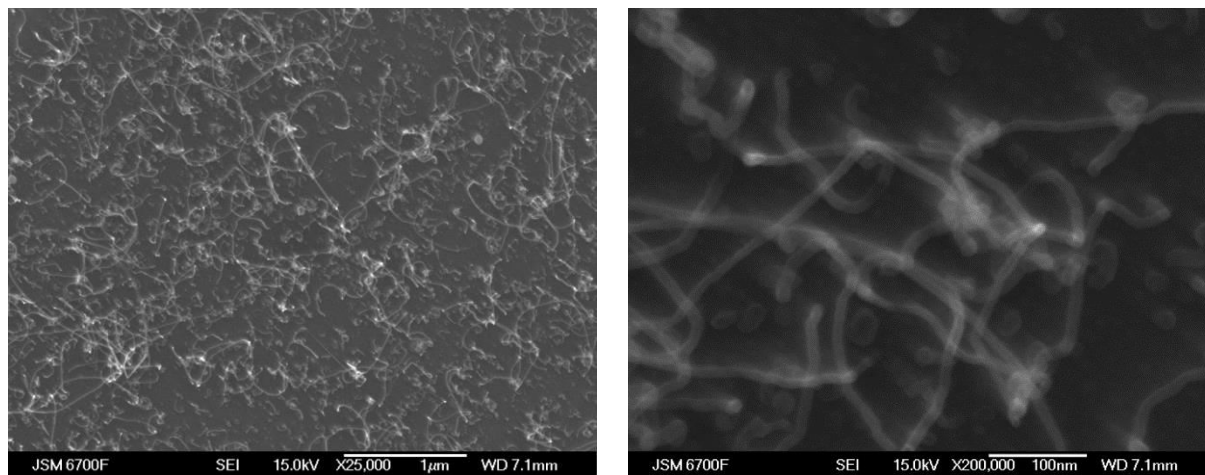


а)

б)

Рис. 5.49 Поперечний переріз нанотрубчатого покриття на нітриді титану, без обміднення

Наступним об'єктом було обміднене покриття на кремнієвій пластині, окисленій при температурі $\sim 800^{\circ}\text{C}$ в атмосфері повітря. Вигляд трубок до обміднення наступний (Рис. 5.50 а, б):

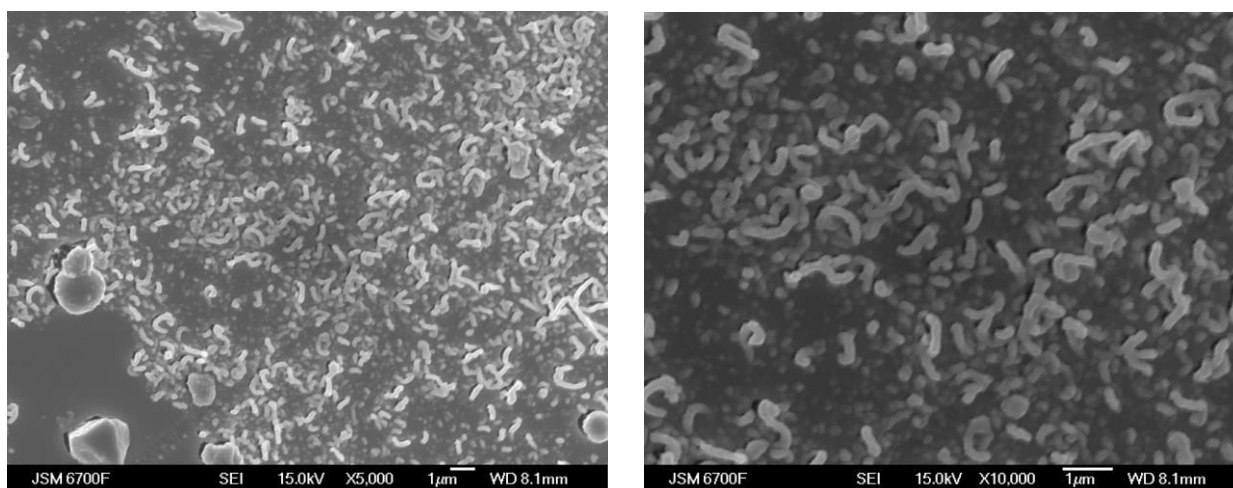


а)

б)

Рис. 5.50 а) – б) ВНТ, вирощені на підкладці Si (окислена в муфельній печі 4 години)

Режим синтезу з невеликою кількістю ВНТ на виході було обрано свідомо з метою забезпечення безперешкодної міграції атомів міді між трубками при термічному напиленні. Обміднені ВНТ на поверхні SiO_2 виглядають наступним чином (Рис. 5.51):

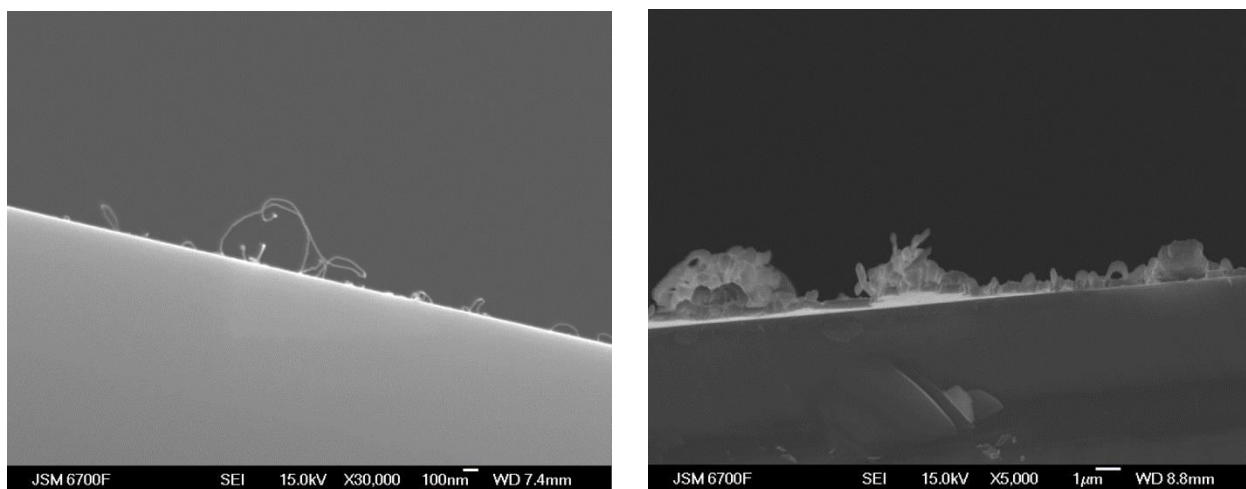


а)

б)

Рис. 5.51 Підкладка Si/SiO₂, зразок 2, на ВНТ нанесено мідь

Поперечний переріз необміднених (Рис. 5.52, а) та обміднених (Рис. 5.52, б) ВНТ, отриманих на окисленому нами кремнії:



а) б)
Рис. 5.52 Поперечний переріз а) необміднених та б) обміднених ВНТ, підкладка Si/SiO₂

Кінцевою операцією отримання зміцненого вуглецевими нанотрубками композитного покриття з необхідними характеристиками є заповнення простору між покритими міддю ВНТ таким металом чи сплавом, що відповідав би вимогам вирішуваної задачі.

Як відомо [234], для отримання композитів метал – ВНТ в більшості робіт використовують методи порошкової металургії. Слід зазначити, що при очищенні ВНТ неминуча їх агрегація через сильну ван-дер-ваальсову взаємодію між стінками трубок, яка оцінюється для двох трубок при поздовжньому їх контакті величиною порядку 0,5-0,75 еВ на 1 нм довжини [235]. Така взаємодія приводить до утворення настільки міцних структур типу плівок та ковдр, що їх не вдається повністю дезінтегрувати до окремих часток навіть при інтенсивній обробці ультразвуком у розчині поверхнево-активної речовини. Внаслідок агрегації трубок властивості матеріалу з очищених ВНТ значно відрізняються від властивостей окремих трубок [23]. Застосування запропонованої технологічної моделі отримання композитів метал–ВНТ в єдиному технологічному циклі дозволяє вирішити проблему агрегації ВНТ та

дає можливість отримувати рівномірне заповнення металом простору між нанотрубками. Ми не бачимо принципових обмежень для процесу нанесення інших матеріалів на розвинені поверхні отриманих ВНТ.

5.6 Висновки до Розділу 5

1. Експериментально визначено технологічні умови синтезу ВНТ методами CVD та PECVD в вакуумі на промисловій установці ННВ-6,6 типу «Булат»: ефективну товщину плівки каталізатора (~10-15нм, при цьому розміри каталітичних центрів, придатних для росту ВНТ, знаходяться в межах ~5-50 нм), при якій відбувається синтез ВНТ прогнозованої морфології; умови пасивації поверхні кремнію окисом кремнію та нітридом титану для запобігання взаємодії підкладки з матеріалом каталізатора; вплив робочої температури підкладки на процес, тиску ацетилену в вакуумній камері, густини плазмової компоненти в зоні синтезу; кількість кисню, необхідного для видалення з поверхні ВНТ аморфного шару вуглецю.
2. Показано, що збільшення інтенсивності плазмового потоку в зоні PECVD-синтезу з 10^{13} до 10^{16} м⁻³ дозволяє зменшити температуру синтезу на ~150°C і збільшити швидкість зростання ВНТ в 8-10 разів. Висота шару ВНТ при цьому збільшується з ~2 мкм до ~11 мкм.
3. Вперше на поверхні конструкційних титанових сплавів ВТ1-0 та ВТ6 шляхом гідрування при тиску 10 Па і температурі підкладки 600°-650°C вирощено вуглецеві нанотрубки завдяки сформованому прошарку з фаз втілення. Показано, що збільшення глибини наводненого шару поверхні сплаву ВТ1-0 з ~100 нм до ~200 нм дозволяє збільшити кількість ВНТ на одиницю площі в ~25 разів. Показано, що для ефективної деактивації поверхні сплаву ВТ1-0 щодо його взаємодії з каталітичними матеріалами необхідна глибина наводнення його приповерхневого шару складає ~200нм.
4. Експериментальним шляхом розроблено технологічні прийоми створення композиційних покриттів з вуглецевими нанотрубками в єдиному

технологічному циклі шляхом: попереднього очищення поверхні підкладок в аргоновій плазмі розряду Пеннінга (напруга розряду 200В, струм розряду до 2А, $U_{\text{зм підкл}} = -100\text{В}$, $P_{\text{Ar}} \approx 1,5 \text{ Па}$); пасивації поверхні кремнію нітридом титану методом КІБ (тиск азоту в камері $\sim 1,5 \text{ Па}$, напруга на аноді ПДП 30В, струм дуги 70А, час напилення $\sim 5 \text{ хв}$, товщина плівки $\sim 400 \text{ нм}$, відстань від катоду до підкладки $\sim 200 \text{ мм}$); нанесення на підкладку плівки металу-каталізатору (Fe чи Ni) товщиною $\sim 5\text{-}15 \text{ нм}$ (час розпилення катоду 30 с, напруга на аноді 25 В, струм дуги 80 А); відпалу плівки металу-каталізатору при температурі $\sim 850\text{-}900^\circ\text{C}$ протягом 5-15 хв з метою її коагуляції та формування каталітичних центрів; PECVD-синтезу вуглецевих наноструктур на сформованих каталітичних центрах (температура $\sim 750\text{-}800^\circ\text{C}$, $P_{\text{C}_2\text{H}_2+3\%\text{O}} \sim 5 \cdot 10^{-1} \text{ Па}$, час синтезу 10-45 хв, густина плазмової компоненти 10^{14} м^{-3}); нанесення на поверхню ВНТ та підкладки бар'єрного шару міді шляхом випаровування з алундового тигля (залишковий тиск в камері 10^{-2} Па , регульована температура підкладки $20\text{-}400^\circ\text{C}$, час розпилення міді 3-4 хв).

ЗАГАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

З метою вирішення актуальної науково-технічної задачі отримання композиційних покриттів зі зміцнюючою компонентою у вигляді ВНТ, в дисертації встановлено закономірності впливу плазмової компоненти на морфологію та структуру вуглецевих нанотрубок, а також розроблено технологічні основи отримання таких покриттів на металевих та неметалевих підкладках в єдиному технологічному циклі. Основні результати роботи можуть бути сформульовані наступним чином:

1. На основі аналізу літературних та власних експериментальних даних запропоновано нову феноменологічну модель динаміки протікання фізико-хімічних процесів в дугових розрядах високого тиску ($2\text{-}5\cdot 10^4$ Па) з випаровуваним анодом, допованим металом-каталізатором, на наночастках з частинок вуглецю та металу-каталізатору при їх взаємодії в процесі дрейфу наночасток в розрядному проміжку. Показано, що визначальну роль в формуванні вуглецевих нанотрубок відіграє генерована анодом вуглецева наночастка, на яку осаджуються плазмові і нейтральні компоненти суміші продуктів випаровування аноду та нейтрального газу.

2. Розроблена феноменологічна модель фізичних процесів формування ВНТ в дугових розрядах високого тиску з випаровуваним анодом застосована при реалізації класичного методу CVD-синтезу із додаванням плазмової компоненти робочого газу в робоче середовище. З метою впровадження CVD та PECVD-синтезу проведено модернізацію промислової установки іонно-плазмового напилення шляхом виготовлення додаткових пристроїв: магнітного сепаратора плазми з магнітною індукцією в межах 10-20 мТл з поворотом плазмового потоку на 90° ; нагрівального столика з регулюванням температур в межах 20-1200°C; джерела низькотемпературної газової плазми на основі розрядної комірки Пеннінга з розрядними параметрами $V_{\text{розр}}=70\text{-}250$ В, $I_{\text{розр}}=1\text{-}6$ А; багатосіткового електростатичного регулятора густини плазмового потоку в межах $10^{16}\text{-}10^{13}$ м⁻³, які дозволили вводити дозовані по

інтенсивності та енергії плазмові компоненти в зону синтезу ВНТ для керування їх структурою.

3. Експериментально визначено технологічні умови синтезу ВНТ методом CVD в вакуумі на промисловій установці ННВ-6,6 типу «Булат»: ефективні розміри каталітичних центрів, придатних для росту ВНТ прогнозованої морфології (~5-50 нм); умови пасивації поверхні кремнію окисом кремнію та нітридом титану для запобігання взаємодії підкладки з матеріалом каталізатору; вплив робочої температури підкладки, тиску ацетилену в зоні синтезу; кількість кисню, необхідну для видалення з поверхні ВНТ аморфного шару вуглецю. Здійснено аналіз будови, морфології, структурних властивостей ВНТ, синтезованих на підкладках з різних матеріалів.

4. Вперше сформульовано і реалізовано фізико-технологічні основи додавання регульованих по густині та енергії плазмових компонент в зону синтезу для отримання вуглецевих нанотрубок. Визначено технологічні умови синтезу вуглецевих нанотрубок в єдиному технологічному циклі, без розгерметизації камери, методом CVD та PECVD на промисловій вакуумній установці ННВ-6,6 типу «Булат» і показано роль плазмової компоненти, яка дозволяє суттєво інтенсифікувати процеси їх формування, знизити температуру синтезу та свідомо регулювати кількість аморфного вуглецю в об'ємі між ними. Показано, що збільшення густини плазмового потоку в зоні PECVD-синтезу з 10^{13} до 10^{15} м⁻³ дозволяє зменшити температуру синтезу на ~150°C і збільшити швидкість зростання ВНТ у ~ 8-10 разів. Висота шару ВНТ при цьому збільшується з ~2 мкм до ~11 мкм.

5. Вперше на поверхні конструкційних титанових сплавів ВТ1-0 та ВТ6 шляхом їх гідрування при тиску водню ~10 Па вирощено вуглецеві нанотрубки завдяки сформованому прошарку з фаз втілення та, частково, гідридних. Показано, що збільшення глибини наводненого шару поверхні

сплаву ВТ1-0 з ~ 100 нм до ~ 200 нм дозволяє збільшити кількість ВНТ на одиницю площі в ~ 25 разів.

6. Вперше на вирощені структури вуглецевих нанотрубок нанесено однорідний поверхневий шар міді в якості дифузійного бар'єру, який забезпечує можливість створення композиційних покриттів. Показано рівномірний розподіл міді як на поверхні трубок, так і на підкладці.

7. Вперше вирішено задачу отримання композиційних покриттів з вуглецевими нанотрубками в єдиному технологічному циклі, яке включає етапи: очищення підкладки іонним бомбардуванням, створення на її поверхні пасивуючого підшару товщиною ~ 200 нм, нанесення каталітичної металевої плівки $\sim 5-20$ нм і формування з неї каталітичних центрів розмірами $\sim 15-50$ нм, плазмохімічний синтез вуглецевих нанотрубок з робочих вуглецевмісних газів з додаванням плазмової компоненти густини в діапазоні $10^{16}-10^{13}$ м⁻³ та, як кінцевий результат створення модельного композиту ВНТ-метал, заповнення отриманого шару нанотрубок міддю.

Розроблені фізико-технологічні засади отримання композитів метал–ВНТ в єдиному технологічному циклі дозволяють вирішити проблему агрегації ВНТ та дають можливість отримувати рівномірне заповнення металом простору між нанотрубками.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Gleiter, H. (1992). Materials with ultrafine microstructures: Retrospectives and perspectives. *Nanostruct. Mater.*, 1(1), 1–19.
2. Петров, Ю. (1986). *Кластеры и малые частицы*. Москва: Наука.
3. Siegel, R. (1993). Nanostructured materials -mind over matter. *Nanostruct. Mater.*, 3(1–6), 1–18.
4. Алымов, М. (2004). *Механические свойства нанокристаллических материалов*. Москва: МИФИ.
5. Деркач, Ф. (1968). *Хімія*. Львів: Видавництво Львівського ун-ту.
6. Касаточкин, В., Сладков, А., Кудрявцев, Ю., Попов, Н., Коршак, В. (1967). Кристаллические формы линейной модификации углерода. *Доклады АН СССР*, 177(2), 358–360.
7. Смолли, Р. (1998). Открывая фуллерены. *Успехи физических наук*, 168(3), 323–330.
8. Керл, Р. (1998). Истоки открытия фуллеренов: эксперимент и гипотеза. *Успехи физических наук*, 168(3), 331–342.
9. Крото, Г. (1998). Симметрия, космос, звезды и C_{60} . *Успехи физических наук*, 168(3), 343–358.
10. Бочвар, Д., Гальперн, Е. (1973). Электронная структура молекул C_{70} и C_{60} . *Доклады АН СССР*, 209(3), 610–615.
11. Osawa, E., Yoshida, Z. (1971). Aromaticity. *Kyoto: Kagakudojin*, 25, 854.
12. Елецкий, А., Смирнов, Б. (1993). Фуллерены. *УФН*, 163(2), 33–60.
13. Мармер, Э. (1973). *Углеграфитовые материалы: справочник*. Москва: Металлургия.
14. Baker, R. (1989). Catalytic growth of carbon filaments. *Carbon*, 27, 315–323.
15. Baker, R., Barber, M., Harris, P., Feates, F., Waite, R. (1972). Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene. *Journal of Catalysis*, 26(1), 51–52.

16. Чесноков, В., Буянов, Р. (2000). Образование углеродных нитей при каталитическом разложении углеводородов на металлах подгруппы железа и их сплавах. *Успехи химии*, 69(7), 675–692.
17. Nolan, P., Schabel, M., Lynch, D., Cutler, A. (1995). Hydrogen control of carbon deposit morphology. *Carbon*, 33(1), 79–85.
18. Фурсиков, П., Тарасов, Б. (2004). Каталитический синтез и свойства углеродных нановолокон и нанотрубок. *Углеродные наноструктуры для альтернативной энергетики*, 10(18), 24–40.
19. Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 56–58.
20. Kratschmer, W., Lamp, L., Fostiropoulos, K., Huffman, D. (1990). Solid C₆₀: a new form of carbon. *Nature*, 347, 354–358.
21. Кац, Е. (2008). *Фуллерены, углеродные нанотрубки и нанокластеры: Родословная форм и идей*. Москва: Издательство ЛКИ.
22. Хабашеску, В. (2011). Ковалентная функционализация углеродных нанотрубок: синтез, свойства и применение фторированных производных. *Успехи химии*, 80(8), 739–760.
23. Кнерельман, Е., Зверева, Г., Кислов, М., Давыдова, Г., Крестинин, А. (2010). Характеризация продуктов на основе однослойных углеродных нанотрубок методом адсорбции азота. *Российские нанотехнологии*, 5(11–12), 80–87.
24. Харрис, П. (2003). *Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века*. Москва: Техносфера.
25. Чекман, І., Горчакова, Н., Секрет, А. (2009). Вуглецеві нанотрубки: історія відкриття, властивості, застосування. *Фармакологія та лікарська токсикологія*, 3, 10–14.
26. Méténier, K., Bonnamy, S., Béguin, F., Journet, C., Bernier, P. et al. (2002). Coalescence of single-walled carbon nanotubes and formation of multi-walled carbon nanotubes under high-temperature treatments. *Carbon*, 40, 1765–1773.

27. Nikolaev, P., Thess, A., Rinzler, A., Colbert, D., Smalley R. (1997). Diameter doubling of single-wall nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 226(5–6.), 422–426.
28. Золотухин, В. (1999). Углеродные нанотрубки. *Соросовский образовательный журнал*, 3, 111–115.
29. Saito, R., Fujita, M., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. (1992). Electronic structures of carbon fibers based on C₆₀. *Phys. Rev. B*, 46, 1804–1811.
30. Krishnan, A., Dujardin, E., Ebbesen, T., Yianilos, P., Treacy, M. (1998). Young's modulus of single-walled nanotubes. *Phys. Rev. B*, 58, 14013–14019.
31. Насибулин, А., Шандаков, С., Мудимела, П., Кауппинен, Е. (2010). Морфология и структура углеродных нанотрубок, синтезированных на железном катализаторе в присутствии монооксида углерода. *Российские нанотехнологии*, 5(3-4) 29–35.
32. Morales, A., Liber, C. (1998). A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires. *Science*, 279, 208–211.
33. Avouris, P., Chen, Z., Perebeinos, V. (2007). Carbon based electronics. *Nat. Nanotechnol*, 2(10), 605–615.
34. Бучаченко, А. (2003). Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового века. *Успехи химии*, 72(5), 419–437.
35. Freitag, M. (2007). Imaging of the Schottky Barriers and Charge Depletion in Carbon Nanotube Transistors. *Nano Letters*, 7, 2037–2042.
36. Мищенко, С., Ткачев, А. (2008). *Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение.* – Москва: Машиностроение.
37. Сивков, В., Обьедков, А., Петрова, О., Некипелов, С., Кремлев, К. и др. (2015). Рентгеновские и синхротронные исследования гетерогенных систем на основе многостенных углеродных нанотрубок. *Физика твёрдого тела*, 57(1), 185–191.
38. Нищенко, М., Лисунова, Ю., Приходько, Г., Кода, В., Литвин, К. (2006). Модуль Юнга углеродных нанотрубок по данным атомно-силовой микроскопии. *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, 4(1), 199–207.

39. Елецкий, А. (2007). Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе. *Успехи химии*, 177(3), 233–274.
40. Lu, J. (1997). Elastic properties of carbon nanotubes and nanopores. *Phys. Rev. Lett.*, 79(7), 1297–1300.
41. Ruoff, R., Tersoff, J., Lorents, D. et al. (1993). Radial deformation of carbon nanotubes by Van der Waals forces. *Nature*, 364, 514–516.
42. Yang, Y., Li, W. (2011). Radial elasticity of single-walled carbon nanotube measured by atomic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 98, 130–133.
43. Yu, M., Lourie, O., Dyer, M. et al. (2000). Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, 287, 637–640.
44. Шпак, А., Куницкий, Ю., Карбовский, В. (2001). *Кластерные и наноструктурные материалы*. Киев: Академперіодика.
45. Елецкий, А. (1997). Углеродные нанотрубки. *Успехи физ. наук*, 167(9), 945–972.
46. Литвиненко, В. (2008). Термодинамічні властивості вуглецевих нанотрубок. *Наноструктурное материаловедение*, 2–4, 40–49.
47. Пустовалов, К. (2006). Нанотехнологии: состояние, проблемы, перспективы. *БелИСА: Новости науки и технологий*, 1(4), 186–192.
48. Ajayan, P., Iijima, S. (1993). Controlled synthesis and metal-filling of aligned carbon nanotubes. *Nature*, 361, 333–334.
49. Золотухин, И. (1996). Фуллерит – новая форма углерода. *Соросовский образовательный журнал*, 2, 51–56.
50. Щур, Д., Матысина, З., Загинайченко, С. (2007). *Углеродные наноматериалы и фазовые превращения в них*. Днепропетровск: Наука и образование.
51. Bacon, R. (1960). Growth, Structure, and Properties of Graphite Whiskers. *J. Appl. Phys.*, 31(2), 283–290.

52. Singh, E., Srivastava, R., Kumar, U., Katheria, A. (2017). Carbon Nanotubes: A Review on Introduction, Fabrication Techniques and Optical Applications. *Nanoscience and Nanotechnology Research*, 4(4), 120-126.

53. Колесник, Н., Кудиевский, С., Кириченко, А., Прилуцкий, О. (2006). *Термокаталитический распад монооксида углерода. Монография*. Запорожье: Издательство Запорожской государственной инженерной академии.

54. Абрамов, Г., Толстова, И., Гаврилов А. (2014). Формирование начального распределения компонентов плазмы на фазовой плоскости в методе крупных частиц при электродуговом синтезе УНС. *Вестник ВГУИТ*, 3, 67–71.

55. Коробкин, Ю., Попов, Г., Назина, Л. (2006). Непрерывные схемы синтеза углеродных нанотрубок. *Вопросы современной науки и практики*, 2(4), 18–22.

56. Anazava, K., Shimotani, K., Manabe, C., Watanabe, H., Shimizu, M. (2002). High-purity carbon nanotubes synthesis method by an arc discharging in magnetic field. *Applied Physics Letters*, 81(4), 739–741.

57. Рухов, А. (2013). *Процессы и реакционное оборудование производства углеродных наноматериалов*. Москва: Издательский Дом «Академия Естествознания».

58. Сидоренко, Д., Вовк, А., Кутылев, С., Кузьмичева, Г. (2009). Получение и изучение углеродных нанотрубок. *Вестник МИТХТ*, IV(1), 52–59.

59. Maser, W., Munoz, E., Benito, A., Martinez, M. et al. (1998). Production of high-density single-walled nanotube material by a simple laser-ablation method. *Chemical Physics Letters*, 292, 587–593.

60. Bolshakov, A., Uglov, S., Saveliev, A., Konov, V., Gorbunov, A. et al. (2002). A novel CW laser-powder method of carbon single-wall nanotubes production. *Diamond and Related Materials*, 11, 927–930.

61. Царева, С., Жариков, Е., Коваленко, А. (2004). Исследование влияния природы и размера частиц катализатора на образование нанотрубок. *Наукоёмкие технологии*, 6, 38–42.
62. Басаев, А., Галперин, В., Павлов, А., Шаман, Ю., Шаманаев, С. (2009). Особенности синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) и их массивов на установке УНТ-2. *Наноиндустрия*, 4, 16–18.
63. Бураков, А., Романцова, И., Буракова, Е., Ткачев, А., Туголуков, Е. (2013). Повышение качественных характеристик адсорбентов при формировании поверхностной структуры углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом углеводородов. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 13(3), 334–342.
64. Раков, Э. (2003). Направления непрерывного производства углеродных нановолокон и нанотрубок. *Химическая технология*, 10–11, 2–7.
65. Nikolaev, P., Bronikowski, M., Bradley, R. et al. (1999). Gas-phase catalytic growth of SWCNT from carbon monoxide. *Chemical Physics Letters*, 313, 91–97.
66. Guo, Y., Ding, K., Jiang, P., Sun, B. (2015). Experimental Comparative Study of Carbon Nanotubes Synthesized from CO and CH₄ by Flame Pyrolysis Method. *Applied Mechanics and Materials*, 751, 55–60.
67. Yeoh, W., Lee, K., Chai, S., Lee, K., Mohamed, R. (2013). Effective synthesis of carbon nanotubes via catalytic decomposition of methane: Influence of calcination temperature on metal-support interaction of Co-Mo/MgO catalyst. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74(11), 1553–1559.
68. Tracz, E., Scholz, R., Borowiecki, T. (1990). High-resolution electron microscopy study of the carbon deposit morphology on nickel catalysts. *Applied Catalysis*, 66(1), 133–147.
69. Tomie, T., Inoue, S., Matsumura, Y. (2012). In situ mass spectroscopic analysis for chemical vapor deposition synthesis of single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 533, 56–59.

70. Takenaka, S., Iguchi, T., Tanabe, E., Matsune, H., Kishida, M. (2009). Formation of carbon nanotubes through ethylene decomposition over supported Pt catalysts and silica-coated Pt catalysts. *Carbon*, 47, 1251–1257.
71. Mishra, N., Das, G., Ansaldo, A., Genovese, A., Malerba, M. et al. (2012). Pyrolysis of waste polypropylene for the synthesis of carbon nanotubes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 94, 91–98.
72. Rahat, A., Mustansar, A., Abbas, S., Farooq, M., Zulfiqar, A. et al. (2016). Effect of Varying Inert Gas and Acetylene Concentration on the Synthesis of Carbon Nanotubes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16(3), 2956–2959.
73. Володин, А., Герасимова, Е., Тарасов, Б. (2011). Синтез углеродных нановолокон каталитическим пиролизом этилена в присутствии паров легколетучих компонентов. *Известия Академии наук. Серия химическая*, 3, 398–403.
74. Hong, B., Lee, J., Beetz, T., Zhu, Y., Kim, P. et al. (2005). Quasi-continuous growth of ultralong carbon nanotube arrays. *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 15336–15337.
75. Раков, Э. (2006). *Нанотрубки и фуллерены*. Москва: Логос.
76. Ikuno, T., Honda, S., Kamada, K., Oura, K., Katayama, M. (2005). Effect of oxygen addition to methane on growth of vertically oriented carbon nanotubes by radio-frequency plasma-enhanced chemical-vapor deposition. *J. Appl. Phys.*, 97, 104329.1–104329.4.
77. Ведягин, А., Мишаков, И., Стрельцов, И., Жукова, Е., Буянов, Р. (2011). Способы получения катализаторов синтеза углеродных нановолокон различных морфологических типов. *Известия вузов. Серия: Химия и химическая технология*, 54(5), 101–105.
78. Melechko, A., Merkulov, V., McKnight, T., Guillorn, M., Klein, K. et al. (2005). Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: controlled synthesis and directed assembly. *J. Appl. Phys.*, 97, 041301.01–041301.39.

79. Вавилов, Е., Ковалев, И., Толчев, А. (2016). Влияние поверхности катализатора на морфологию получаемых углеродных наноматериалов. *Бутлеровские сообщения*, 48(12), 138–142.
80. Bedewy, M., Meshot, E., Har, A. (2012). Diameter-dependent kinetics of activation and deactivation in carbon nanotube population growth. *Carbon*, 50, 5106–5116.
81. Mohamed, N., Tan, Y., Kadir, A. (2006). Synthesis of Narrow Diameter Multiwalled Carbon Nanotubes (MWNTs) By Catalytic Chemical Vapor Deposition For Mechanical Reinforcement Applications. *Nanotech.*, 1, 125–128.
82. Lee, C., Park, J., Yu, J. (2002). Catalyst effect on carbon nanotubes synthesized by thermal chemical vapor deposition. *Chem. Phys. Lett.*, 360, 250–255.
83. Yuan, Q., Hu, H., Ding, F. (2011). Threshold Barrier of Carbon Nanotube Growth. *Physical review letters*, 107(16), 156101.1–156101.5.
84. Kerdnawee, K., Termvidchakorn, C., Yaisanga, P., Pakchamsai, J., Chookiat, C. et al. (2017). Present Advancement in Production of Carbon Nanotubes and Their Derivatives from Industrial Waste with Promising Applications. *KONA Powder and Particle Journal*, 34, 24–43.
85. Гаврилюк, Н., Приходько, Г., Картель, М. (2014). Одержання та властивості нанокompозитів на основі термопластичних полімерів, наповнених вуглецевими нанотрубками (огляд). *Поверхность*, 6(21), 206–240.
86. Горбик, П., Туров, В. (2011). *Наноматериалы и нанокompозиты в медицине, биологии, экологии*. Киев: Наук. думка.
87. Delzeit, L., Nguyen, C., Stevens, R., Han, J., Meuyappan, M. (2002). Growth of carbon nanotubes by thermal and plasma chemical vapour deposition processes and applications in microscopy. *Nanotechnology*, 13, 280–284.
88. Kral, P., Tomanek, D. (1999). Laser-driven atomic pump. *Phys. Rev. Lett.*, 82(26), 5373–5376.
89. Ремпель, А. (2007). Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов. *Успехи химии*, 76(5), 474–500.

90. Wei, B., Vajtai, R., Jung, Y., Ward, J., Zhang, Y. et al. (2002). Microfabrication technology: Organized assembly of carbon nanotubes. *Nature*, 416, 495–496.
91. Карабасов Ю. (2002). *Новые материалы*. Москва: МИСИС.
92. Головин, Ю. (2003). *Введение в нанотехнологию*. М.: Машиностроение.
93. Денисова, Н., Шорин, В., Гонтарь, И., Волочихина, Н., Шорина, Н. (2006). *Триботехническое материаловедение и триботехнология. Учебное пособие*. Пенза: Издательство Пензенского государственного университета.
94. Бобринецкий, И., Елецкий, А. (2010). Нанотрубки и родственные материалы: от науки к применению (по итогам XI Международной конференции по науке и применению нанотрубок NanoTubes–2010, г. Монреаль, Канада). *Российские нанотехнологии*, 5(9–10), 15–16.
95. Панарін, В., Свавільний, М., Іващенко, Є., **Хомінич, А.** (2014). Біосумісні композиційні покриття, зміцнені вуглецевими нанотрубками. *Збірка тез доповідей Сьомої міжнародної конференції студентів та аспірантів “Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп’ютерного конструювання матеріалів”*, Київ, с. 76.
96. Sharma, P., Mehra, N., Jain, N. (2016). Biomedical Applications of Carbon Nanotubes: A Critical Review. *Current Drug Delivery*, 13(6), 796–817.
97. Smith, S., Rodrigues, D. (2015). Carbon-based nanomaterials for removal of chemical and biological contaminants from water: A review of mechanisms and applications. *Carbon*, 91, 122–143.
98. Тарасов, Б., Гольдшлегер, Н. (2002). Сорбция водорода углеродными наноструктурами. *Альтернативная энергетика и экология*, 3, 20–38.
99. Liu, C., Chen, Y., Wu, C., Xu, S., Cheng, H. (2010). Hydrogen storage in carbon nanotubes revisited. *Carbon*, 48(2), 452–455.
100. Володин, А., Золотаренко, А., Бельмесов, А., Герасимова, Е., Щур, Д. и др. (2014). Электропроводящие композиционные материалы на основе

оксидов металлов и углеродных наноструктур. *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, 12(4), 705–714.

101. Esawi, A., Morsi, K., Sayed, A., Taher, M., Lanka, S. (2010). Effect of carbon nanotube (CNT) content on the mechanical properties of CNT-reinforced aluminium composites. *Composites Science and Technology*, 70(16), 2237–2241.

102. Томишко, М., Демичева, О., Данилов, В., Покровский, Е., Скородумов В. (2007). Физико-механические свойства полимеров с многостенными углеродными нанотрубками. *Научная сессия МИФИ–2007. Сб. науч. тр.*, 9, 195–197.

103. Хисамов, Р., Назаров, К., Зубаиров, Л., Назаров, А., Мулюков, Р. и др. (2015). Получение, микроструктура и микротвердость армированных углеродными нанотрубками медных композитов. *Физика твёрдого тела*, 57(6), 1185–1191.

104. Смирнов, Е., Жданов, А. (2015). Влияние углеродных нанотрубок на свойства алюминиевых компонентов. *Молодёжный научный форум: технические и математические науки. Электронный сборник статей по материалам XXIII студенческой международной заочной научно-практической конференции*. – Москва: Изд. «МЦНО». – 2015.– No4 (23) / [Электронный ресурс] – Режим доступа. – URL: [http://www.nauchforum.ru/archive/MNF_tech/4\(23\).pdf](http://www.nauchforum.ru/archive/MNF_tech/4(23).pdf)

105. Chen, B., Li, S., Imai, H., Jia, L., Umeda, J. et al. (2015). Carbon nanotube induced microstructural characteristics in powder metallurgy Al matrix composites and their effects on mechanical and conductive properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 651, 608-615.

106. Munir, K., Li, Y., Liang, D., Qian, M., Xu, W., Wen, C. (2015). Effect of dispersion method on the deterioration, interfacial interactions and re-agglomeration of carbon nanotubes in titanium metal matrix composites. *Materials & Design*, 88, 138–148.

107. Neubauer, E., Kitzmantel, M., Hulman, M., Angerer, P. (2010). Potential and challenges of metal-matrix-composites reinforced with carbon nanofibers and carbon nanotubes. *Comp. Sci. Technol.*, 70, 2228–2236.
108. Nasibulin, A., Koltsova, T., Nasibulina, L., Anoshkin, I. et al. (2013). A novel approach to composite preparation by direct synthesis of carbon nanomaterial on matrix or filler particles. *Acta Materialia*, 61, 1862–1871.
109. Scalia, G. (2012). Liquid crystals of carbon nanotubes and carbon nanotubes in liquid crystals. *Liquid crystals beyond displays: Chemistry, physics and applications*, 341–378.
110. Скворцова, А., Лычева, К., Возняковский А., Кольцова Т., Ларионова Т. (2016). Механизмы упрочнения и свойства композиционных материалов с углеродными нановолокнами. *Materials Physics and Mechanics*, 25, 30-36.
111. Moghadam, A., Omrani, E., Menezes, P. et al. (2015). Mechanical and tribological properties of self-lubricating metal matrix nanocomposites reinforced by carbon nanotubes (CNTs) and graphene—a review. *Composites Part B: Engineering*, 77, 402-420.
112. Bakshi, S., Lahiri, D., Agarwal, A. (2010). Carbon nanotube reinforced metal matrix composites-a review. *Int. Mater. Rev.*, 55, 41–64.
113. Agarwal, A., Bakshi, S., Lahiri, D. (2010). *Carbon nanotubes reinforced metal matrix composites*. CRC Press, Boca Rato.
114. Кузнецов, В., Семиколенова, Н., Микенас, Т., Мосеенков, С., и др. (2016). Каталитические методы получения композитов на основе полиэтилена и многослойных углеродных нанотрубок. *Катализ в промышленности*, 4, 13–19.
115. Daoush, W., Lim B., Mo C., Nam D., Hong S. (2009). Electrical and mechanical properties of carbon nanotube reinforced copper nanocomposites fabricated by electroless deposition process. *Mater. Sci. Eng. A*, 247, 513–514.

116. Сивков, В., Объедков, А., Петрова, О., Некипелов, С., Кремлев, К. и др. (2015). Рентгеновские и синхротронные исследования гетерогенных систем на основе многостенных углеродных нанотрубок. *ФТТ*, 57(1), 185–191.
117. Кетов, В., Демченко, Е., Внуков, А. (2010). Исследование влияния углеродных нанотрубок на структуру и свойства спеченных композитов с металлической матрицей. *Сборник научных трудов «Вестник НТУ «ХПИ»*, 24–28.
118. Богачов, Д., Стовпченко, Г., Шеллер П. та ін. (2009). Дослідження можливості одержання композитів із залізною матрицею і вуглецевими нанотрубками. *Металознавство та термічна обробка металів*, 3, 61 – 66.
119. Габович, М. (1972). *Физика и техника плазменных источников ионов*. Москва: Атомиздат.
120. Толлок, В. (2003). «Булат» – дитя «Термояда» (страницы истории). *Физическая инженерия поверхности*, 1(3–4), 361–382.
121. Аксёнов, И., Андреев, А., Белоус, В., Стрельницкий, В., Хороших, В. (2012). *Вакуумная дуга: источники плазмы, осаждение покрытий, поверхностное модифицирование*. Киев: НПП «Издательство “Наукова думка” НАН Украины».
122. Kulu, P., Tümanok, A., Mikli, V., Käerdi, H., Kohutek, I. et al. (1998). Possibilities of evaluation of powder particle granulometry and morphology by image analysis. *Proc. Estonian Acad. Sci. Eng.*, 4, 3–17.
123. Monthieux, M. (2002). Filling single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, 40, 1809–1823.
124. Saito, Y. (1995). Nanoparticles and filled nanocapsules. *Carbon*, 33(7), 979–988.
125. Kanzow, H., Ding, A. (1999). Formation mechanism of single-wall carbon nanotubes on liquid metal particles. *Phys. Rev. B*, 60, 11180–11186.
126. Gamaly, E., Ebbesen, T. (1995). Mechanism of carbon nanotube formation in the arc discharge. *Phys. Rev. B*, 3(52), 2083–2089.

127. Harris, P. (2007). Solid state growth mechanisms for carbon nanotubes. *Carbon*, 45, 229–239.
128. Gorbunov, A., Jost, O., Pompe, W., Graff, A. (2002). Role of the catalyst particle size in the synthesis of single-wall carbon nanotubes. *Appl. Surf. Science*, 197–198, 563–567.
129. Iijima, S., Ichihashi, T., Ando, Y. (1992). Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth. *Nature*, 356, 776–778.
130. Yudasaka, M., Kasuya, Y. (2002). Causes of different catalytic activities of metals in formation of single-wall carbon nanotubes. *Appl. Phys. A*, 74, 277–385.
131. Tarasov, B., Muradyan, V., Shul'ga, Y. et al. (2003). Synthesis of carbon nanostructures by arc evaporation of graphite rods with Co–Ni and YNi₂ catalysts. *Carbon*, 41, 1357–1364.
132. Williams, K., Tachibana, M., Allen, J. et al. (1999). Single-wall carbon nanotubes from coal. *Chem. Phys. Lett.*, 310, 31–37.
133. Lange, H., Bystrzejewski, M., Huczko, A. (2006). Influence of carbon structure on carbon nanotube formation and carbon arc plasma. *Diam. and Relat. Mater.*, 15, 1113–1116.
134. Hutchison, J., Kiselev, N., Krinichnaya, E. et al. (2001). Double-walled carbon nanotubes fabricated by a hydrogen arc discharge method. *Carbon*, 39, 761–770.
135. Poretzky, A., Schittenhelm, H., Fan, X. et al. (2002). Investigations of single-wall carbon nanotube growth by time-restricted laser vaporization. *Phys. Rev. B*, 65, 245425.1–245425.9.
136. Gavillet, J., Loiseau, A., Ducastelle, F. et al. (2002). Microscopic mechanisms for the catalyst assisted growth of single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, 40, 1649–1663.
137. Poretzky, A., Geohegan, D., Fan, X. et al. (2000). In situ imaging and spectroscopy of single-wall carbon nanotube synthesis by laser vaporization. *Appl. Phys. Lett.*, 76(2), 182–184.

138. Wagner, R., Ellis, W. (1964). Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Appl. Phys. Lett.*, 4(5), 89–90.
139. Jiang, K., Feng, C., Liu, K., Fan, S. (2007). Vapor-Liquid-Solid Model for Chemical Vapor Deposition Growth of Carbon Nanotubes. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 7(4–5), 1494–1504.
140. Loiseau, A., Gavillet, J., Ducastelle, F. et al. (2003). Nucleation and growth of SWNT: TEM studies of the role of the catalyst. *Physique*, 4, 975–991.
141. Fan, X., Buczko, R., Puzos, A. et al. (2003). Nucleation of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 90(14), 145501.1–145501.4.
142. Seraphin, S., Zhou, D. (1994). Single-walled carbon nanotubes produced at high yield by mixed catalysts. *Appl. Phys. Lett.*, 64(16), 2087–2089.
143. Henry, J., Scott, J., Majetich, S. (1995). Morphology, structure, and growth of nanoparticles produced in a carbon arc. *Phys. Rev. B*, 52(17), 12564–12571.
144. Colomer, J., Henrard, L., Lambin, P. et al. (2002). Electron diffraction and microscopy of single-wall carbon nanotube bundles produced by different methods. *Eur. Phys. J. B*, 27, 111–118.
145. Krestinin, A., Moravskii, A., Tesner, P. (1998). A Kinetic Model of Formation of Fullerenes C₆₀ and C₇₀ in Condensation of Carbon Vapor. *Chem. Phys. Reports*, 17(9), 1687–1707.
146. Тарасов, Б., Мурадян В., Шульга, Ю. и др. (2002). Исследование продуктов электродугового испарения металл-графитовых электродов. *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*, 6, 4–11.
147. Hofmann, S., Csanyi, G., Ferrari, A. et al. (2005). Surface diffusion: the low activation energy path for nanotube growth. *Phys. Rev. Lett.*, 95, 036101.1–036101.4.
148. Huczko, A., Lange, H., Bystrzejewski, M. et al. (2003). Structural and electronic properties of molecular nanostructures. *XVI International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials. AIP Conference Proceedings*, 685, 73–76.

149. Monthioux, M., Pacheco, M., Allouche, H. et al. (2002). New Data on the Formation of SWNTs by the Electrical Arc Method. *American Institute of Physics, AIP Conference Proceedings*, 633, 182–186.
150. Abrahamson, J. (1974). Graphite sublimation temperatures, carbon arcs and crystallite erosion. *Carbon*, 12, 111–141.
151. Wiles, P., Abrahamson, J. (1978). Carbon fibre layers on arc electrodes. I: Their properties and cool-down behaviour. *Carbon*, 16, 341–349.
152. Алексеев, Н., Дюжев, Г. (2001). Дуговой разряд с испаряющимся анодом (Почему род буферного газа влияет на процесс образования фуллеренов?). *Журнал технической физики*, 10(71), 41–49.
153. Цытович, В. (1997). Плазменно-пылевые кристаллы, капли и облака. *Успехи физ. наук*, 167(1), 57–99.
154. Thomas, H., Morfill, G., Demmel, V., et al. (1994). Plasma crystal: Coulomb crystallization in a dusty plasma. *Phys. Rev. Lett.*, 73, 652–655.
155. Compton, K., Lamar, E. (1933). A test of the classical “Momentum Transfer” Theory as Accommodation Coefficients of Ions at Cathode. *Physical Review*, 44, 338–344.
156. Бакшт, Ф., Дюжев, Г., Митрофанов, Н., Школьник, С. (1997). Экспериментальное исследование анодной области свободно горящей дуги атмосферного давления в инертных газах II. Режимы средних токов – множественная анодная контракция. *ЖТФ*, 67(1), 41–45.
157. Lee, S., Baik, H., Yoo, J. et al. (2002). Large scale synthesis of carbon nanotubes by plasma rotating arc discharge technique. *Diam. and Relat. Mater.*, 11, 914–917.
158. Yusoff, H., Shastry, R., Querrioux, T., et al. (2006). Nanotube deposition in a continuous arc reactor for varying arc gap and substrate temperature. *Curr. Appl. Phys.*, 6, 422–426.

159. Zhao, X., Kadoya, T., Ikeda, T. et al. (2007). Development of Fe-doped carbon electrode for mass-producing high-yield single-wall carbon nanotubes. *Diam. and Relet. Mater.*, 16, 1101–1105.

160. Huczko, A., Lange, H., Sogabe, T. (2000). Influence of Fe and Co/Ni on carbon arc plasma and formation of fullerenes and nanotubes. *J. Phys. Chem. A*, 104(46), 10708–10712.

161. Li, Z., Wei, L., Zhang, Y. (2008). Effect of heat-pretreatment of the graphite rod on the quality of SWCNTs by arc discharge. *Applied Surface Science*, 254(16), 5247–5251.

162. Свавильный, Н., Панарин, В., Хоминич, А. (2010). О вероятном сценарии возникновения и роста одностенных углеродных нанотрубок в плазме дугового разряда. *Нанотехника*, 1(21), 45-55.

163. Laplaze, D., Alvarez, L., Guillard, T. et al. (2002). Carbon nanotubes: dynamics of synthesis processes. *Carbon*, 40, 1621–1634.

164. Ramakrishnan, S., Stokes, A., Lowke, J. (1978). An approximate model for high-current free-burning arcs. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 11, 2267–2280.

165. Нерушев, О., Сухинин, Г. (1997). Кинетика образования фуллеренов при электродуговом испарении графита. *Журнал технической физики*, 67(2), 41–49.

166. Абрамович, Г. (1960). *Теория турбулентных струй*. Москва: Физметиз.

167. Алексеев, Н., Дюжев, Г. (2005). Расчет газоплазменной струи, формируемой дугой в дуговом методе производства фуллеренов. *Журнал технической физики*, 75(11), 32–39.

168. Liehr M., Lefakis H., LeGoues F.K., Rubloff G.W. Influence of thin SiO₂ interlayers on chemical reaction and microstructure at the Ni/Si (111) interface // *Physical Review B*. – 1986. – V. 33. – No. 8. – P. 5517–5525.

169. Лякишев, Н. (1996). *Диаграммы состояния двойных металлических систем*. Москва: «Машиностроение».

170. Гиршович, Н. (1966). *Кристаллизация и свойства чугуна в отливках*. Л.: «Машиностроение».

171. Панарин, В., Свавильный, Н., **Фаустова (Хоминич), А.** (2007). Механизмы формирования наноразмерных углеродных структур из плазмы при электродуговом распылении графита. *Тези II міжнародної конференції «Нанорозмірні системи. Будова–властивості–технології»*. НАНСИС. Київ, ІМФ НАНУ, с. 560.

172. Gavillet, J., Loiseau, A., Journet, C., Willaime, F. et al. (2001). Root-growth mechanism for single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 87(27), 275504.1–275504.4.

173. Poretzky, A., Geohegan, D., Schittenhelm, H. et al. (2002). Time-resolved diagnostics of single wall carbon nanotube synthesis by laser vaporization. *Appl. Surf. Sci.*, 197–198, 552–562.

174. Алексеев, Н., Осипов, Ю., Семенов, К. и др. (2006). Углеродные наноструктуры в промышленном электролитическом производстве щелочных металлов. *ЖТФ*, 6 (2), 132–134.

175. Ostrogorsky, A., Marin, C. (2006). Heat transfer during production of carbon nanotubes by the electric-arc process. *Heat Mass Transfer*, 42, 470–477.

176. Gavillet, J., Loiseau, A., Stephan, O. et al. (2000). Investigation of the role of Yttrium in the production of SWNT by arc discharge. *Electronic Properties of Novel Materials – Molecular Nanostructures: XIV International Winterschool /Euroconference. AIP Conf. Proc.*, 544, 222–225.

177. Jiang, A., Awasti, N., Kolmogorov, A., Setyawan, W. (2007). Theoretical study of the thermal behaviour of free and alumina-supported Fe-C nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 75(20), 205426.1–205426.13.

178. Панарин, В., Свавильный, Н., **Фаустова (Хоминич), А.** (2009). Механизмы формирования фуллереноподобных структур из плазмы при электродуговом распылении графита. *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології*, т.7, вип. 2, с. 331–343.

179. Свавильный, М., Панарин, В., **Хоминич, А.** (2013). Механизм образования углеродных нанотрубок. *II Міжнародна науково-практична конференція “Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології і фотовольтаїка”, ПМІТФ-2013*, м. Кременчуг, Україна, 115-116.
180. Панарин, В., Свавильный, Н., **Хоминич, А.**, Иващенко, Е. (2013). Получение наноструктурного углерода на установках ионно-плазменного напыления с дуговым распылением катода. *IV Международная научная конференция Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии. НАНСИС-2013*, ИМФ НАНУ, Киев, 346.
181. Panarin, V., Svavilny, M., Sidorenko, S., **Hominych, A.** (2013). Development of technology for obtaining carbon nanotubes by devices using the PVD method. *International conference “Nanosensory Systems and Nanomaterials”*, Tbilisi (Georgia), p.49.
182. Панарін, В., Свавільний, М., **Хомінич, А.**, Білий, М. (2010). Вакуумна технологія вирощування вуглецевих наноструктур на промисловій установці типу «Булат». *Металознавство та обробка металів*, 2, 27-31.
183. Панарін, В., Свавільний, М., **Хомінич, А.** (2008). Система контролю температури підкладки під час осадження відсепарованих вуглецевих плазмових потоків. *Проблеми тертя та зношування*, 50, 190–193.
184. Панарин, В., Свавильный, Н., **Хоминич, А.** (2011). Модернизация вакуумной установки ННВ-6,6 для расширения возможностей формирования УНТ. *3 Международная конференция HighMatTech.*, г. Киев, организатор: ИПМ НАНУ, место проведения: НГУУ «КПИ», 78.
185. Зейналов, Э., Ибрагимов, Х., Сеидов, Н. (2011). Синтез углеродных наноструктур: обзор публикаций. *Нефтегазовые технологии*, 10, 64–70.
186. Раков, Э. (2007). Получение тонких углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом на носителе. *Успехи химии*, 76, 3–26.

187. Кармазин, В., Кармазин, В. (2005). *Магнитные, электрические и специальные методы обогащения полезных ископаемых*. Москва: Издательство Московского государственного горного университета.

188. Панарін, В., Свавільний, М., Хомінич, А. (2012). Пристрій для вакуумного синтезу вуглецевих наноструктур. *Патент України на винахід №98909*, Бюл. № 12.

189. Рутковський, В., Антонюк В., Волкогон В. і ін. (2003). Спосіб нанесення зносостійких несучільних покриттів. *Патент України на винахід №68303*.

190. Серета, И., Целуйко, А. (2015). *Зондовые методы диагностики плазмы. Учебное пособие*. Харьков: ХНУ имени В.Н. Каразина.

191. Александров, А., Богданкевич, Л., Рухадзе, А. (1978). *Основы электродинамики плазмы*. Москва: Высшая школа.

192. Panarin, V., Svavilny, N., **Khominich, A.** (2017). The behavior dynamics of a droplet phase in vacuum arc discharge plasma in chemically active gas nitrogen. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 6, iss. 3, pp. 284-288.

193. Панарин, В., Свавільний, Н., Хомінич, А. (2015). Динамика поведения капельной фазы в плазменных потоках вакуумно-дугового разряда с добавлением химически активного газа. *Збірник праць IV-ї міжнародної конференції «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану»*, м. Київ, с.142-144.

194. Свавільний, М., Панарін, В., Хомінич, А. (2013). Спосіб отримання композиційного покриття з наноструктурним вуглецевим зміцнювачем. *Патент України на винахід №103869*, Бюл. №22.

195. Панарін, В., Свавільний, М., Хомінич, А., Корбут, Є. (2013). Триботехнічні властивості композиційних метал-нановуглецевих покриттів, отриманих з використанням магнетронного розпилення матеріалів. *Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні проблеми машинознавства»*, Київ, НАУ, с.4.

196. Takikawa, H., Tanoue, H. (2007). Review of Cathodic Arc Deposition for Preparing Droplet-Free Thin Films. *IEEE Transactions on plasma science*, 35(4), 992–999.

197. Панарін, В., Свавільний, М., Хомінич, А., Писаренко, В., Чорний, В., Дем'янов, В. (2010). Кількісний аналіз розподілу каталітичних центрів вирощування вуглецевих нанотрубок методом CVD. *Міжнародна науково-технічна конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах-3»*, м. Київ. НТУУ «КПІ», с. 115-119.

198. Панарін, В., Свавільний, М., Хомінич, А., Іващенко, Є. (2013). Кількісна обробка зображень нікелевих каталітичних центрів для вирощування вуглецевих нанотрубок. *4я міжнародная конференція «HighMatTech-2013»*, г.Київ, НТУУ «КПІ», с.36.

199. Pretorius, R., Harris, J., Nicolet, M. (1978). Reaction of thin metal films with SiO₂ substrates. *Solid-State Electron.*, 21, 667–675.

200. Богач, Н., Литвиненко, В., Марончук, И. (1998). Экстремальный характер изменения обратного тока кремниевых p⁺-n структур в процессе формирования омических никелевых контактов. *Письма в ЖТФ*, 24(12), 1–5.

201. Балашев, В., Коробцов, В., Писаренко, Т., Чусовитин, Е. (2009). Влияние дефектов тонкого слоя оксида кремния на процессы силицидообразования в системе Fe/SiO₂/Si(001). *Физика твёрдого тела*, 51(3), 565–571.

202. Chemelli, C., D'Angelo, D., Girardi, G., Pizzini, S. (1993). Effects of the presence of native silicon oxide at the Fe/Si interface on the formation of silicides studied by Auger spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.*, 68(2), 173–177.

203. Esconjauregui, S., Whelan, C.M., Maex, K. (2007). Carbon nanotube catalysis by metal silicide: resolving inhibition versus growth. *Nanotechnology*, 18(1), 015602.1 – 015602.11.

204. Maeda, F., Laffose, E., Watanabe, Y., Suzuki, S., Homma, Y. et al. (2004). Surface and interface reactions of catalysts for carbon nanotube growth on Si substrates studied by soft X-ray photoelectron spectroscopy. *Physica E*, 24, 19–25.

205. Simmons, J., Nichols, B., Marcus, M., Castellini, O., Hamers, R. et al. (2006). Critical Oxide Thickness for Efficient Single-Walled Carbon Nanotube Growth on Silicon Using Thin SiO₂ Diffusion Barriers. *Small*, 2(7), 902.1–902.17 .

206. Dallaporta, H., Liehr, M., Lewis, J. (1990). Silicon dioxide defects induced by metal impurities. *Phys. Rev. B*, 41, 5075–5083.

207. Бухараев, А., Куковицкий, Е., Овчинников, Д., Саинов, Н., Нургазизов Н. (1997). Сканирующая силовая микроскопия каталитических частиц никеля, полученных из углеродных нанотрубок. *ФТТ*, 39(11), 2065–2071.

208. Gerber, I., Oubenali, M., Vacsa, R., Durand, J., Gonçalves, A. (2011). Theoretical and Experimental Studies on the Carbon-Nanotube Surface Oxidation by Nitric Acid: Interplay between Functionalization and Vacancy Enlargement. *Chem. Eur. J.*, 17, 11467–11477.

209. Панарин, В., Свавильный, Н., **Хоминич, А.** (2010). Особенности выращивания углеродных наноструктур на подложках из кремния. *II Международная научная конференция «Наноструктурные материалы-2010: Беларусь-Россия-Украина. НАНО-2010»*, г. Киев, с.524.

210. Rao, A., Richter, E., Bando, S., Smalley, R., Dresselhaus, G. et al. (1997). Diameter-selective raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes. *Science*, 275(5297), 187–191.

211. Kastner, J., Pichler, T., Kuzmany, H. et al. (1994). Resonance Raman and infrared-spectroscopy of carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 221(1–2), 53–58.

212. Панарин, В., Свавильный, М., **Хоминич, А.**, Сидоренко, С., Иващенко, Е. (2013). Структура пленочных каталитических центров никеля для формирования углеродных нанотрубок. *Материалы международной конференции «Сварка и родственные технологии – настоящее и будущее»*, Киев, 57 с.

213. Панарин, В., Свавильный, Н., Хоминич, А. (2012). Выращивание углеродных нанотрубок на изоляционных и токопроводящих полках в установке ионно-плазменного напыления. *Международная научная конференция: «Функциональная база нанoeлектроники»*, Кацевели, Харьковский национальный университет радиоэлектроники (ХНУРЭ), с. 74.

214. Terrado, E., Tacchini, I., Benito, A., Maser, W., Martinez, M. (2009). Optimizing catalyst nanoparticle distribution to produce densely-packed carbon nanotube growth. *Carbon*, 47, 1989–2001.

215. Harris, P. (2007). Solid state growth mechanisms for carbon nanotubes. *Carbon*, 45, 229–239.

216. Панарін, В., Свавільний, М., Хомінич, А., Школа, А. (2018). Спосіб одержання вуглецевих нанотрубок на титановій підкладці. *Патент України на винахід №115944*, Бюл. №1.

217. Цвиккер, У. (1979). *Титан и его сплавы*. Москва: «Металлургия».

218. Школа, А. (2008) Роль поверхневого шару в наводненні компактного титану: (почат. етап). *Металлофізика и новейшие технологии*, 30(12), 1667–1676.

219. Кобзенко, Г., Школа А., Прядко Т. (2002). Термоактиваційний відпал в низькому вакуумі при насиченні воднем полікристалічного титану. *Металлофізика и новейшие технологии*, 24(12), 1679–1687.

220. Панарин, В., Свавильный, Н., Хоминич, А., Сидоренко, С. (2013). О возможности управления свойствами углеродных нанотрубок, полученных на установке ионно-плазменного напыления. *VI Международная научная конференция «Функциональная база нанoeлектроники» (ФБН)*, г. Алушта, с.52-56.

221. Meuyarpan, M., Delzeit, L., Hash, D. (2003). Carbon nanotubes growth by PECVD: a review. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 12, 205-216.

222. Панарин, В., Свавильный, Н., Хоминич, А. (2009). Выращивание углеродных нанотрубок с добавлением плазменной компоненты веществ. *Міжнародна науково-технічна конференція, присвячена 65-й річниці заснування*

Інженерно-фізичного факультету НТУУ КПІ», "Матеріали для роботи в екстремальних умовах -2", Київ, с.22-25.

223. Кузнецов, Ф. (2013). *Фундаментальные основы процессов химического осаждения пленок и структур для нанoeлектроники*. Новосибирск: Издательство СО РАН.

224. Kim, J., Lee, K., Burk, D., Overzet, L., Lee, G. (2010). The effects of pre-annealing in either H₂ or He on the formation of Fe nanoparticles for growing spin-scapable carbon nanotubes forests. *Carbon*, 48, 4301–4308.

225. Лукин, Е., Ануфриева, Е., Попова, Н., Морозов, Б., Преображенский В. и др. (2010). Анализ микроструктуры, качества поверхности и свойств подложек из оксида алюминия. *Стекло и керамика*, 9, 9–14.

226. Матренин, С. (2009). *Исследование свойств оксидной керамики на основе Al₂O₃ и ZrO₂. Методические указания по выполнению лабораторных работ по курсу «Неметаллические материалы». Материаловедение и технологии новых материалов*. Томск: Изд. ТПУ.

227. Лякишев Н. (1997). *Диаграммы состояния двойных металлических систем*. Москва: Машиностроение.

228. Ning, G., Wei F., Wen, Q., Luo, G., Wang, Y., Jin, Y. (2006). Improvement of Fe/MgO Catalysts by Calcination for the Growth of Single- and Double-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, 110, 1201–1205.

229. Ning, G., Liu, Y., Wei, F., Wen, Q., Luo, G. (2007). Porous and Lamella-like Fe/MgO Catalysts Prepared under Hydrothermal Conditions for High-Yield Synthesis of Double-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. C*, 111, 1969–1975.

230. Панарін, В., Свавільний, М., Хомінич, А., Кіндрачук, М., Корнієнко, А. (2017). Створення дифузійного бар'єру на міжфазній поверхні композиційних покриттів, зміцнених вуглецевими нанотрубками. *Журнал нано- та електронної фізики*, 9(6), 06023-27.

231. Panarin, V., Svailny, N., **Khominich, A.** (2017). Nanocomposite coatings with CNTs strengthening component. *V International research and practice conference*

"Nanotechnology and nanomaterials" NANO-2017, Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Chernivtsi, Ukraine, 69.

232. **Хоминич, А.** (2016). Синтез углеродных наноструктур для формирования композитных покрытий. *Конференція, присвячена 70-річчю від дня заснування Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова Національної академії наук України, «Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем»*, м. Київ, Україна, 110.

233. Панарін, В., Свавільний, М., **Хоминич, А.** (2011). Потенційні можливості зміцнення ріжучого інструменту композиційними покриттями з вуглецевими нанотрубками. *Проблеми тертя та зношування*, вип.5, с. 5–16.

234. Алексеев, А., Предтеченский, М. (2014). Алюминиевая фольга, упрочнённая углеродными нанотрубками. *Вестник НГУ. Серия: Физика*, 9(2), 167–172.

235. Walters, D., Casavant, M., Qin, X., Huffman, C. et al. (2001). In-plane-aligned membranes of carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 338, 14–20.

ДОДАТОК А
АКТ ЗАСТОСУВАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ
ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ ХОМІНИЧ А.І.
В ЛАБОРАТОРІЇ ТЕХНОЛОГІЇ СПЛАВІВ ІНСТИТУТУ
МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г.В. КУРДІУМОВА НАН УКРАЇНИ

«Затверджую»

Заступник директора з наукової
роботи Інституту металофізикиім. Г.В. Курдюмова НАН
України д.ф.-м.н., професор

В.А. Татаренко

Ім. Г.В. КУРДЮМОВА

Ідентифікаційний код

«5433»

Листопада

2018 р.

АКТ

застосування результатів кандидатської дисертації А.І Хомінич
«Плазмохімічний синтез та будова шарів вуглецевих нанотрубок,
призначених для створення композиційних покриттів»

У результаті виконаних в дисертаційній роботі досліджень в рамках виконання теми РК №0113U002667 було виготовлено додатково до установки ННВ 6,6 електростатичний аналізатор регулювання плазмової компоненти в зоні синтезу вуглецевих нанотрубок (ВНТ), захищений патентом України на винахід №98909 (2012р. Бюл. № 12). За допомогою аналізатора на підкладках з окису кремнію, полірованого корунду, нітриду алюмінію було вирощено ВНТ керованої структури та морфології зі швидкостями синтезу, які перевищують типові технологічні режими в три-сім разів, для різних типів ВНТ. В рамках програми створення композитних покриттів, зміцнених ВНТ, на підкладках з окису кремнію та нітриду титану було вирощено ВНТ із керованою орієнтацією по відношенню до площини підкладки, на які осаджено бар'єрний шар міді способом, захищеним Патентом України на винахід №103869 (2013 р., Бюл. №22). Це стало основою нової технології формування покриттів на ізоляційних підкладках. В рамках проведених досліджень також розроблена та впроваджена, вперше в світовій практиці, технологія отримання ВНТ безпосередньо на підкладках з титанових промислових сплавів в єдиному технологічному циклі, без розгерметизації вакуумної камери, що дозволяє формувати на поверхні титану покриття із заданими електричними та фізико-механічними характеристиками. Ця технологія захищена патентом України на винахід №115944 (2018 р., Бюл. №1). Розроблений спосіб синтезу ВНТ безпосередньо на поверхні промислових титанових сплавів дозволяє в подальших роботах формувати на деталях композитні покриття із заданими триботехнічними, фізико-механічними, хімічними та іншими властивостями.

Зав.лаб. технології сплавів,
д. т. н.

В.С. Панарін

с.н.с., к.ф.-м. н.

М.С. Свавільний

ДОДАТОК Б
АКТ ПРО ВИКОРИСТАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ
ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ
В УЧБОВОМУ ПРОЦЕСІ
НАЦІОНАЛЬНОГО АВІАЦІЙНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

ПОГОДЖЕНО

Проректор з навчальної та
виховної роботи

Т.Іванова

“ 28 ” 02 2018 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової
роботи

В. Харченко

“ 28 ” 02 2018 р.



АКТ

використання в учбовому процесі результатів
кандидатської дисертації А.І. Хомінич
«Плазмохімічний синтез та будова шарів вуглецевих нанотрубок,
призначених для створення композиційних покриттів»

Робота виконана в Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України під керівництвом д.т.н. В.Є. Панаріна.

Отримані здобувачем науково-практичні результати використовуються у процесі підготовки фахівців у галузі знань 13 «Механічна інженерія» спеціальності 131 «Прикладна механіка» спеціалізації «Тертя та зношування в машинах» на кафедрі машинознавства Національного авіаційного університету при виконанні лабораторних робіт з курсу «Теорія будови рідкого, аморфного та кристалічного стану речовини».

Студентів знайомлять з методами підготовки підкладок, призначених для синтезу вуглецевих наноструктур (ВНТ), способами формування каталітичних центрів (КЦ) для росту вуглецевих нанотрубок на різних підкладках, композиційних покриттів з ВНТ. У процесі виконання лабораторних робіт студенти вимірюють геометричні параметри ВНТ та КЦ на фотографіях, отриманих в електронному растровому мікроскопі, визначають щільність розташування ВНТ, параметри їх структури, визначають триботехнічні властивості отриманих покриттів.

Публікації Хомінич А.І. рекомендовано студентам в якості додаткового матеріалу для самостійного опрацювання.

Акт обговорений і схвалений на засіданні кафедри машинознавства Навчально-наукового Аерокосмічного інституту (протокол №3 від 26 лютого 2018 р.).

Завідувач кафедри
машинознавства ННАКІ,
д.т.н., професор

М.В. Кіндрачук

Секретар кафедри, к.т.н.,
доцент

О.В. Башта

ДОДАТОК В
АКТ ЗАСТОСУВАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ
ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ ХОМІНИЧ А.І.
В ЛАБОРАТОРІЯХ КАФЕДРИ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА
І НОВІТНІХ ТЕХНОЛОГІЙ
ПРИКАРПАТСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТУ
ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТЕФАНІКА

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор з наукової роботи

ДВНЗ «Прикарпатський національний
університет імені Василя Стефаника»

А.В.Загороднюк

2018р.



АКТ

**застосування результатів досліджень кандидатської дисертації
Хомінич А.І. «Плазмохімічний синтез та будова шарів вуглецевих
нанотрубок, призначених для створення композиційних покриттів»**

В Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України були проведені наукові дослідження в рамках бюджетної теми РК № 0113U002667. В процесі їх виконання була розроблена лабораторна технологія вирощування вуглецевих наноструктур на поверхні конструкційних металів, зокрема, на основі титану. В рамках цієї роботи було підготовлено серію зразків підкладок з титанових сплавів марки ВТ1-0 та ВТ6 з вуглецевими нанотрубками в якості електродів електрохімічних конденсаторів.

В лабораторіях кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» проведено дослідне випробування зразків, що мали на поверхні підкладок різну морфологію вуглецевих покриттів. Оцінено здатність до накопичення електричного заряду та виміряно його величину для різних структурних станів зразків з ВНТ. Було встановлено, що ємність зразків складала 45-50 Ф/г, що вище на 12-15% за середні показники для електродів виготовлених на основі карбонізованих вуглецевих матеріалів.

Визначено кількісний склад хімічних елементів на підкладках та наявність хімічних зв'язків наночасток заліза, як безпосередньо в самих каталітичних частинках заліза, так і на поверхні підкладок між наночастинками каталізатора.

У ході проведення випробувань було встановлено детальний елементний склад нанесеного вуглецевого покриття разом з підкладкою. Планується провести випробування отриманих модельних зразків на здатність бути використаними в якості електродів електрохімічних конденсаторів.

К. ф.-м. н., провідний фахівець кафедри
матеріалознавства і новітніх технологій

П.І. Колковський

Д. ф.-м. н., професор, професор кафедри
матеріалознавства і новітніх технологій

В.О. Коцюбинський



ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у вітчизняних фахових наукових виданнях:

28. Панарін, В., Свавільний, М., Хомінич, А. (2008). Система контролю температури підкладки під час осадження відсепарованих вуглецевих плазмових потоків. *Проблеми тертя та зношування*, вип. 50, с.190–193.

Особистий внесок здобувача: виготовлення високотемпературних термопар, збирання схеми вимірювання температури столика при CVD-синтезі в вакуумі.

29. Панарин, В., Свавильный, Н., Фаустова (Хоминич), А. (2009). Механизмы формирования фуллереноподобных структур из плазмы при электродуговом распылении графита. *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, т.7, вып. 2, с. 331–343.

Особистий внесок здобувача: пошук, аналіз, опрацювання літературних джерел, запропоновано добавляння плазмової компоненти.

30. Панарін, В., Свавільний, М., Хомінич, А., Білий, М. (2010). Вакуумна технологія вирощування вуглецевих наноструктур на промисловій установці типу «Булат». *Металознавство та обробка металів*, №2, с.27-31.

Особистий внесок здобувача: безпосередня участь у розрахунку та виготовленні магнітного сепаратора та резистивного нагрівача, вимірювання температури підкладок.

31. Панарін, В., Свавільний, М., Хомінич, А. (2011). Потенційні можливості зміцнення ріжучого інструменту композиційними покриттями з вуглецевими нанотрубками. *Проблеми тертя та зношування*, вип.5, с. 5–16.

Особистий внесок здобувача: пошук та аналіз літературних джерел, запропоновано типи зразків підкладок для модельних експериментів.

32. Панарін, В., Свавільний, М., Хомінич, А., Кіндрачук, М., Корнієнко, А. (2017). Створення дифузійного бар'єру на міжфазній поверхні композиційних покриттів, зміцнених вуглецевими нанотрубками. *Журнал нано- та електронної фізики*, Т.9, №6, с.06023-27. **(Журнал входить у міжнародну наукометричну базу Scopus)**

Особистий внесок здобувача: безпосередня участь в експериментах по синтезу вуглецевих нанотрубок та нанесенню на них бар'єрного шару міді.

Публікації в іноземних фахових виданнях:

33. Panarin, V., Svavilny, N., **Khominich, A.** (2017). The behavior dynamics of a droplet phase in vacuum arc discharge plasma in chemically active gas nitrogen. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 6, iss. 3, pp. 284-288. *Impact Factor 2.359.* **(Журнал входить у міжнародну наукометричну базу Scopus)**

Особистий внесок здобувача: безпосередня участь в експериментах з нанесення на підкладки нітриду титану, вимірювання температури підкладок, аналіз та обговорення із співавторами отриманих результатів. Запропоновано діапазон змін тиску азоту в окремих експериментах.

34. Свавильный, Н., Панарин, В., **Хоминич, А.** (2010). О вероятном сценарии возникновения и роста одностенных углеродных нанотрубок в плазме дугового разряда. *Нанотехника*, №1(21), с.45-55.

Особистий внесок здобувача: пошук, аналіз та опрацювання літературних джерел, запропонована модель локального охолодження ансамблів турбулентними потоками газу.

Статті у збірниках наукових праць, матеріалів та тез конференцій:

35. Панарин, В., Свавильный, Н., **Фаустова (Хоминич), А.** (2007). Механизмы формирования наноразмерных углеродных структур из плазмы при электродуговом распылении графита. *Тези II міжнародної конференції «Нанорозмірні системи. Будова–властивості–технології».* НАНСИС. Київ, ІМФ НАНУ, с. 560. *Особистий внесок здобувача:* аналіз взаємодії випаровуваних з графітового аноду наночасток з плазмовим середовищем. **(Форма участі очна).**

36. Панарин, В., Свавильный, Н., **Хоминич, А.** (2009). Выращивание углеродных нанотрубок с добавлением плазменной компоненты веществ. *Міжнародна науково-технічна конференція, присвячена 65-й річниці заснування Інженерно-фізичного факультету НТУУ КПІ», "Матеріали для роботи в екстремальних умовах -2",* Київ, с.22-25.

Особистий внесок здобувача: аналіз впливу плазмової компоненти на процеси зародження вуглецевих нанотрубок, а також на морфологію та властивості вирощуваних структур (Форма участі очна).

37. Панарин, В., Свавильный, Н., **Хоминич, А.** (2010). Особенности выращивания углеродных наноструктур на подложках из кремния. *II Международная научная конференция «Наноструктурные материалы-2010: Беларусь-Россия-Украина. НАНО-2010»,* г. Киев, с.524. **(Форма участі очна)**

Особистий внесок здобувача: виготовлення дослідних зразків, аналіз впливу хімічного складу поверхні підкладок на процеси формування каталітичних наночасток.

38. Панарин, В., Свавильный, М., **Хоминич, А.**, Писаренко, В., Чорний, В., Дем'янов, В. (2010). Кількісний аналіз розподілу каталітичних центрів вирощування вуглецевих нанотрубок методом CVD. *Міжнародна науково-технічна конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах-3»,* м. Київ. НТУУ «КПІ», с. 115-119. **(Форма участі очна)**

Особистий внесок здобувача: побудова профілограм розподілу каталітичних центрів росту ВНТ за допомогою спеціалізованої комп'ютерної програми Image-Pro, встановлення залежності розмірів каталітичних центрів від параметрів нанесення та відпалу плівки метала-каталізатора.

39. Панарин, В., Свавильный, Н., **Хоминич, А.** (2011). Модернизация вакуумной установки ННВ-6,6 для расширения возможностей формирования УНТ. *3 Международная конференция HighMatTech.,* г. Киев, организатор: ИПМ НАНУ, место проведения: НТУУ «КПИ». **(Форма участі очна)**

Особистий внесок здобувача: розрахунок та виготовлення магнітного

- сепаратора та резистивного нагрівача, вимірювання температури підкладок.
40. Панарин, В., Свавильный, Н., **Хоминич, А.** (2012). Выращивание углеродных нанотрубок на изоляционных и токопроводящих подложках в установке ионно-плазменного напыления. *Международная научная конференция: «Функциональная база нанoeлектроники»*, Кацевели, Харьковский национальный университет радиоэлектроники (ХНУРЕ), с. 74. **(Форма участі заочна)**
Особистий внесок здобувача: нанесення різної кількості металу-катализатору (Fe, Ni) на підкладки з різних матеріалів, експериментальне визначення оптимальних для росту ВНТ товщин плівки катализатору.
41. Свавильный, М., Панарин, В., **Хоминич, А.** (2013). Механизм образования углеродных нанотрубок. *II Міжнародна науково-практична конференція “Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології і фотовольтаїка”, ПМІТФ-2013*, м. Кременчук, Україна, с. 115-116. **(Форма участі очна)**
Особистий внесок здобувача: проаналізовано сучасні уявлення щодо механізму формування вуглецевих наноструктур, запропоновано механізм впливу турбулентних потоків на утворення ВНТ в плазмі дугового розряду високого тиску.
42. Панарин, В., Свавильный, М., **Хоминич, А.**, Иващенко, Е. (2013). Кількісна обробка зображень нікелевих каталітичних центрів для вирощування вуглецевих нанотрубок. *4я международная конференция «HighMatTech-2013»*, г.Киев, НТУУ «КПИ», с.36. **(Форма участі очна)**
Особистий внесок здобувача: визначення параметрів високотемпературного відпалу тонких плівок металу-катализатору (Fe, Ni), напиленних на підкладки різного складу.
43. Panarin, V., Svavilny, M., Sidorenko, S., **Hominych, A.** (2013). Development of technology for obtaining carbon nanotubes by devices using the PVD method. *International conference “Nanosensory Systems and Nanomaterials”*, Tbilisi (Georgia), p.49. **(Форма участі заочна)**
Особистий внесок здобувача: визначення температури електронної компоненти плазми, побудова зондової характеристики робочої плазми.
44. Панарин, В., Свавильный, Н., **Хоминич, А.**, Иващенко, Е. (2013). Получение наноструктурного углерода на установках ионно-плазменного напыления с дуговым распылением катода. *IV Международная научная конференция Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии». НАНСИС-2013*, ИМФ НАНУ, Киев, с. 346. **(Форма участі очна)**
Особистий внесок здобувача: розрахунок густини плазми, опрацювання зондових характеристик плазми.
45. Панарин, В., Свавильный, М., **Хоминич, А.**, Сидоренко, С., Иващенко, Е. (2013). Структура пленочных каталитических центров никеля для формирования углеродных нанотрубок. *Материалы международной конференции «Сварка и родственные технологии – настоящее и будущее»*, Киев, 57 с. **(Форма участі очна)**
Особистий внесок здобувача: аналіз процесів коагуляції плівок метала-катализатора під дією високотемпературного відпалу в вакуумі.

46. Панарин, В., Свавильный, Н., **Хоминич, А.**, Сидоренко, С. (2013). О возможности управления свойствами углеродных нанотрубок, полученных на установке ионно-плазменного напыления. *VI Международная научная конференция «Функциональная база нанoeлектроники» (ФБН)*, г. Алушта, , с.52-56. **(Форма участі заочно)**

Особистий внесок здобувача: аналіз експериментального підбору оптимальних параметрів вирощування ВНТ на каталітичних центрах металевих та неметалевих підкладок.

47. Панарин, В., Свавильный, М., **Хоминич, А.**, Корбут, Є. (2013). Триботехнічні властивості композиційних метал-нановуглецевих покриттів, отриманих з використанням магнетронного розпилення матеріалів. *Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні проблеми машинознавства»*, Київ, НАУ, с.4. **(Форма участі очна)**

Особистий внесок здобувача: аналіз впливу пасивації підкладок з кремнію на характер коагуляції плівки метала-каталізатора.

48. Панарин, В., Свавильный, М., Іващенко, Є., **Хоминич, А.** (2014). Біосумісні композиційні покриття, зміцнені вуглецевими нанотрубками. *Збірка тез доповідей Сьомої міжнародної конференції студентів та аспірантів “Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп’ютерного конструювання матеріалів”*, Київ, с. 76. **(Форма участі очна)**

Особистий внесок здобувача: підготовка зразків з вуглецевими нанотрубками, призначених для нанесення біосумісних покриттів.

49. Панарин, В., Свавильный, Н., **Хоминич, А.** (2015). Динамика поведения капельной фазы в плазменных потоках вакуумно-дугового разряда с добавлением химически активного газа. *Збірник праць IV-ї міжнародної конференції «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану»*, м. Київ, с.142-144. **(Форма участі очна)**

Особистий внесок здобувача: нанесення на підкладки нітриду титану, аналіз характеру розподілу крапельної фази по поверхні підкладок.

50. **Хоминич, А.** (2016). Синтез углеродных наноструктур для формирования композитных покрытий. *Конференція, присвячена 70-річчю від дня заснування Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова Національної академії наук України, «Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем»*, м. Київ, Україна, с. 110. **(Форма участі очна)**

Особистий внесок здобувача: аналіз впливу плазмової компоненти на функціоналізацію поверхні нанотрубок, призначених для створення композиційних покриттів.

51. Panarin, V., Svavilny, N., **Khominich, A.** (2017). Nanocomposite coatings with CNTs strengthening component. *V International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" NANO-2017*, Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Chernivtsi, Ukraine. p. 69. **(Форма участі очна)**

Особистий внесок здобувача: обґрунтування технологічних параметрів нанесення міді на шар вуглецевих нанотрубок.

Праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

52. Панарін, В., Свавільний, М., **Хомінич, А.** (2012). Пристрій для вакуумного синтезу вуглецевих наноструктур. *Патент України на винахід №98909*, Бюл. № 12.

Особистий внесок здобувача: розрахунок розміру сіток системи сепарації плазмових потоків з комірки Пеннінга.

53. Свавільний, М., Панарін, В., **Хомінич, А.** (2013). Спосіб отримання композиційного покриття з наноструктурним вуглецевим зміцнювачем. *Патент України на винахід №103869*, Бюл. №22.

Особистий внесок здобувача: вирощування вуглецевих нанотрубок на підкладках з оксиду кремнію, нанесення матеріалу дифузійного бар'єру на поверхню вуглецевих нанотрубок шляхом здійснення термічного випаровування матеріалу в вакуумі.

54. Панарін, В., Свавільний, М., **Хомінич, А.**, Школа, А. (2018). Спосіб одержання вуглецевих нанотрубок на титановій підкладці. *Патент України на винахід №115944*, Бюл. №1.

Особистий внесок здобувача: аналіз існуючих методів створення композиційних покриттів метал-ВНТ, пошук і аналіз прототипів, в яких описано шляхи пасивації поверхні титанових сплавів, призначених для синтезу вуглецевих нанотрубок.