

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ім. І.М. ФРАНЦЕВИЧА



**ХОМІНИЧ АНАСТАСІЯ ІВАНІВНА**

УДК 541.16; 539.216.1

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

Спеціальність 05.02.01 – «Матеріалознавство»

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Київ – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України.

**Науковий керівник:** доктор технічних наук,  
старший науковий співробітник  
**Панарін Валентин Євгенович,**  
Інститут металофізики  
ім. Г.В. Курдюмова НАН України, м. Київ,  
завідувач лабораторії технології сплавів

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, професор  
**Сизоненко Ольга Миколаївна,**  
Інститут імпульсних процесів і технологій  
НАН України, м. Миколаїв,  
головний науковий співробітник

доктор технічних наук, професор  
**Хижняк Віктор Гаврилович,**  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря  
Сікорського» МОН України, м. Київ,  
професор кафедри металознавства та термічної  
обробки інженерно-фізичного факультету

Захист відбудеться «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 р. о \_\_\_<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.26.207.03 при Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: вул. Кржижанівського, 3, м. Київ-142, 03680.

Із дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: вул. Кржижанівського, 3, м. Київ-142, 03680.

Автореферат розісланий «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 26.207.03  
кандидат технічних наук



**О. В. Хоменко**

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Розвиток технологій сучасного машинобудування потребує розробки нових конструкційних матеріалів, які могли б одночасно задовольнити вимоги до достатнього рівня міцності, спеціальних характеристик виробів, їх малої ваги. Дослідження останніх років дозволяють виділити вуглецеві нанотрубки (ВНТ) як один з найбільш перспективних об'єктів, які дозволять створювати композитні матеріали з принципово новими властивостями.

На сьогоднішній день основною проблемою, яка гальмує інтенсивне використання вуглецевих наноматеріалів, є недосконалість існуючих технологій синтезу таких структур. Незважаючи на різноманіття сучасних методів отримання, проблема керованого синтезу ВНТ із прогнозованою структурою та морфологією на металевих та неметалевих підкладках залишається недостатньо вивченою. Це вимагає проведення додаткових 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. Досліджень по металоматричним композитам, незважаючи на їх перспективність, небагато. Це пояснюється технологічними складнощами отримання таких матеріалів. Для створення композитів метал–ВНТ переважно використовуються методи порошкової металургії, слабкою ланкою яких є проблема агломерації ВНТ при введенні їх до складу порошків металів. Тобто задача рівномірного розподілу ВНТ в об'ємі матриці є однією з найпроблемніших технологічних операцій, яка потребує вирішення.

При створенні композитів метал–ВНТ необхідно вирішити цілий ряд принципових науково-технічних задач, пов'язаних із питаннями рівномірності розподілу нанотрубок в об'ємі матричного матеріалу, запобігання їх окислення та хімічної взаємодії, уникнення деструкції ВНТ під час механічної активації і нагрівання, утворення надійних зв'язків між зміцнювачем та матрицею тощо. Ці операції переважним чином є багатостадійними, трудомісткими і потребують значних витрат часу та енергії. У зв'язку з цим, актуальним завданням є спрощення та вдосконалення технології отримання композитів метал–ВНТ. Ще одним актуальним, але невирішеним, є питання отримання зміцнюючих покриттів на поверхнях конструкційних матеріалів і деталей машин. Тому, з точки зору пошуку нових можливих шляхів створення таких композиційних покриттів, дослідження процесів синтезу шарів ВНТ безпосередньо на поверхнях металів та сплавів та подальше заповнення простору між ними матричними металами можна вважати доцільними і цілком актуальними. Представлена дисертаційна робота являє собою один з етапів заповнення прогалини знань в цій області.

**Зв'язок роботи 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, додавання 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 ВТ1-0 та ВТ-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 заданої морфології на поверхнях неметалевих та металевих підкладок при різних

технологічних умовах, явище впливу плазмових компонент на зростання вуглецевих нанотрубок, процеси формування композитів метал-ВНТ.

**Предмет дослідження** – закономірності формування ВНТ під час їх синтезу методом хімічного осадження з парової фази, закономірності утворення і розподілу каталітичних центрів на поверхнях різних підкладок, фізичний вплив нейтральної та плазмових компонент робочого газу 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 регульованої плазмової компоненти робочого газу 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 отриманих результатів.**

1. Запропоновано нову феноменологічну модель фізичних процесів по зародженню і зростанню вуглецевих нанотрубок в дугових розрядах високого тиску ( $2\text{-}5\cdot 10^4$  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-каталізатору, також відзначено важливу роль молекул буферного газу в охолодженні цієї первинної двокомпонентної наночастки.
2. Розроблено фізико-технологічні основи додавання регульованої по густині та енергії плазмової компоненти робочого газу в зону синтезу ВНТ (концентрація електронної компоненти  $10^{13}\text{-}10^{16}$  м<sup>-3</sup>, 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<sup>-3</sup> дозволяє зменшити температуру синтезу на  $\sim 150^\circ\text{C}$  і збільшити швидкість зростання ВНТ у  $\sim 8\text{-}10$  разів. Висота шару ВНТ при цьому збільшується з  $\sim 2$  мкм до  $\sim 11$  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-катализатора (Fe чи Ni); відпалу плівки металу-катализатора 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 ВТ1-0. 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. Здобувачка 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 виконувалися здобувачкою 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. НДІ Білим М.М (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет).

**Апробація результатів дисертації.** Результати досліджень були подані і обговорені на 17 наукових 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, Кацивели, 30 сентября-5 октября. Харьковский национальный университет радиоэлектроники (ХНУРЭ).
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. Съомa 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. 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 і обсяг роботи.** 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.



## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **ВСТУПІ** розкрито суть наукової проблеми, обґрунтовано актуальність та перспективність обраного напрямку досліджень, сформульовано їх мету і задачі, висвітлено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, особистий внесок здобувача, наведено інформацію про публікації та апробацію основних результатів роботи.

У **ПЕРШОМУ** розділі дисертації «**Вуглецеві наноструктури, їх властивості та способи отримання**» представлено огляд літературних джерел, в якому описані будова, властивості та типи вуглецевих нанотрубок та нановолокон, розглянуто існуючі способи синтезу ВНТ: методи дугового розпилення, лазерного випаровування, метод хімічного осадження з парової фази. Висвітлено переваги та недоліки даних методів. Проведено аналіз літературних даних щодо впливу різних параметрів синтезу на будову та властивості ВНТ, оцінені перспективи їх практичного використання. Детально описані структура та властивості вуглецевих нанотрубок. З аналізу опублікованих в літературі даних показано, що вуглецеві нанотрубки мають комплекс високих механічних, хімічних та фізичних властивостей, які визначають широку перспективу їх використання в якості складової частини композитних матеріалів, потенційно здатними мати високі триботехнічні характеристики – високу зносостійкість у поєднанні з низьким коефіцієнтом тертя. Розглянуто питання, які стосуються отримання композиційних металоматричних матеріалів з ВНТ. Однак існуючих уявлень про механізми зародження та росту вуглецевих нанотрубок недостатньо для їх прогнозованого та керованого синтезу. На основі літературного огляду сформульовані мета дисертаційної роботи та задачі досліджень.

**ДРУГИЙ** розділ «**Матеріали та методи дослідження**» присвячено опису технологічного обладнання, на якому проводився синтез вуглецевих структур, методики підготовки підкладок до синтезу та методів дослідження та аналізу отриманих наноструктур.

В якості робочих поверхонь для синтезу ВНТ було обрано підкладки з кремнію (з чистою (Si) та окисленою (SiO<sub>2</sub>) поверхнею), полірованого корунду (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), титану марок ВТ1-0, ВТ6. Природа матеріалу модельних підкладок Si/SiO<sub>2</sub>, та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> була обрана з урахуванням відсутності хімічної взаємодії з металом-катализатором при високих температурах, необхідних для синтезу ВНТ. З метою виключення неконтрольованого впливу геометрії поверхні титанової підкладки на поверхневу дифузію атомів металу-катализатору при відпалі плівки, перед нанесенням нітриду титану поверхня зразків титану марок ВТ1-0 та ВТ6 обробляли на шліфувальному папері різної зернистості від Р-150 до Р-800, знежирювали бензином «Калоса», промивали в етиловому спирті з активацією в ультразвуковій ванні, в дистильованій воді та

просушували на повітрі. З метою очищення поверхні підкладки від адсорбованих газів та її активації зразки піддавалися остаточній обробці у вакуумній камері установки ННВ-6,6-ІІ типу «Булат» шляхом бомбардування поверхні іонами аргону з джерела плазми типу комірки Пеннінга. Параметри очищення в розряді: відстань зразків від кільцевого аноду джерела Пеннінга ~300мм, напруга зміщення на столик зі зразками -100В, тиск аргону в камері  $P_{Ar}=5 \cdot 10^{-1}$  Па, час обробки ~3 хв.

Дослідження морфології зразків ВНТ здійснювали методом растрової електронної мікроскопії (прилади JSM-6490LV та JSM-6700F (фірма Jeol, Японія), а також TESCAN MIRA 3 LMU (фірма TESCAN, Чехія)). Локальний мікроспектральний аналіз (ЛМПА) каталітичних центрів (КЦ), підкладок та ВНТ здійснювали на аналітичному комплексі JEOL JSM-6700F, інтегрованому з енергодисперсійним спектрометром (ЕДС) Oxford Instruments INCA Energy 300 SEM, а також за допомогою енергодисперсійного спектрометру Oxford Instruments X-max 80 mm<sup>2</sup> TESCAN MIRA 3 LMU. Дослідження топографії зразків здійснювали за допомогою атомно-силової мікроскопії (скануючий зондовий мікроскоп JSPM-4610 в режимі атомного силового мікроскопу (Jeol, Японія). Спектри комбінаційного розсіювання світла досліджуваних зразків записано з використанням подвійного монохроматора ДФС-24. 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<sup>-1</sup>. Щоб уникнути нагріву ВНТ потужність лазера була встановлена на рівні P ~30-50 мВт. Випромінювання за допомогою циліндричної лінзи фокусувалося на зразку у вигляді вузької смуги довжиною 7 мм та шириною 0,2 мм.

У ТРЕТЬОМУ розділі «Процеси, що відбуваються у вуглецевій плазмі при дуговому розпиленні графітового катода» проаналізовано існуючі моделі механізмів росту вуглецевих нанотрубок в дуговому розряді високого тиску з випаровуванням графітовим анодом. Показано, що ці уявлення іноді суперечать цілому ряду експериментальних результатів синтезу трубок в таких розрядах, через що їх не можна застосовувати безпосередньо при розробці технологій формування наноструктурного вуглецю.

В існуючих моделях зародження та росту трубок в цьому дуговому розряді, а саме: VLS (vapor-liquid-solid) та SLS (solid-liquid-solid) первинною вважається нанокрапля конденсованого пару металевого каталізатору. Ця крапля, згідно з модельними уявленнями, в подальшому пересичується вуглецем, який потрапив на неї тим або іншим чином. Далі вуглець утворює центри кристалізації на пересиченій ним металевій нанокраплі. Ці центри розвиваються в одну або декілька нанотрубок за рахунок вуглецевих часток, які продовжують потрапляти на поверхню нанокраплі. На рис. 1 наведено схему утворення ВНТ в інтерпретації найбільш відомої VLS-моделі.

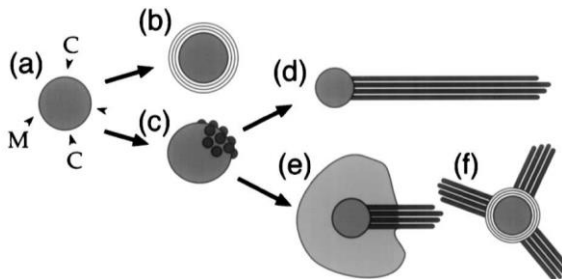


Рис. 1 VLS-модель утворення та росту ОБНТ в плазмі дугового розряду: а) утворення комплексу метал-вуглець; б) формування графенових шарів; с) зародження ВНТ; d, e) зростання ВНТ

Дана модель має декілька невідповідностей експериментальним фактам:

1) 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 самим, як у вихідному матеріалі аноду;

2) невідповідність між температурою середовища, в якому повинна відбуватися початкова конденсація каталітичних часток, та її фактичним значенням. Одностінні вуглецеві нанотрубки у великій кількості виявляються у комірковій сажі катоду на ділянках, розташованих на відстані порядку радіусу аноду. Вимірювання температури плазми показали, що навіть на відстанях  $\sim 2r_a$  ( $r_a$  – радіус аноду) температура  $C_2$  – компоненти плазми, а отже, і інших компонент в умовах LTE (local thermodynamic equilibrium) складає  $\sim 2700^\circ\text{C}$ . Це значення суттєво вище температури кристалізації багатьох металів, які використовують в якості каталітичних добавок. Значить, в цій зоні *не може* відбуватися вибіркова конденсація металевого пару з утворенням первинних наночасток каталізатора з пару, оскільки стандартні каталізатори мають досить низькі температури плавлення. В моделі ж VLS первинна наночастка каталізатору являється ключовою ланкою механізму формування нанотрубок. Але якщо немає каталітичних часток, то відповідно до VLS-моделі не повинно бути і наступного синтезу нанотрубок.

Тому, на основі аналізу літературних даних експериментів і розрахунків, запропоновано власну феноменологічну модель динаміки протікання фізико-хімічних процесів в плазмі дугового розряду з випаровуванням анодом. Згідно з цією моделлю вважається, що основну роль в механізмі зародження та росту одностінних вуглецевих нанотрубок в дуговому розряді відіграють не каталітичні, а вуглецеві наночастки.

Формулюючи запропонований механізм утворення одностінних вуглецевих нанотрубок в плазмі дугового розряду високого тиску з

випаровуваним анодом, що допується металом-каталізатором, можна виділити основні етапи, які відбуваються послідовно у часі (Рис.2):

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 наночасток вуглецю, що рухаються в плазмі, чи то емітованих з аноду, чи тих, що виникли в результаті конденсації компонент плазми, призводить до додаткового нагрівання таких негативно заряджених наночасток і утворення з них ансамблів (з вуглецю і каталізатора) в результаті взаємодії з компонентами плазми з подальшим переходом ансамблів в фазу рідко-твердого або газу - твердого стану (в залежності від їх температури). Так утворюються і еволюціонують ансамблі заряджених наночасток, що фактично складаються з атомів вуглецю та металу-каталізатору.

3. Переміщення такого ансамблю атомів вуглецю та металу завдяки турбулентності плазмового потоку в область знижених температур об'єму розряду та відведення тепла від них переважно за рахунок зіткнень з атомами буферного газу. Розділення атомів вуглецю і металу всередині 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. Відтиснення атомів допуючого металу всередину наночастки фронтом кристалізації вуглецю, що твердне, зосередження атомів каталізатора в центрі частинки, що охолоджується, і зростання вуглецевої нанотрубки від центру наночастки до периферії ансамблю. В залежності від ступеню нерівноважності охолодження в процесі кристалізації можливе одночасне утворення декількох центрів росту нанотрубок (виникнення «іжаків»).

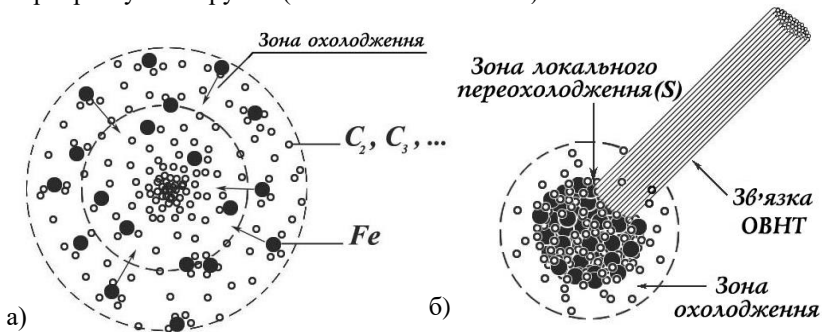


Рис. 2 Схема утворення ОВНТ: а) формування первісного Me-C «ансамблю»; б) локальне переохолодження «ансамблю» та виділення вуглецю на поверхні частинки у вигляді зв'язки ОВНТ

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 нами в серії експериментів з нанесення каталізаторів (Fe) на підкладку Si/SiO<sub>2</sub>. Залізо розпилювалося дугою в атмосфері аргону за робочого тиску  $5 \cdot 10^{-1}$  Па (Рис.3).

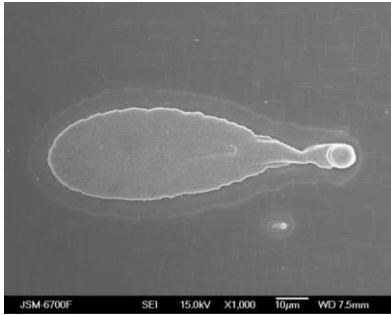


Рис. 3 Мікрочапля заліза, отримана на поверхні Si/SiO<sub>2</sub>

Мікрочаплі, перегріті до різних температур вище ліквідус, при ударі об «холодну» (150-200°C) підкладку зазнають охолодження зі швидкостями порядку ( $10^3$ - $10^4$ )°C/сек. Оскільки під час експерименту підкладки розмішувалися горизонтально, краплі осідали на підкладці по дотичній, і таким чином вони розтікалися по її поверхні, набуваючи витягнуту форму. В процесі розтікання мікрочаплі у її вершині по ходу руху виділяється ще одна, практично тверда,

краплинка, яка має більш виражену форму сфери (Рис. 3). 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.

Таким чином запропонована модель фізичних процесів, що відбуваються на поверхні і всередині комплексів вуглець-каталізатор, які утворюються в дугових розрядах з випаровуванням анодом, дозволяє пояснити наявність «павутиноподібних» і звичайних багатостінних трубок в них та глибше зрозуміти фізичні процеси, що відбуваються всередині каталітичних частинок при проведенні класичного CVD-синтезу.

**ЧЕТВЕРТИЙ розділ «Модернізація установки дугового розпилення катоду в вакуумі для вирощування ВНТ»** присвячено опису модернізації та поетапної розробки методики синтезу вуглецевих нанотрубок в вакуумі на базі промислової установки іонно-плазмового напилення ННВ-6,6 типу «Булат». З метою виявлення впливу плазмової компоненти робочого газу на процеси формування ВНТ та вилучення небажаної крапельної фази в плазмових потоках було сконструйовано, виготовлено та апробовано блок магнітної сепарації плазми (Рис.4). Сепаратор заряджених часток було розташовано між випаровуванням катодом та камерою установки. Заряджені частки з катоду відхиляються електромагнітним полем на 90° і спрямовуються на підкладку. Незаряджені частки, в тому числі слабо заряджені мікрочаплі, рухаються прямолінійно і конденсуються на холодному екрані стінки сепаратора.

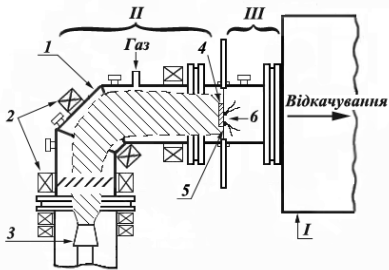


Рис.4 Схема конструкції сепаратора плазми: I – вакуумна камера, II – модуль магнітної сепарації плазми, III – вимірювально-технологічний модуль; 1 – плазмод, 2 – котушки магнітного поля, 3 – катод, 4 – підкладка, 5 – стрічковий нагрівач, 6 – система термопар

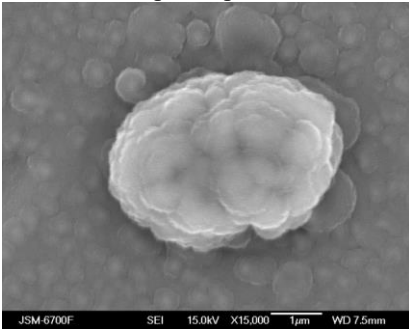


Рис. 5 Видяк поверхні підкладки Si/SiO<sub>2</sub> після процесу синтезу в плазмі дугового розряду

енергією плазмові компоненти робочих газів, а також виконувати остаточне очищення поверхні підкладок перед нанесенням каталізатора.

З метою регулювання густини плазмового потоку в межах  $10^{16}$ – $10^{13}$  м<sup>-3</sup> комірку Пеннінга було доповнено розрахованою і сконструйованою системою електростатичного керування плазмовим потоком з комірки, яка розташовується між джерелом плазми та столиком зі зразками (Рис. 6).

Для регулювання температури підкладок була виготовлена конструкція столика з резистивним нагрівачем, яка дозволяє нагрівати підкладки в межах

В роботі приймалося до уваги, що подальша розробка технології отримання ВНТ повинна відповідати умовам промислового виробництва. Тому усі експерименти були виконані на модернізованій в ході виконання дисертаційної роботи промисловій установці іонно-плазмового напилення ННВ-6,6 типу «Булат».

Експерименти з дугового розпилення графітового катоду в середовищі аргону ( $\sim 10^{-2}$  Па) на ПДУ з розробленим сепаратором, з метою отримання «будівельного матеріалу» ВНТ у вигляді атомів і іонів вуглецю показали, що вплив плазмової компоненти на процеси зародження та росту вуглецевих наноструктур на підкладках різного складу дуже сильний, що проявляється в утворенні надмірної кількості аморфного вуглецю на підкладках, нанотрубки при цьому не синтезуються (Рис.5), або суцільно замувані аморфним вуглецем.

З метою зменшення впливу плазми, а також розділення впливу параметрів плазми від інших фізичних процесів на поверхні підкладок було спроектовано та виготовлено джерело іонів вуглецю на основі розрядної комірки типу Пеннінга. Джерело дозволяє вводити в зону CVD-синтезу регульовані за густиною та

температур від 20 до 1200°C, а також регулювати енергію іонів на підкладці шляхом подачі потенціалу зміщення на столик.



Рис.6 Схема модернізованої установки ННВ-6,6 типу «Булат», оснащеної джерелом плазми

Для модельних досліджень процесів вирощування ВНТ з метою виключення хімічної взаємодії між підкладкою та каталізатором в якості підкладок було обрано Si, Si/SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si/TiN. Для синтезу ВНТ на ці підкладки, очищені в розряді Пеннінга, за допомогою модернізованого нами плазово-дугового пристрою наносилась плівка металу-каталізатору (Ni, Fe). Після відпалу КЦ в камеру напускався робочий газ (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, P<sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></sub>=10<sup>-2</sup>-10 Па) або його суміш з допоміжними газами і при температурах підкладок в межах 500-900°C починався процес синтезу ВНТ. В необхідних випадках (при PECVD-синтезі або з метою очищення підкладок) в зону синтезу поступала плазова компонента з комірки Пеннінга. Всі зазначені вище операції проводилися в єдиному технологічному циклі без розгерметизації вакуумної камери, що є вагомим внеском в подальшу розробку лабораторної або промислової технології.

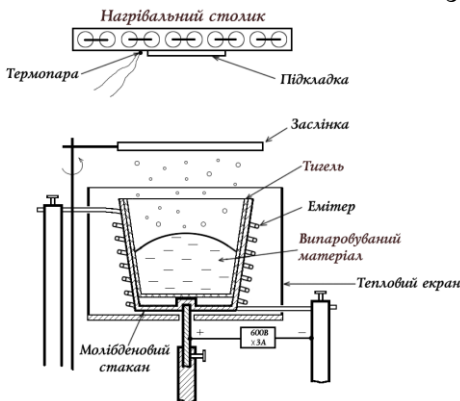


Рис. 7. Схема пристрою для термічного випаровування міді

З метою вирішення проблеми, що виникає при взаємодії матеріалу трици та ВНТ було запропоновано створення на поверхні кожної нотрубки дифузійного бар'єру з металу, який не утворює карбідів. В якості такого металу було обрано мідь. Для нанесення міді на шар ВНТ було готовлено додатковий пристрій-паровувач. Схема пристрою з електричним нагрівом представлена на рис.7. Нагрівальний столик з підкладками розташовувався в зоні конденсації пари міді, яка переважно складається з електрично нейтральних

атомів, що можуть вільно проникати в простір між ВНТ, утворюючи тим самим рівномірний шар міді на їх поверхні. Обміднення проводили у вакуумі  $\sim 10^{-2}$  Па. Мідь випаровувалася з алундового тиглю ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )  $\varnothing$  10 мм. Навколо нього було навито вольфрамовий дріт  $\varnothing$  0,5 мм, на якому він і тримався.

Виконані ексклюзивні пристрої сепарації плазмової компоненти металевих потоків плазми від крапельної фази, регульованої подачі плазмової компоненти в зону синтезу, розпилення магнітних матеріалів для створення тонких плівок каталізатора за допомогою модернізованого ПДУ, резистивного нагрівання міді з нанесенням її на ВНТ та підкладку, створили всі необхідні технічні умови для подальшого отримання ВНТ керованої морфології і заповнення простору між ними металевою матрицею для створення композиційних покриттів.

**У П'ЯТОМУ розділі «Розробка лабораторної технології отримання ВНТ на установці ННВ-6,6-И1 типу «Булат»»** наведено результати дослідження умов синтезу ВНТ методами CVD та PECVD.

Експериментально було визначено технологічні умови синтезу ВНТ контрольованої морфології методами CVD та PECVD в вакуумі на промисловій установці ННВ-6,6 типу «Булат»: ефективну товщину плівки каталізатора, при якій відбувається синтез ВНТ керованої морфології; умови пасивації поверхні кремнію окисом кремнію або нітридом титану для запобігання взаємодії підкладки з матеріалом каталізатора; вплив робочої температури підкладок для реалізації процесу синтезу ВНТ, тиску ацетилену в зоні синтезу, складу та енергії плазмової компоненти.

Важливим моментом роботи було встановлення закономірностей ефективного синтезу ВНТ від природи, геометричних параметрів та топографії КЦ. Було досліджено два типи КЦ – з заліза та нікелю.

На рис.8 наведено приклади профілограм каталітичних нікелевих центрів, досліджених за допомогою АСМ. Експериментальним шляхом було встановлено, що товщина плівки каталізатора, при якій відбувається найбільш ефективний синтез ВНТ для утворення композитів, становить  $\sim 10$ - $15$  нм, при цьому розміри КЦ, придатних для росту таких ВНТ, знаходяться в межах  $\sim 5$ - $90$  нм.

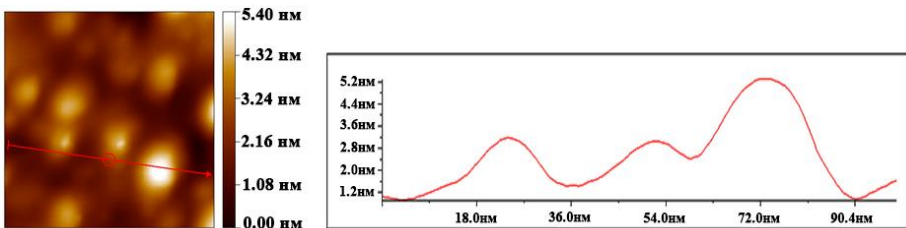


Рис.8. Профілограма нікелевих каталітичних центрів (АСМ)



За допомогою програми ImagePro було проведено кількісний аналіз розподілу каталітичних центрів за розмірами по поверхні підкладки Si/SiO<sub>2</sub> (Рис.9). Різна початкова товщина плівок металу-каталізатору визначала формування КЦ з відповідними для даної товщини плівки розмірами.

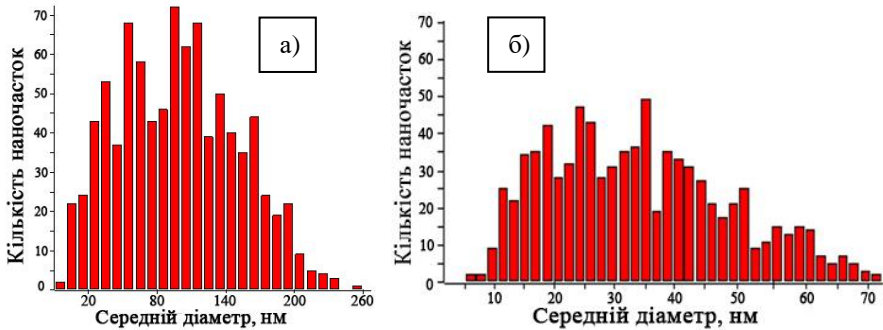


Рис.9. Розподіл каталітичних центрів за їх площею: а) товщина плівки  $\sim 100$  нм, аналізована площа поверхні підкладки  $\sim 150$  мкм<sup>2</sup>; б) товщина плівки  $\sim 10-15$  нм, аналізована площа поверхні підкладки  $\sim 7$  мкм<sup>2</sup>

Встановлено закономірність ефективності синтезу ВНТ від температури. Показано, що збільшення температури підкладок призводить до більш ефективного синтезу ВНТ, як відносно їх кількості на одиницю площі підкладки, так і довжини.

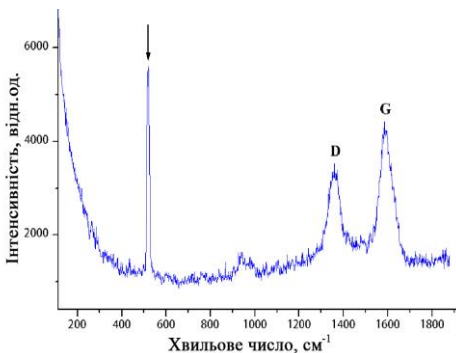


Рис.10 Спектр КРС покриття

Підтвердженням факту, що синтезовані вуглецеві наноструктури є саме ВНТ, отримано з виду спектрів комбінаційного розсіювання світла покриттів (Рис.10). Характерною ознакою ВНТ є розщеплення дуплету D та G. Оскільки інтенсивність лінії G більша, ніж інтенсивність D, можна стверджувати, що рівень кристалічної досконалості отриманих наноструктур досить хороший.

Було досліджено вплив тиску робочого газу на процеси синтезу ВНТ. Встановлено, що підвищення тиску в зоні синтезу при температурі підкладки  $\sim 800^\circ\text{C}$  з  $5 \cdot 10^{-1}$  Па до 10 Па дозволяє отримати на підкладці SiO<sub>2</sub> більшу густину ВНТ. Товщина отриманого шару трубок сягає 2 мкм.

Показано, що на підкладках з  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при тисках  $\sim 5 \cdot 10^{-1}$  Па утворюється шар рівномірно розподілених по площі і густо переплених ВНТ. Підвищення тиску робочого газу в зоні синтезу до  $\sim 10$  Па приводить до утворення колоній ВНТ у вигляді джгутів довжиною до 10 мкм та діаметрів їх до 2 мкм (Рис.11), що можна пояснити наявністю окису магнію, який входить в якості технологічної домішки до складу  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в кількостях від 0,1 до 5-7%. Локальним рентгеноспектральним аналізом було виявлено наявність магнію в досліджених підкладках з  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В місцях локалізації магнію залізо каталітичних частинок атомно дисперговане та захищене від спікання під час високотемпературного синтезу. Структурні дослідження показали, що зростання ВНТ відбувається з їх основи догори (Рис. 11, б).

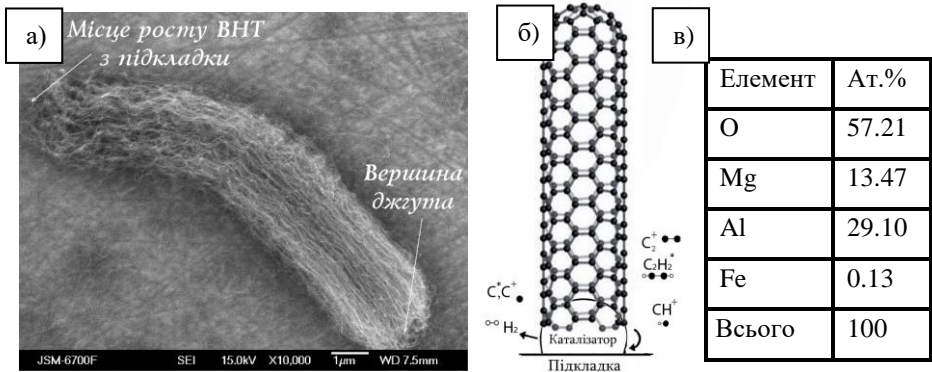


Рис.11 Формування колоній ВНТ на поверхні  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у вигляді джгутів:

а) зображення РЕМ; б) схема зростання ВНТ; в) елементний склад підкладки

З метою додаткового стимулювання процесу синтезу ВНТ та керування морфологією отримуваних структур було проведено серію експериментів з додаванням в зону синтезу плазмової компоненти робочої речовини (ацетилену) з комірки Пеннінга в межах  $10^{13}$ - $10^{16}$  м<sup>-3</sup>. Встановлено, що при синтезі ВНТ із додаванням плазмової компоненти на підкладках  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  зростання ВНТ відбувається через каталітичні центри, які відірвались від підкладки і знаходяться зверху шару ВНТ. Це визначено за допомогою РЕМ в режимі вторинних та відбитих електронів (Рис.12). Розподіл елементів за даними ЛМРА також демонструє відсутність металу на підкладці і його наявність всередині шару ВНТ та на їх вершинах. Підвищення густини та енергії плазмової компоненти призводить до утворення аморфного вуглецю, який настільки інтенсивно формується на поверхнях підкладки та КЦ, що навіть може вкрити їх суцільним шаром, гальмуючи тим самим генерування ВНТ. Було показано, що додавання кисню в зону синтезу ( $\sim 1$ -3 об.%,  $\text{P}_{\text{C}_2\text{H}_2+3\% \text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-1}$  Па) призводить до значного видалення аморфного шару за рахунок утворення газоподібного окису вуглецю.

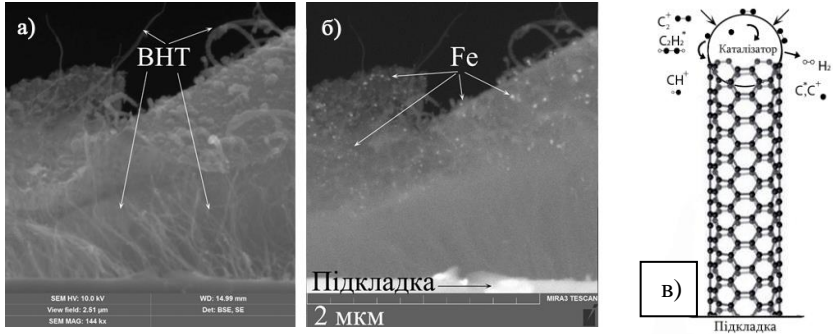


Рис.12. ВНТ, отримані на Fe-каталітичних центрах із застосуванням плазмової компоненти, підкладка  $\text{SiO}_2$ , поперечний переріз зразка: а) режим вторинних електронів; б) режим відбитих електронів; в) схема зростання ВНТ

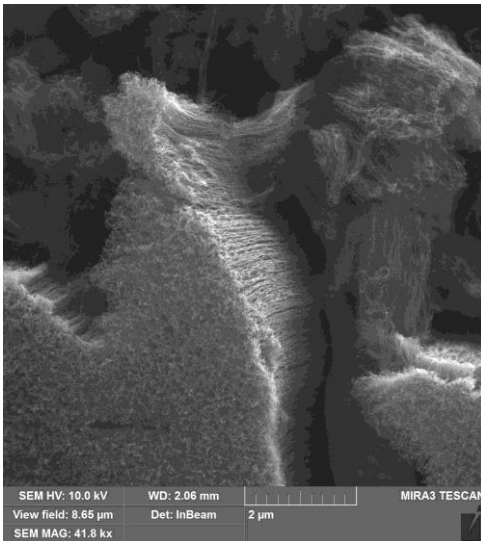


Рис.13. Синтез ВНТ, PECVD-синтез. Товщина покриття  $\sim 10$  мкм.

Визначено, що поєднання додавання в зону синтезу ВНТ плазмової компоненти (густина  $10^{14} \text{ м}^{-3}$ ,  $P_{\text{C}_2\text{H}_2}=5 \cdot 10^{-1} \text{ Па}$ ) з подачею на столик зі зразками потенціалу зміщення (« $\leftarrow$ » 3-5 В) дозволяє отримати на підкладці  $\text{SiO}_2$  покриття у вигляді шару орієнтованих ВНТ. Приблизна оцінка довжини ВНТ за глибиною фокусування складає  $\sim 10$ -11 мкм,  $\varnothing 30$  нм (Рис. 13). Порівняння результатів синтезу ВНТ за різних умов свідчить про те, що збільшення густини плазмового потоку в зоні CVD-синтезу з  $10^{13}$  до  $10^{15} \text{ м}^{-3}$  ( $P_{\text{C}_2\text{H}_2}=5 \cdot 10^{-1} \text{ Па}$ ) дозволяє зменшити температуру синтезу на  $\sim 150^\circ\text{C}$ . Було показано, що швидкість зростання ВНТ збільшується у  $\sim 8$ -10 разів.

Використовуючи встановлені вище закономірності синтезу ВНТ на модельних підкладках у роботі була поставлена задача їх синтезу на поверхні конструкційних металів з метою надання певних функціональних властивостей. В якості таких металевих підкладок було обрано титанові сплави ВТ1-0 та ВТ6. Для запобігання хімічної взаємодії між титановою підкладкою

та металом-катализатором було запропоновано та реалізовано ідею створити між ними дифузійний бар'єр. Однією з основних вимог до такого підшару є те, що він не повинен деградувати під час проведення операцій відпалу КЦ і подальшого синтезу ВНТ. Для кремнієвих підкладок в якості такого матеріалу було обрано нітрид титану (TiN) (див. Табл.1). Експериментальним шляхом було визначено, що плівка нітриду титану, напилена на титанову підкладку методом КІБ, не підходить для захисту через деградацію під час синтезу ВНТ за рахунок дифузії азоту в підкладку.

Таблиця 1 - Експериментальні режими напилення покриття нітриду титану

№	Тиск азоту Р, Па	Напруга на аноді ПДП, В	Струм дуги, А	Загальний час напилення, 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

Для створення більш ефективного дифузійного бар'єру на поверхні титанової підкладки було висунуто ідею формування гідридних сполук, які теж є фазами втілення і можуть ефективно затримувати дифузію атомів металу-катализатора.

На цій же самій установці в єдиному технологічному циклі було проведено ряд експериментів з поверхневого наводнення титанових сплавів ВТ1-0 та ВТ6 в атмосфері водню при тисках  $\sim 10$  Па і температурах 600-650°C. За

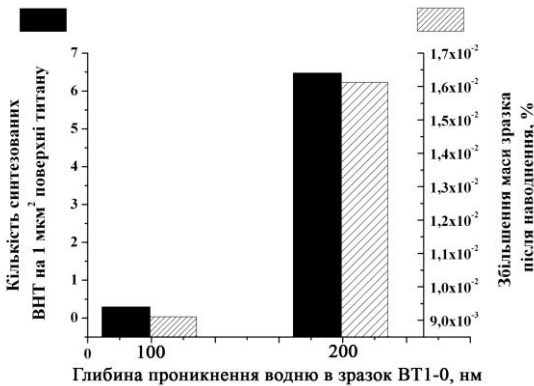


Рис.14 Зміна маси зразка в результаті наводнювання

результатами даних гравіметрії було встановлено залежність глибини проникнення водню від часу наводнення (Рис.14). За критерій ефективності процесу наводнення було обрано кількість синтезованих ВНТ на одиниці площі наводненої поверхні. Показано, що збільшення глибини наводненого шару поверхні сплаву ВТ1-0 з  $\sim 100$  нм до  $\sim 200$  нм дозволяє збільшити кількість ВНТ на одиницю площі у  $\sim 25$  разів.

Наступним етапом роботи було вирішення задачі забезпечення відсутності хімічної взаємодії між ВНТ та металеву карбидуотворюючою матрицею композиту. Було запропоновано ідею створення на поверхні

нанотрубок шару дифузійного бар'єру з металу, який не утворює карбідів з вуглецем. В якості такого металу було обрано мідь. Було розроблено та реалізовано технологічну модель отримання в єдиному циклі композиційних покриттів ВНТ з металічною матрицею, яка включає етапи:

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

2) пасивація поверхні кремнієвих підкладок плівкою нітриду титану, що наносився методом КІБ (тиск азоту  $\sim 1,5$  Па, напруга на аноді ПДП 30В, струм дуги 70А, час напilenня  $\sim 5$  хв, товщина плівки  $\sim 400$  нм, відстань від катоду до підкладки  $\sim 200$  мм);

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

4) відпал отриманої плівки металу-каталізатору при температурі  $\sim 850-900^\circ\text{C}$  упродовж 5-15 хв. з метою її коагуляції та формування КЦ;

5) CVD і PECVD-синтезу вуглецевих нанотрубок на сформованих КЦ (температура  $\sim 750-800^\circ\text{C}$ ,  $P_{C_2H_2+3\%O} \sim 5 \cdot 10^{-1}$  Па, час синтезу 10-45 хв, густина плазмової компоненти  $10^{14} \text{ м}^{-3}$ );

6) нанесення на поверхню ВНТ та підкладки бар'єрного шару міді шляхом випаровування її з алундового тигля ( $P_{залишк} = 10^{-2}$  Па,  $t^\circ_{підкладки} = 20 \div 400^\circ\text{C}$ ).

Показано можливість рівномірного нанесення міді на кожену трубку на одиниці поверхні. З порівняння зовнішнього вигляду нанотрубок з міддю і без неї можна бачити, що осадження відбулося як на підкладку між трубками, так і на самі трубки, причому покриття трубок по їх периметру дуже рівномірне (Рис. 15). Товщина шару покриття  $\sim 100$  нм.

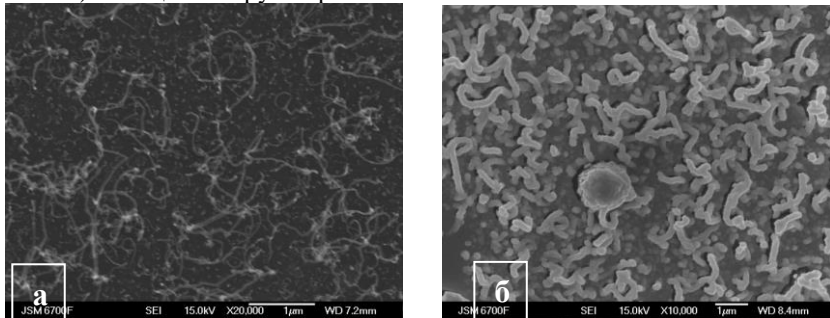


Рис.15 Вигляд ВНТ на поверхні Si/SiO<sub>2</sub> до (а) та після (б) обмінення

Аналіз гістограм розподілу нанотрубок за діаметрами до та після обмінення (Рис.16) свідчить про те, що середня товщина необмідених ВНТ складає  $\sim 20-35$  нм, тоді як обмідені мають товщину в межах  $\sim 180-230$  нм. Той факт, що після процесу обмінення 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.

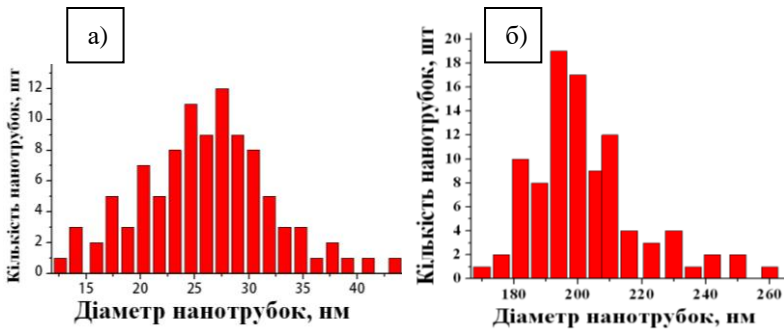


Рис. 16 Гістограми розподілу нанотрубок за діаметрами: а) ВНТ до обміднення, б) ВНТ після обміднення

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, і це підтверджує висновок про рівномірне покриття трубок металом при заповненні ним простору між трубками.

Таким чином, в п'ятому розділі викладено результати комплексу виконаних робіт по отриманню на поверхні підкладки композиту метал-ВНТ, де моделлю металевої матриці з заданими характеристиками виступає мідь.

## ОСНОВНІ 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, отримано модельний композит метал-ВНТ у вигляді міді, нанесеної на ВНТ. 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 ( $2-5 \cdot 10^4$  Па) з випаровуванням 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 випаровуванням 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  $V_{\text{розр}}=70-250$  В,  $I_{\text{розр}}=1-6$  А; багатосіткового електростатичного регулятора густини плазмового потоку в межах  $10^{16}-10^{13}$  м<sup>-3</sup>, який дозволив 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<sup>-3</sup> 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 і температурі 600-650°C, вироблено вуглецеві нанотрубки завдяки сформованому прошарку з фаз втілення та, частково, гідридних. Показано, що збільшення глибини

наводненого шару поверхні сплаву ВТ1-0 з  $\sim 100$  нм до  $\sim 200$  нм дозволяє збільшити кількість ВНТ на одиницю площі в  $\sim 25$  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  $\sim 200$  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<sup>-3</sup> 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 ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### Статті у вітчизняних фахових наукових виданнях:

1. **Хомінич А.І.** Система контролю температури підкладки під час осадження відсепарованих вуглецевих плазмових потоків / В.Є. Панарін, М.Є. Свавільний, **А.І. Хомінич** // Проблеми тертя та зношування. – 2008. – № 50. – С.190–193.

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

2. **Фаустова (Хомінич) А.І.** Механізми формування фуллереноподібних структур из плазми при электродуговом распылении графита / В.Е. Панарин, Н.Е. Свавильный, **А.И. Фаустова (Хомінич)** // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2009. – т.7. – № 2. – С. 331–343.

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

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

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



4. **Хомінич А.І.** Потенційні можливості зміцнення ріжучого інструменту композиційними покриттями з вуглецевими нанотрубками / В.Є. Панарін, М.Є. Свавільний, **А.І. Хомінич** // Проблеми тертя та зношування. – 2011. – №.5. – С. 5–16.

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

5. **Хомінич А.І.** Створення дифузійного бар'єру на міжфазній поверхні композиційних покриттів, зміцнених вуглецевими нанотрубками / В.Є. Панарін, М.Є. Свавільний, **А.І. Хомінич**, М.В. Кіндрачук, А.О. Корнієнко // Журнал нано- та електронної фізики. – 2017. – 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. **Khominich A.I.** The behavior dynamics of a droplet phase in vacuum arc discharge plasma in chemically active gas nitrogen / V.E. Panarin, N.E. Svavilny, **A.I. Khominich** // Journal of Materials Research and Technology. – 2017. – V.6. – Iss.3. – P. 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. **Хоминич А.И.** О вероятном сценарии возникновения и роста одностенных углеродных нанотрубок в плазме дугового разряда / Н.Е. Свавильный, В.Е. Панарин, **А.И. Хоминич** // Нанотехника. – 2010. – №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. **Фаустова (Хоминич) А.И.** Механизмы формирования наноразмерных углеродных структур из плазмы при электродуговом распылении графита / В.Е. Панарин, Н.Е. Свавильный, **А.И. Фаустова (Хоминич)** // Тези II міжнародної конференції «Нанорозмірні системи. Будова–властивості–технології». НАНСИС. Київ, ІМФ НАНУ. – 2007 – с. 560.

*Особистий внесок здобувача:* аналіз взаємодії випаровуваних з графітового аноду наночасток з плазмовим середовищем. **(Форма участі очна).**

9. **Хоминич А.И.** Выращивание углеродных нанотрубок с добавлением плазменной компоненты веществ / В.Е. Панарин, Н.Е. Свавильный, **А.И. Хоминич** // Міжнародна науково-технічна конференція, присвячена 65-й річниці заснування

Інженерно-фізичного факультету НТУУ КПІ», "Матеріали для роботи в екстремальних умовах -2", Київ. – 2009. – 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. **Хоминич А.И.** Особенности выращивания углеродных наноструктур на подложках из кремния // В.Е. Панарин, Н.Е. Свавильный, **А.И. Хоминич** // II Международная научная конференция «Наноструктурные материалы-2010: Беларусь-Россия-Украина. НАНО-2010», г. Киев. – 2010. – С.524. (**Форма участі очна**)

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

11. **Хоминич А.И.** Кількісний аналіз розподілу каталітичних центрів вирощування вуглецевих нанотрубок методом CVD / В.Є. Панарін, М.Є. Свавільний, **А.И. Хоминич**, В.М. Писаренко, В.С. Чорний, В.А. Дем'янов // Міжнародна науково-технічна конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах-3», м. Київ. НТУУ «КПІ». – 2010. – 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. **Хоминич А.И.** Модернизация вакуумной установки ННВ-6,6 для расширения возможностей формирования УНТ // В.Е. Панарин, Н.Е. Свавильный, **А.И. Хоминич** // 3 Международная конференция HighMatTech, г. Киев, организатор: ИПМ НАНУ, место проведения: НТУУ «КПИ». – 2011. – С. 71. (**Форма участі очна**)

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

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

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

14. **Хоминич А.И.** Механизм образования углеродных нанотрубок / Н.Е. Свавильный, В.Е. Панарин, **А.И. Хоминич** // II Міжнародна науково-практична конференція “Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології і фотовольтаїка”, ПМІТФ-2013, м. Кременчук, Україна. – 2013. – 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. **Хомінич А.І.** Кількісна обробка зображень нікелевих каталітичних центрів для вирощування вуглецевих нанотрубок / В.Є. Панарін, М.Є. Свавільний, **А.І. Хомінич**, Є.В. Іващенко // 4-я міжнародна конференція «HighMatTech-2013», г.Київ, НТУУ «КПІ», – 2013. – С.36. (**Форма участі очна**)

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

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

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

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

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

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

*Особистий внесок здобувача:* аналіз процесів коагуляції плівок метал-каталізатора під дією високотемпературного відпалу в вакуумі.

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

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

20. **Хомінич А.І.** Триботехнічні властивості композиційних метал-нановуглецевих покриттів, отриманих з використанням магнетронного розпилення матеріалів / В.Є. Панарін, М.Є. Свавільний, **А.І. Хомінич**, Є.В. Корбут // Міжнародна науково-

технічна конференція «Сучасні проблеми машинознавства», Київ, НАУ. – 2013. – С.4. **(Форма участі очна)**

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

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

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

22. **Хомінич А.І.** Динамика поведіння капельної фази в плазменних потоках вакуумно-дугового розряду с додаванням хімічески активного газу / В.Є. Панарин, Н.Є. Свавільний, **А.І. Хомінич** // Збірник праць IV-ї міжнародної конференції «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану», м. Київ. – 2015. – С.142-144. **(Форма участі очна)**

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

23. **Хомінич А.І.** Синтез углеродных наноструктур для формирования композитных покрытий / **А.І. Хомінич** // 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. – 2016. – С. 110. **(Форма участі очна)**

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

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

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

### **Патенти України:**

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

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

26. **Хомінич А.І.** Спосіб отримання композиційного покриття з наноструктурним

вуглецевим зміцнювачем / М.Є. Свавільний, В.Є. Панарін, **А.І. Хомінич** // Патент України на винахід №103869. – 2013. – 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. **Хомінич А.І.** Спосіб одержання вуглецевих нанотрубок на титановій підкладці / В.Є. Панарін, М.Є. Свавільний, **А.І. Хомінич**, А.А. Школа // Патент України на винахід №115944. – 2018. – 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.

## АНОТАЦІЯ

**Хомінич А.І. Плазмохімічний синтез та будова шарів вуглецевих нанотрубок, призначених для створення композиційних покриттів.** – Рукопис.

*Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 - матеріалознавство. Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2018.*

Дисертацію присвячено вирішенню актуальної науково-технічної задачі створення композиційних покриттів зі зміцнюючою компонентою у вигляді ВНТ.

Запропоновано нову феноменологічну модель динаміки протікання фізико-хімічних процесів дугового розряду високих тисків з випаровуванням анодом на дрейфуючих в розрядному проміжку наночастках з атомів вуглецю. Показано, що визначальну роль в еволюції складних вуглець-металевих наночасток відіграє іонна компонента суміші парів вуглецю, металів, газів.

Встановлено параметри синтезу ВНТ на промисловій установці ННВ-6,6 типу «Булат». Виготовлено джерело іонів (розрядна комірка типу Пеннінга), доповнене системою електростатичного керування плазмовим потоком.

Вивчено вплив плазмової компоненти на процеси синтезу ВНТ. Показано, що додавання в зону синтезу ВНТ плазмової компоненти робочого газу дозволяє отримувати на підкладці SiO<sub>2</sub> покриття у вигляді шару орієнтованих ВНТ висотою до 10-11 мкм та зменшити температуру синтезу на ~150°C.

Висунуто та реалізовано ідею формування дифузійного бар'єру на поверхнях сплавів марок ВТ1-0 та ВТ6 у вигляді гідридних сполук. 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.

Розроблено та виготовлено пристрій для вакуумного випаровування міді. Показано, що мідь, нанесена розробленим способом напилення металів на УНТ, рівномірно вкриває поверхню трубок і простір між ними.

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

## АННОТАЦІЯ

**Хоминич А.И. Плазмохимический синтез и строение слоёв углеродных нанотрубок, предназначенных для создания композиционных покрытий.** – Рукопись.

*Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 – материаловедение. – Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины, Киев, 2018.*

Диссертация посвящена решению актуальной научно-технической задачи создания композиционных покрытий с упрочняющей компонентой в виде УНТ путём экспериментального исследования процессов синтеза углеродных наноструктур методами CVD (chemical vapor deposition) та PECVD (plasma enhanced CVD) на металлических и неметаллических подложках и исследованию условий формирования покрытий на их отдельных этапах.

Предложена новая феноменологическая модель динамики протекания физико-химических процессов дугового разряда высоких давлений ( $2\text{-}5 \cdot 10^4$  Па) с испаряемым анодом на дрейфующих в разрядном промежутке наночастицах из атомов углерода. Показано, что решающую роль в эволюции сложных углерод - металлических наночастиц играет ионная компонента рабочей смеси паров углерода, металла, газа. Данные представления использовались в дальнейшем при постановке экспериментальных исследований по синтезу УНТ методами CVD та PECVD.

Установлены параметры синтеза УНТ на базе промышленной установки ионно-плазменного напыления ННВ-6,6 И1 типа «Булат»: толщина плёнки катализатора, при которой происходит эффективный синтез УНТ необходимой морфологии, составляет  $\sim 10\text{-}15$  нм, при этом размеры каталитических центров, пригодных для роста УНТ, находятся в пределах 5-50 нм. Установлено, что увеличение температуры подложек в разных экспериментах от  $500^\circ\text{C}$  до  $800^\circ\text{C}$  приводит к более эффективному синтезу УНТ.

С целью получения ионной компоненты углерода с заданной энергией и регулируемой плотностью спроектирован, изготовлен и использован источник ионов на основе разрядной ячейки типа Пеннинга, дополненная запатентованной системой электростатического управления плазменным потоком из ячейки.

Изучено влияние плазменной компоненты на процессы синтеза УНТ и образование аморфной углеродной составляющей на поверхностях подложек и получаемых наноструктур. Установлено, что добавка кислорода в зону синтеза позволяет варьировать толщину аморфного слоя за счёт образования газообразного окисла аморфного углерода, который удаляется путём откачивания из вакуумной камеры.

Показано, что сочетание добавления в зону синтеза УНТ плазменной компоненты рабочего газа с подачей на нагревательный столик потенциала смещения позволяет получать на подложке  $\text{SiO}_2$  покрытие в виде слоя ориентированных УНТ высотой до 10-11 мкм и снизить температуру синтеза на  $\sim 150^\circ\text{C}$ .

С целью реализации синтеза УНТ непосредственно на подложках из титановых сплавов марок ВТ1-0 и ВТ6 предложена и реализована идея формирования диффузионного барьера на их поверхностях в виде гидридных соединений, которые являются фазами внедрения и могут эффективно задерживать диффузию атомов металла-катализатора вглубь материала подложки. По результатам данных гравиметрии была установлена зависимость глубины проникновения водорода от параметров наводороживания – давления газа, температуры подложки, времени наводороживания. Показано, что увеличение глубины наводороженного слоя поверхности сплава ВТ1-0 с  $\sim 100$  нм до  $\sim 200$  нм позволяет увеличить количество УНТ на единицу площади в  $\sim 25$  раз.

Разработано и изготовлено устройство для вакуумного испарения меди. Показаны результаты покрытия медью поверхности УНТ. С помощью сравнительного количественного анализа РЭМ - изображений исходного состояния с напыленным установлена толщина слоя покрытия ( $\sim 100$  нм). Показано, что медь, нанесённая разработанным способом напыления металлов на УНТ, равномерно покрывает всю поверхность трубок, а также равномерно заполняет пространство между трубками.

**Ключевые слова:** *углеродные нанотрубки, CVD-синтез, плазменное стимулирование, наноразмерные каталитические центры, композиционные покрытия, диффузионный барьер.*

## SUMMARY

**Khominich A.I. Plasmochemical synthesis and structure of carbon nanotubes layers intended for the creation of composite coatings.** – Manuscript.

*Thesis for the degree of Candidate of Technical Sciences in specialty 05.02.01 – Materials Science; Frantsevich Institute for Problems of Materials Sciences, NAS of Ukraine, Kyiv, 2018.*

The thesis is devoted to the solution of the actual scientific and technical problem of creating composite coatings with a reinforcing component in the form of

CNTs by the experimental study of the processes of synthesis of carbon nanostructures using CVD (chemical vapor deposition) and PECVD (plasma enhanced CVD) methods on metallic and nonmetallic substrates and studying the conditions for the formation of coatings on their separate stages. A new phenomenological model of the physicochemical processes dynamics during the carbon atoms evaporation from anode in arc discharge of high pressures ( $2\cdot 5\cdot 10^4$  Pa) is proposed. It is shown that the ion component of the carbon, metal and gas vapors mixture plays a decisive role in the evolution of composite carbon-metal nanoparticles. This idea was used in the formulation of the further experimental studies.

The parameters of CNT synthesis by the CVD and PECVD methods in industrial installation of ion-plasma sputtering NNV-6,6 «Bulat» were established: the thickness of the catalyst film at which an effective desired morphology CNTs synthesis occurs is  $\sim 10\text{-}15$  nm, while the sizes of catalytic centers suitable for the growth of CNTs are within the range of  $\sim 5\text{-}50$  nm. It is established that the substrate temperature growth in different experiments from  $500^\circ\text{C}$  to  $800^\circ\text{C}$  leads to a more efficient synthesis of CNTs.

In order to obtain the carbon ion component with a predetermined energy, the ion source based on a Penning-type discharge cell was designed, fabricated and used. The Penning source was supplemented with patented system of electrostatic control of the plasma flow from the cell.

The effect of the plasma component on the CNT synthesis processes and the formation of an amorphous carbon component on the substrates and the resulting nanostructures surfaces is studied. It has been established that the addition of oxygen to the synthesis zone makes it possible to vary the thickness of the amorphous layer due to the formation of gaseous carbon oxide, which is removed by pumping out from the vacuum chamber.

It is shown that the combination of adding of a working gas plasma component to the CNT synthesis zone with supplying a displacement potential to the heating stage allows obtaining the coating on the  $\text{SiO}_2$  substrate as a layer of oriented CNTs up to  $\sim 10\text{-}11$   $\mu\text{m}$  in height.

In order to realize the synthesis of CNTs directly on substrates made of titanium alloys VT1-0 and VT6, the idea of forming a diffusion barrier on their surfaces is proposed and implemented. As a diffusion barrier, the hydride compounds, which are implementation phases and can effectively trap the diffusion of metal catalyst atoms deep into the substrate material, were chosen. Based on the results of gravimetry data, the dependence of the hydrogen penetration depth on the hydrogen saturation parameters (gas pressure, substrate temperature, hydrogenation time) was established. It is shown that the increase in the depth of the surface hydrogenated layer of the VT1-0 alloy from  $\sim 100$  nm up to  $\sim 200$  nm allows increasing the amount of CNT per unit of surface up to  $\sim 25$  times.



The device for copper vacuum evaporation was designed and manufactured. The results of copper surfaces coating with CNTs are shown. Using a comparative quantitative SEM images analysis of the initial state with the deposited layer, the coating layer thickness was established (~ 100 nm). It is shown that copper deposited by the developed method of metals sputtering on CNTs evenly covers the entire surface of the tubes, and evenly fills the space between the tubes.

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