

ЕЛЕКТРОНИКА

УДК 539.2:546.26

ОСОБЛИВОСТІ РОСТУ І БУДОВИ КАТОДНОГО ДЕПОЗИТУ, ОТРИМАНОГО ПРИ ПЛАЗМОВО-ДУГОВОМУ СИНТЕЗИ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

УДОВИЦЬКИЙ В.Г., КРОПОТОВ О.Ю., СЛІПЧЕНКО М.І., ТУРБІН П.В., ЧІЧКОВ Б.М.

Проводиться критичний огляд опублікованих результатів, що стосуються утворення та властивостей катодного депозиту (КД), його ролі в процесі дугового розряду. Описуються оригінальні експериментальні результати власних досліджень авторів. Висловлюється припущення, що в процесі росту КД першою утворюється жорстка зовнішня оболонка, утворюючи подібну до чаші структуру.

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки (ВНТ), дуговий розряд, катодний депозит, механізм росту, мікроструктура, синтез.

1. Вступ

Прогрес у розвитку мікроелектроніки в попередні декілька десятиліть надзвичайно великий і вражаючий, зокрема, в питаннях масштабування і розвитку кремнієвих великих інтегральних схем, як за функціональністю, так і за кількістю елементів та складністю їх будови. Вартість одного транзистора на кремнієвому чипі за попередні 40 років зменшилась в понад 10^6 разів, а кількість транзисторів в одному чипі збільшилась також в понад 10^6 разів [1]. Передовими виробниками електронних виробів вже давно подолано принципний бар'єр кількості транзисторів в одному чипі – 10^9 одиниць. Це стало можливим завдяки успішному використанню мініатюризації, яка була головною тенденцією в розвитку технологій мікроелектроніки в зазначений період. Компанія Intel повідомила, що в 2017 році почала випуск чипів з використанням 10-нанометрової технології, в 2018 році планувала освоїти 7-нанометрову технологію, а в 2021 році – 5-нанометрову. На номограмі (рис. 1) наведено фактичні дані (станом на 2017 рік) і прогноз розвитку світового ринку (в млрд дол. США) напівпровідникових приладів, які вироблені за технологіями з різними мінімальними технологічними розмірами [2].

Мікроелектроніка зараз фактично в більшості випадків вже стала наноелектронікою. Подальший розвиток наноелектроніки традиційним шляхом зменшення розмірів окремих елементів і збільшення щільності їх упакування стикається з надзвичайними технологічними (а відповідно і фінансовими) труднощами. Але головне в тому, що на шляху подальшого зменшення розмірів окремих елементів стоять фізичні обмеження, обумовлені фундаментальними законами кван-

тової фізики. Тому надзвичайно важливим є створення і використання в наноелектроніці нових матеріалів, на основі яких можуть бути створені електронні елементи з нанорозмірами і навіть з новими принципами їх функціонування. Надзвичайно перспективними в цьому сенсі є нові вуглецеві 0D-, 1D- та 2D-вимірні наноструктури – фулерени, ВНТ, графени.

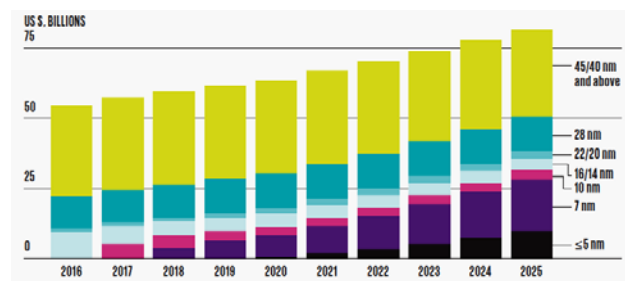


Рис. 1. Дані і прогноз розвитку світового ринку напівпровідникових приладів

Великі можливості використання нових вуглецевих матеріалів в електроніці, як уже практично реалізованих, так і потенційно можливих, привели до створення на рубежі тисячоліть в електроніці нового напрямку – так званої «вуглецевої електроніки» (carbon-based electronics), який зараз активно розвивається.

Концепція вуглецевої електроніки передбачає можливість виготовлення різноманітних електронних приладів, зокрема, гнучких, здатних розтягуватися, та біоінтегрованих виключно (або в основному) на основі різних вуглецевих матеріалів. Фахівці прогнозують значні досягнення у вуглецевій електроніці [3 – 5].

На даний час найширше застосовуються в електроніці ВНТ (1D-наноструктури), на основі яких вже виготовлені транзистори (навіть одноелектронні), діоди, різноманітні сенсори, суперконденсатори, сонячні елементи, світловипромінюючі панелі, електрохімічні джерела живлення, тощо [3 – 6]. Вони відкривають широкі перспективи для подальшого розвитку наноелектроніки [7], зокрема, нових напрямків електроніки – іоноелектроніки [8], спінтроніки [9]. Виготовлення наноелектронних приладів на основі окремо взятих ВНТ потребує розробки і впровадження складних технологій, які б дозволили маніпулювати з окремо відібраними ВНТ з потрібними властивостями, зокрема, позиціонувати і закріплювати їх в потрібному місці твердотільної схеми та забезпечувати їх надійну електричну комутацію. Такі технології зараз використовуються лише в умовах сучасно обладнаних лабораторій і тому на цей час при виготовленні приладів на основі ВНТ, зазвичай, використовуються їх масиви, які попередньо синтезуються різними методами або

виросуються безпосередньо на потрібних підкладках [10, 11].

Все зазначене вище, обумовлює високу актуальність розробки продуктивних відтворюваних методів синтезу ВНТ. Методів і технологій виробництва ВНТ зараз відомо вже досить багато [12, 13], але найпридатнішими для масового і контрольованого виробництва є три методи: абляція графіту в дуговому розряді (плазмово-дуговий метод), лазерна абляція графіту, хімічний синтез з парів (CVD-synthesis). Аналіз публікацій свідчить, що з цих методів на даний час найчастіше застосовується плазмово-дуговий метод (ARC-synthesis), який історично був першим методом, що почав широко застосовуватися для синтезу різних вуглецевих наноструктур після початку так званої «ери вуглецевих матеріалів», яка розпочалася після відкриття в 1985 році фулеренів. При синтезі вуглецевих наноструктур плазмово-дуговим методом із живленням дуги постійним струмом витрачається (випаровується) анод. Частина атомів чи кластерів вуглецю при цьому конденсується на катоді, утворюючи так званий катодний депозит, а інша частина – на інших поверхнях вакуумної камери, в якій протікає процес. Вивченню властивостей КД, зокрема, його морфології, складу, структурі присвячено багато робіт, оскільки КД суттєво впливає на процес плазмово-дугового синтезу, на властивості і кількість ВНТ, отриманих в процесі синтезу. При цьому досить часто результати, опубліковані різними авторами, слабо корелюють між собою. Це можна пояснити великою залежністю процесу плазмово-дугового синтезу і властивостей КД, що утворюється при цьому, від багатьох факторів – плазмоутворюючого газу, тиску в камері, розміру камери, розміру і конфігурації аноду і катоду, напруги на електродах, густини струму. Зрозуміло, що ці фактори в дослідженнях різних авторів точно не збігаються.

Мета даної роботи – провести критичний огляд основних опублікованих експериментальних результатів і закономірностей, що стосуються утворення і властивостей КД в процесі плазмово-дугового синтезу вуглецевих наноструктур, і представити результати власних експериментальних досліджень морфології, складу і структури КД, отриманих у процесі плазмово-дугового синтезу вуглецевих наноструктур.

2. Деякі історичні аспекти застосування плазмово-дугового методу синтезу фулеренів та вуглецевих нанотрубок

Історичне наукове відкриття – перший синтез фулеренів, яке справедливо вважають одним з найвагоміших наукових відкриттів ХХ століття, сталося в 1985 році [14]. Перші фулерени були експериментально синтезовані в процесі лазерної

абляції графітової мішені і подальшій конденсації парів вуглецю в атмосфері гелію. Річард Смоллі – один з першовідкривачів фулеренів, в лекції, прочитаній ним при врученні йому Нобелівської премії за це відкриття, так сформулював основний принцип синтезу фулеренів (а як виявилось потім і ВНТ): «Ми розуміємо тепер, що для утворення багатьох мільярдів цих об'єктів з такими дивними властивостями симетрії потрібно всього лише отримати пару із атомів вуглецю і дати їй сконденсуватися в атмосфері гелію» [15].

Наступним важливим кроком у розвитку фулеренової тематики було відкриття Кретчмером з колегами методу виділення фулеренів із сажі шляхом їх екстракції неполярними розчинниками Фулеренову сажу для своїх досліджень вони тоді отримували традиційним для електронної мікроскопії шляхом резистивного термічного випаровування загостреного кінця графітового стрижня при протіканні струму через його електричний контакт з графітовою пластиною в камері, заповненій гелієм [16, 17]. Але такий метод не є продуктивним. Разом з тим, дуговий розряд між двома графітовими електродами є одним з найдоступніших, продуктивних і придатних для практичної реалізації такого завдання (отримання вуглецевої пари). Тому після відкриття способу виділення фулеренів із сажі шляхом їх екстракції багато дослідників, бажаючи займатися новою перспективною тематикою, почали здійснювати плазмово-дуговий синтез фулеренової сажі. Нове важливе відкриття у вуглецевій тематиці було зроблено в 1991 році – японський спеціаліст з електронної мікроскопії С. Ідзима (S. Iijima) при дослідженні вуглецевого матеріалу, отриманого в процесі дугового розряду між графітовими електродами, виявив ВНТ [18] (близько 50000 цитувань). Тому багато дослідників ВНТ в своїх публікаціях, вказують, що С. Ідзима першим синтезував ВНТ, але це не зовсім так. Віддаючи належне блискучому експериментатору С. Ідзимі, який дійсно першим почав цілеспрямовані систематичні дослідження ВНТ за допомогою сучасної просвічуючої електронної мікроскопії, варто зазначити, що і до нього вже були синтезовані ВНТ, опубліковані їх знімки, проведено ряд теоретичних розрахунків і зроблено припущення про можливість утворення вуглецевих трубчатих структур [19 – 21]. До того ж, у цій вже історичній роботі [18] С. Ідзима досліджував матеріал, отриманий не ним самим, а його колегою Й. Андо (Y. Ando) в процесі дугового розряду між графітовими електродами. Про це сказано в зазначеній роботі, а в наступних публікаціях, що стосувалися синтезу і характеристики ВНТ, згадані експериментатори вже були співав-

торами. Особливості установки і плазмодугового процесу синтезу ВНТ та всю історію їх досліджень Й. Андо висвітлив у [22].

3. Дослідження катодного депозиту

3.1. Аналіз публікацій, що стосуються різних аспектів утворення і властивостей катодного депозиту

Однією з перших робіт, в якій безпосередньо досліджувався КД, отриманий в плазмодуговому процесі між графітовими електродами, була робота [23]. Автори проводили процес в He та Ag за умов різних тисків, на постійному та змінному струмах. Діаметр катода становив 6 мм, анода – 9 мм, відстань між ними при горінні дуги становила 1 мм. Було виявлено, що отриманий КД складався з двох частин – м'якої внутрішньої частини чорного кольору (серцевина) та міцної зовнішньої оболонки сірого кольору. На рис. 2 наведено фото КД, що утворився на катоді. Внизу показано загальний вигляд КД на катоді, зверху – торець КД, відокремленого від катода [23].

Автори за допомогою електронномікроскопічних досліджень виявили, що м'яке ядро КД складається головним чином з різних наночастинок вуглецю і багатостінних ВНТ, а тверда зовнішня оболонка нанотрубок практично не містить. При тиску 20 Торр нанотрубок в серцевині майже не було виявлено. Оптимальний тиск для утворення ВНТ становив 500 Торр. При проведенні процесу на змінному струмі вихід нанотрубок був значно меншим у порівнянні з процесом на постійному струмі. У роботі [24] автори також вивчали КД, отриманий у вуглецевій плазмі дугового розряду, і вплив на нього різних газів та їх тиску в камері в умовах протікання процесу. Автори вказують, що КД складається з двох частин – зовнішньої і внутрішньої. Фото отриманого в цій роботі КД наведено на рис. 3.

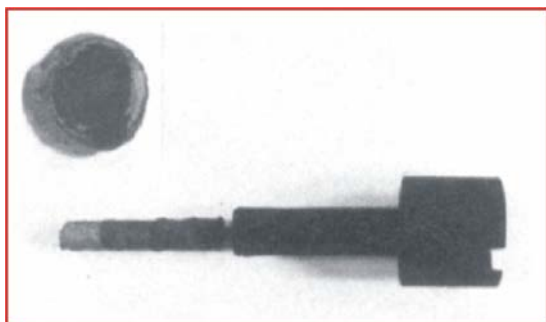


Рис. 2. Фото катода з КД на ньому (знизу) та торця КД (зверху) [23]

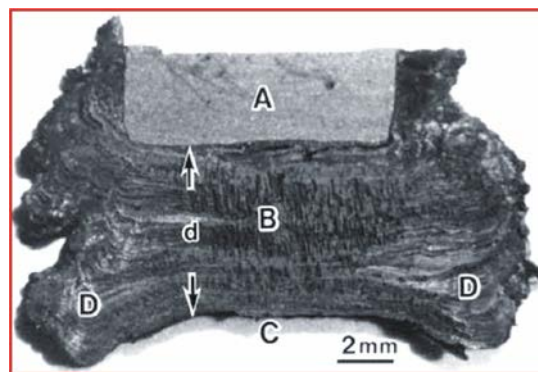


Рис. 3. Фото КД в розрізі: А – графітовий катод діаметром 10 мм, В – внутрішня частина КД (d – його довжина), D – зовнішня частина КД, С – зовнішня поверхня КД з боку аноду [24]

Автори, характеризуючи будову КД, відмічають, що в його внутрішній частині спостерігається стовбчаста структура росту, яка містить ВНТ, а зовнішня частина КД має типову графітову структуру і ВНТ в ній майже не містяться. Аналізуючи будову КД, представлену на фото (див. рис. 3), важко помітити різницю в морфології його внутрішньої і зовнішньої частини, на відміну від фото мікроструктури КД, отриманих іншими авторами і в наших дослідженнях. Висновок про вміст ВНТ в цих частинах КД зроблений на основі електронномікроскопічних досліджень. Автори відмічають, що КД зростає в широкому діапазоні тиску (10 Торр – 200 Торр) різних плазмутворюючих газів (He, Ag, CH_4). В He оптимальний для формування ВНТ тиск становив 50 Торр, в Ag синтез фулеренів помітно падає, а ВНТ практично не утворюються, в CH_4 утворення фулеренів не відбувалось, а ВНТ в КД виявлялися. Аналізуючи інформацію стосовно будови і вмісту КД, представлену в [23, 24], які були одними з перших публікацій, уже можна помітити деякі відмінності в отриманих результатах, які також часто мали місце і в подальших публікаціях. Це пояснюється, як уже відмічалось, багатофакторністю процесу утворення КД у вуглецевій плазмі дугового розряду.

Дослідження вуглецевої плазми дугового розряду здійснюються з метою вивчення фундаментальних закономірностей фізики дугової плазми, яка знаходить широке практичне застосування, та з практичною метою визначення оптимальних умов синтезу різних вуглецевих наноструктур. Що стосується синтезу ВНТ, які входять до складу КД, то практично важливим є визначення таких режимів дугового процесу, які дозволяють забезпечити максимальну швидкість росту КД і максимальний вміст ВНТ в них. Одним з головних параметрів, які впливають на швидкість формування КД, є швидкість абляції (випаровуван-

ня) аноду, в процесі чого утворюється вуглецева пара (нейтральні атоми і кластери + іони), з якої потім конденсується КД.

В [25] досліджувалася швидкість абляції графітового аноду залежно від його діаметра. Діаметр аноду варіювався в діапазоні 4 – 12,5 мм, в якості катода застосовувався охолоджуваний диск із міді діаметром 50 мм, відстань анод – катод становила 2 мм і підтримувалася автоматично. Дуговий розряд проводився в He за умов тиску 600 Торр. Було встановлено, що швидкість абляції аноду зменшується при збільшенні його діаметра приблизно до 8 мм, а при подальшому збільшенні діаметра залишається постійною. Важливою особливістю стало те, що при малих діаметрах аноду (< 4 мм) швидкість його абляції різко зростала. Це явище автори пояснили тим, що при більших діаметрах аноду навколо нього існує негативна оболонка, яка відштовхує електрони. В таких умовах максимальна швидкість абляції аноду спостерігається тоді, коли діаметр аноду збігається з діаметром каналу дуги (~ 6 мм). У разі, якщо діаметр аноду становить < 4 мм, навколо аноду вже утворюється позитивна оболонка, яка притягує електрони, що приводить до суттєвого збільшення швидкості абляції аноду [25, 26].

Дві закономірності зростання КД у вуглецевій плазмі дугового розряду відмічаються в [27]: 1) при збільшенні відстані анод – катод швидкість росту КД падає; 2) при збільшенні струму в дузі (при постійній відстані анод – катод) діаметр КД збільшується. Ці закономірності автори пояснюють зміною густини плазми в проміжку анод – катод і зміною потоку атомів і кластерів вуглецю на бічну поверхню катода з боку аноду. В даній роботі автори також стверджують, що за умови струму дуги ≤ 40 А утворення катодного депозиту не відбувалося, але не дають пояснення цьому факту.

У роботі [28] досліджувалася залежність діаметра КД (5,5 – 8 мм) та швидкості нарощування його маси (20 – 350 мг/хвилину), а також типу та кількості ВНТ в ньому від тиску He в камері (100 – 2000 Торр), величини струму в дузі (55 – 160 А), швидкості зменшення довжини аноду за рахунок його випаровування, тобто швидкості його наближення до катода (0,65 – 8 мм/хвилину) для забезпечення сталої відстані анод – катод (0,4 – 4,2 мм). Діаметр аноду в цьому дослідженні в більшості випадків становив 6 мм, а діаметр катода, на якому нарощувався КД, – 15 мм. Автори відмічають тенденцію до збільшення кількості ВНТ і, відповідно, зменшення частинок графіту в КД при збільшенні тиску He і зменшенні струму дуги.

Використовуючи аноди з графіту (діаметром 6 та 12 мм) і катода з графіту та міді, що мали різну оригінальну конструкцію, яка забезпечувала електричну ізоляцію бокової поверхні катода, в [29] було експериментально встановлено, що майже весь струм дуги протікає через торцеву поверхню катода, яка повернена до аноду, і що майже весь струм дуги забезпечувався електронами. При цьому в експериментах також за допомогою спеціальних термопар та інфрачервоних (ІЧ) – пірометрів визначалася температура катода в місці наростання КД. Вона в режимі стаціонарного горіння дуги за цими вимірюваннями доходила до 1270 К, що за висновком авторів була достатньою для високої термоелектронної емісії з катода, яка забезпечувала електрони для горіння дуги. В роботах інших авторів, які будуть розглянуті далі, вказується значно вища за 1270 К температура на торцевих частинах аноду та катода в процесі дугового розряду між ними. Експерименти проводилися в He за тиску 500 Торр. Струм дуги становив 65 А. Аналізуючи отримані результати, автори відмічають важливу роль КД у процесі горіння дуги, оскільки цей процес через деякий час після загоряння дуги практично реалізується не між двома графітовими електродами, а між графітовим анодом і КД, який утворився на катоді.

В розглянутих вище, а також в переважній більшості опублікованих на цей час робіт стосовно плазмово-дугового синтезу вуглецевих наноструктур, вивчалися дугові процеси, які протікали в системі електродів, розташованих співвісно і орієнтованих у просторі вертикально або горизонтально. За таких конфігурацій електродів більша частина вуглецю, що випаровується з аноду, конденсується, як відомо, на катоді, утворюючи КД. Цей депозит може містити різну кількість багатостінних ВНТ, але практично не містить одностінних ВНТ. Низкою досліджень було виявлено, що багатим на одностінні ВНТ є «павутиння» (web) з вуглецю, яке може при певних умовах утворюватися в камері, де проводиться плазмово-дуговий синтез. З метою збільшити кількість вуглецевого матеріалу, який конденсується не на катоді, а в просторі або на поверхні конструкційних елементів камери, було запропоновано проводити дуговий процес, в якому катод з загостреним кінцем було розташовано не співвісно з анодом, а під деяким кутом до нього (наприклад, 30°) [30]. Після проведення дугового процесу з таким розташуванням аноду і катода було отримано 3 типи продуктів: багато сажі з павутинням, яке містить одностінні ВНТ, невеликого розміру КД на поверхні катода і невеликі агрегати вуглецю на самому загостреному кінчику катода, подібні хвосту комети. Автори відмі-

чають також, що при такій конфігурації електродів понад 80 % вуглецевого матеріалу, який випарувався з аноду, перетворюється у вуглецеве павутиння, що містить ВНТ [31].

Одним з головних параметрів, який суттєво впливає на результати плазово-дугового синтезу вуглецевих наноструктур, є температура на аноді, який випаровується, і катоді, на поверхні якого утворюється КД, а також у просторі навколо аноду і катоду, де також утворюються різні вуглецеві наноструктури. Експериментальному і теоретичному вивченню цих питань присвячено ряд робіт різних авторських колективів. В роботі [32] було виконано комплекс експериментальних досліджень і моделювання температурного режиму на аноді (діаметр 6 мм) і катоді (діаметр 16 мм) в процесі дугового розряду між ними (струм 100 А) в середовищі He (тиск 660 мбар). Застосовувалася вертикальна конфігурація розташування електродів, анод знизу, катод зверху на відстані 3 мм від нього. Вимірювання температури поверхні катоду здійснювалося термопарами та ПЧ-пірометром. Було знайдено, що температура катоду на відстані 10 мм від його торця становить 1176 К, а на відстані 20 мм – 953 К. На відстані 5 мм від торця температура становила 1373 К – 1573 К. Методом числового моделювання автори отримали температуру на поверхні аноду і катоду на різних відстанях від їх торців, між якими відбувався дуговий розряд (рис. 4). Результати моделювання добре узгоджувалися з експериментально отриманими даними.

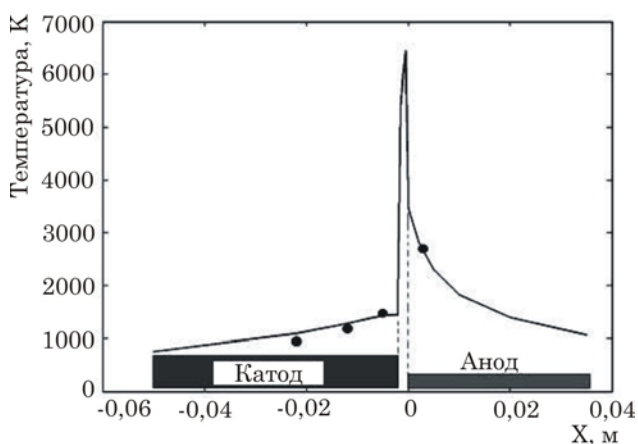


Рис. 4. Розподіл температури на поверхні аноду і катоду в процесі дугового розряду між ними за результатами числового моделювання [32]

Було встановлено, що пучки з одностінних ВНТ діаметром 0,8 нм утворювались на поверхні катоду в тому місці, де його температура становила близько 1173 К, а на поверхні катоду, де температура була ≥ 1773 К, утворювались вже багатостінні ВНТ з діаметром 1,4 нм і більше. Автори зробили висновок, що для утворення одностінних ВНТ потрібні нижчі температури, а при під-

вищенні температури атоми і кластери вуглецю мають змогу перебудовуватися в багатостінні ВНТ з меншою кривизною поверхні, що є енергетично вигіднішим у порівнянні з утворенням одностінних ВНТ, які мають більшу кривизну поверхні.

В [33] була створена установка оригінальної конструкції, в якій зонд з тонкого вольфрамового дроту на короткий час вводився в зону дугового розряду. Потім зонд діставали з камери і за допомогою електронної мікроскопії та раманівської спектроскопії аналізували вуглецеві наноструктури, що осіли на його поверхні на різних відстанях від оплавленої частини зонду, яка потрапляла в центр дугового розряду, де температура була значно вищою за температуру плавлення вольфраму. Конфігурація розташування електродів також була вертикальною – катод діаметром 13 мм розташовувався над анодом діаметром 5 мм. Анод мав по осі отвір діаметром 3 мм, який заповнювався дрібнодисперсним порошком графіту з домішками Ni та Y, які слугували каталізаторами утворення ВНТ. Розподіл температур на різних відстанях від центру дугового розряду, тобто в різних місцях зонду, на якому осідали вуглецеві наночастинки, визначався за допомогою числового моделювання. Отримані результати розподілу температур залежали від терміну знаходження зонду в дузі. Для терміну 30 мс цей розподіл наведено на рис. 5.

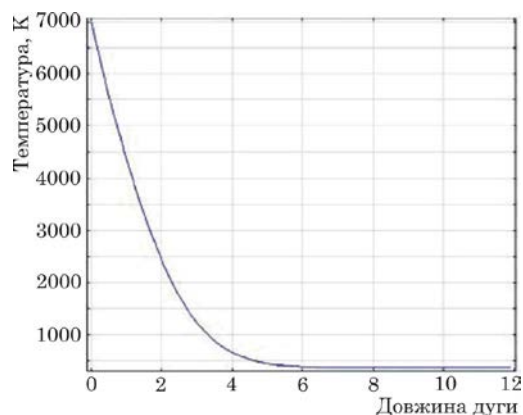


Рис. 5. Розподіл температур на поверхні зонду на різних відстанях від центру дугового розряду за результатами моделювання [33]

Автори зробили висновок, що зона синтезу одностінних ВНТ в їхніх експериментах знаходилась на відстані 3 – 11 мм від центру дугового розряду, довжина ВНТ немонотонно збільшувалась при збільшенні відстані від дугового розряду, а їх діаметр та хіральність слабо залежали від цієї відстані.

Дослідження отриманих дуговим методом вуглецевих наноматеріалів, які проводилися після їх діставання з камери, тобто *ex situ* (раманівська

спектроскопія, електронна мікроскопія, рентгівська дифрактометрія) є досить інформативними, але вони не дають змоги вивчати утворення вуглецевих наноструктур безпосередньо у камері в самому процесі синтезу (in situ) і зіставляти процес утворення наноструктур з характеристиками плазми, в якій цей процес відбувається. Цікавими і інформативними є нові дослідження, виконані in situ в Принстонській лабораторії фізики плазми (Princeton Plasma Physics Laboratory), які були нещодавно опубліковані в [34, 35]. У зазначених експериментах для дослідження розміру і концентрації вуглецевих наночастинок, які знаходилися в різних зонах дугової плазми, застосовувалися методи індукованого лазером світіння (laser-induced incandescence) та когерентного розсіювання Релея-Бріллюена (Coherent Rayleigh Brillouin Scattering), а методом оптичної емісійної спектроскопії (Optical Emission Spectroscopy) одночасно визначалася густина та температура плазми. Фото електродів і простору навколо них при дуговому розряді наведено на рис. 6 [35]. На ньому добре видно, як розподілені вуглецеві наночастинки між анодом та катодом і в просторі навколо них.

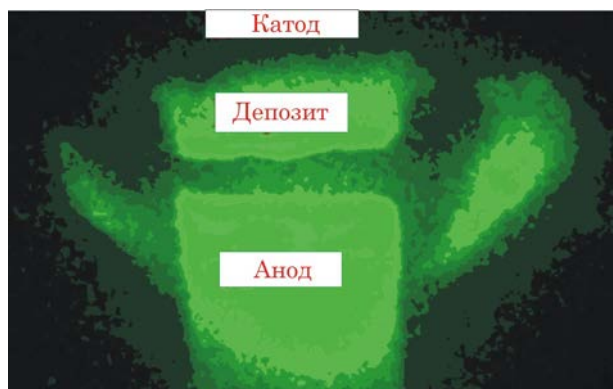


Рис. 6. Фото електродів і простору навколо них при дуговому розряді [35]

Ці експериментальні результати дозволили авторам запропонувати модель утворення наночастинок вуглецю у вуглецевій плазмі. Відповідно до моделі утворення наночастинок відбувається у вузькій ділянці простору, яка лежить за межами дуги на відстані ~ 5 см від її серцевини. Абляція вуглецю з аноду відбувається у вигляді молекул (кластерів), які потім у гарячій зоні дуги розпадаються на окремі атоми. Потім зазначені атоми вуглецю, рухаючись далі, утворюють у просторі малі кластери C_2 та C_3 , які в подальшому слугують будівельними блоками при утворенні різних наноструктур. Тому зі збільшенням відстані від центру дугового розряду і, відповідно, зменшенням температури конкретної зони (~ 6500 К в центрі дугового розряду і $4000 - 1500$ К у прос-

торі навколо нього) збільшується розмір вуглецевих наночастинок, які знаходяться в цій зоні. Даний факт підтверджено експериментально. Звичайно, вказані авторами [34, 35] геометричні розміри і температура зон, в яких відбувається утворення малих кластерів вуглецю, а потім і наноструктур різного розміру ($5 - 20$ нм), дійсні лише для конкретних умов дугового розряду. В наведених роботах його основні параметри були такими: діаметр аноду 6 мм, діаметр катоду $1,1$ см, катод розташовувався зверху над анодом, плазмоутворюючий газ – He, його тиск – 500 Торр, струм дуги – 60 А.

У роботах [36, 37] відмічається, що температура плазми є одним з найважливіших факторів при синтезі вуглецевих нанотрубок методом дугового розряду. При цьому вона залежить від багатьох факторів процесу і розрахувати її наперед є практично неможливим. Це обумовлює необхідність емпіричного визначення температури уже при проведенні самого процесу. У випадках, коли анод містить домішки металів-катализаторів дугового синтезу ВНТ (Fe, Ni, Co, Y), що досить часто використовується на практиці, автори використали безконтактний спектроскопічний метод вимірювання температури плазми. Суть його полягає в фіксації спектрів випромінювання елементів (металів-катализаторів), атоми яких присутні в плазмі, і подальшій аналітичній обробці їх характеристик (інтенсивності, частоти) двох найсильніших смуг, присутніх у спектрах цих елементів (наприклад, для Fe – $445,91$ та $446,17$ нм, для Ni – $499,2$ та $503,54$ нм, для Co – $453,1$ та $503,54$ нм). Співвідношення інтенсивностей і частот цих смуг залежить від температури. Це і дає змогу її визначити. Розподіл температур у просторі навколо дугового розряду для трьох різних умов процесу, що визначали максимальну температуру в серцевині розряду, отриманий в [36], наведено на рис. 7.

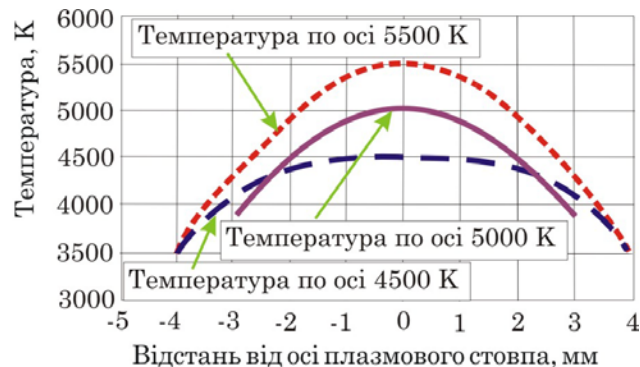


Рис. 7. Розподіл температури в просторі навколо дугового розряду для трьох різних температур у серцевині дуги [36]

Таким чином, із рис. 7 випливає, що максимальна температура в центрі дугового розряду (4500, 5000 і 5500 К) значно менша, ніж отримана в інших дослідженнях (див. рис. 4 та рис. 5), але пояснити причину такого розходження не має можливості, оскільки в [36] детально не наведені умови експерименту. Автори встановили, що найприйнятнішою (з точки зору максимального виходу ВНТ) температурою є 4800 К у центральній частині вуглецевої плазми. За умови нижчої температури утворюються більші за розміром частинки вуглецевих матеріалів, які утворюють тверду оболонку КД.

Від моменту виникнення на початку 1990-х років значного інтересу до ВНТ, обумовленого їх чудовими властивостями і широкими можливостями практичного застосування, було розроблено багато методів їх синтезу, а також запропоновані різні теоретичні моделі зростання ВНТ. Розуміння механізмів росту ВНТ при різних методах синтезу дуже важливе, оскільки дозволить знайти оптимальні умови синтезу ВНТ з точки зору максимального їх виходу, а також забезпечить можливість цілеспрямованого синтезу ВНТ з наперед заданими властивостями (одностінні, багатостінні, потрібного діаметра і довжини, з потрібною хіральною, орієнтовані масиви ВНТ або тонкі плівки з них). Зараз дуговий метод синтезу різних вуглецевих наноструктур, як зазначалося вище, є одним з найпридатніших для масового виробництва і тому його вивченню і відпрацюванню оптимальних технологічних параметрів, а також моделюванню присвячено багато досліджень.

В [38] на основі аналізу енергетичного балансу дугового розряду запропонована модель, в якій процеси в дуговому розряді і вуглецевій плазмі, що генерується і підтримується цим розрядом, розглядаються як такі, що саморегулюються за схемою: атоми і іони вуглецю, які утворилися при абляції аноду, конденсуються на катоді у вигляді КД і нагрівають його, забезпечуючи тим самим термоелектронну емісію з нього. Електрони, емітовані з КД, забезпечують провідність міжелектродного простору і, потрапляючи на анод, підтримують його в розжареному стані і абляцію з нього. Таким чином, відбувається саморегуляція між випаровуванням графітового аноду і утворенням КД, що і забезпечує протікання дугового розряду. Автори також зробили висновок, що дуговий розряд може протікати в двох режимах. Один з режимів, який має місце при підвищеній швидкості абляції аноду, характеризується суттєвим вкладом прихованої теплоти в енергетичний баланс катоду. Цей режим може бути вигідним для синтезу вуглецевих наноматеріалів з високим виходом. При ньому швидкість абляції з

аноду зменшується із збільшенням його діаметра. При другому режимі (він має місце за умови застосування анодів більшого розміру – з діаметром понад 8 мм) швидкість абляції з аноду практично не залежить від його діаметра і вклад прихованої теплоти в енергетичний баланс катоду є незначним.

Спроба подальшого розвитку концепції самоорганізації основних технологічних процесів при синтезі ВНТ у вуглецевій плазмі дугового розряду при введенні деяких спрощень реального процесу була зроблена в недавно опублікованій роботі [39].

Зараз запропоновано вже багато механізмів росту ВНТ, які можна класифікувати за трьома великими групами: ріст ВНТ з парової фази, ріст ВНТ з рідинної фази, утворення ВНТ за рахунок перетворень інших вуглецевих наноструктур, що відбуваються за високих температур у твердій фазі. Аналіз запропонованих моделей утворення ВНТ виходить за рамки даної роботи. Бажаючи можуть ознайомитися з такою інформацією, наприклад, в оглядах [40, 41] і цитованих в них публікаціях.

Незважаючи на велику кількість запропонованих моделей, навіть зараз розуміння механізму (або механізмів) зародження і росту ВНТ у дуговій вуглецевій плазмі залишається на досить низькому рівні. Існує ще багато незрозумілих і спірних питань, відповіді на які потрібно знайти [27, 40 – 43].

Однією з причин такої ситуації, на нашу думку, є те, що при дуговому синтезі ВНТ на результати цього процесу впливають багато взаємозалежних технологічних факторів. Окрім цього, сам вакуумний дуговий розряд і плазма, яку він генерує, незважаючи на понад 100-річну історію їх вивчення, є одними з найбільш не детермінованих і складних для контролю та управління в фізиці і технології плазми, оскільки багато процесів в них мають стохастичний характер [44 – 46]. Велику роль у виникненні і горінні дугового розряду та утворенні катодного депозиту, наприклад, відіграють так звані катодні плями, через які відбувається розряд на катод, але умови їх виникнення, кількість, розмір, закономірності переміщення по катоду і термін існування неможливо спрогнозувати і задати наперед, оскільки вони також мають стохастичний характер [46, 47].

3.2. Результати оригінальних експериментальних досліджень катодного депозиту та їх аналіз

3.2.1. Експериментальна частина

Дослідження дугового синтезу ВНТ здійснювалися на модернізованій вітчизняній вакуумній установці ВУП-5М. При модернізації потрібно було забезпечити її надійну експлуатацію в умо-

вах підвищеного виділення теплової енергії всередині камери. Для кращого відведення тепла від стінок вакуумної камери на її зовнішню поверхню було напаяно охолоджувач з мідної трубки, в якому циркулювала вода. Віконця в камері було замінено на віконця з кварцового скла з фторопластовими ущільнювачами. Як аноди використовувалися стрижні діаметром 6 мм із графіту надвисокої чистоти, як катоди – такі ж стрижні діаметром 6 мм або масивні циліндричні заготовки з графіту діаметром 50 мм.

Утворюючий плазму газ – Ar, його тиск становить 200 – 500 Торр. Відстань анод – катод після загоряння дугового розряду підтримувалася за допомогою спеціально сконструйованого механізму електроприводу на рівні 1 – 2 мм. В інших дослідженнях відстань анод – катод зазвичай оцінювалися непрямими методами, наприклад, за падінням напруги на міжелектродному зазорі. Але непрямі методи при вимірюванні відстані анод – катод можуть давати досить велику похибку. Тому авторами, поряд з використанням непрямих методів, здійснювалася низка прямих вимірювань даної відстані при горінні дуги в різних режимах. Вимірювання виконувалися за допомогою спеціально сконструйованої камери-обскури, прилаштованої до віконця вакуумної камери. За допомогою камери зображення аноду, катоду і проміжку між ними проектувалось в затемненій кімнаті на екран. По зображенню, знаючи діаметр електродів, була можливість досить точно вирахувати відстань між анодом і катодом у процесі горіння дугового розряду між ними, тобто тоді, коли прямі спостереження за проміжком анод – катод дуже ускладнені великою яскравістю дугового розряду. Струм дугового розряду після його переходу у відносно стаціонарний режим регулювався напругою джерела живлення (20 – 30 В) і підтримувався на рівні 50 – 80 А. Конфігурація розташування електродів – вертикальна. Здійснювалися експерименти з розташуванням катоду зверху або знизу. Така конфігурація на відміну від горизонтального розташування електродів забезпечує досить рівномірне з усіх боків обтікання катоду і аноду конвективними тепловими потоками з парою або наночастинками вуглецю, що утворюються в навколоелектродному просторі при абляції аноду. На рис. 8 наведено фото електродів (катод з КД на ньому зверху) після проведення 5 циклів дугового розряду терміном 3 – 4 хвилини кожний.



Рис. 8. Фото електродів

3.2.2. Отримані результати та їх аналіз

З рис. 8 випливає, що на катоді виріс КД, який після 5 циклів дугового розряду мав довжину близько 100 мм. Дуговий розряд здійснювався циклами з перервами, щоб не допустити перегрівання камери і оснащення, яке встановлено в ній. В публікаціях інколи наводиться інформація про довжину вирощеного КД, яка зазвичай становила 10 – 70 мм, а в роботі [28] – 100 мм. В наших експериментах вдавалось вирощувати катодні депозити рекордної довжини – 180 мм і навіть трохи більше (рис. 9).

Верхня частина показаного на рис. 9 КД знаходиться з правого боку, тобто його початок знаходиться зліва, а кінцева частина, яка була під час завершення росту зі сторони аноду, знаходиться з правого боку. Зовнішня поверхня верхньої частини КД, тобто його оболонка довжиною ~ 4 мм з правого кінця, має сіро-сталистий колір. Далі поверхня оболонки КД в багатьох місцях покрита пухкими сажоподібними частинками чорного кольору, які мають слабкий зв'язок з цією оболонкою і легко відділяються від неї навіть при незначному струшуванні КД.

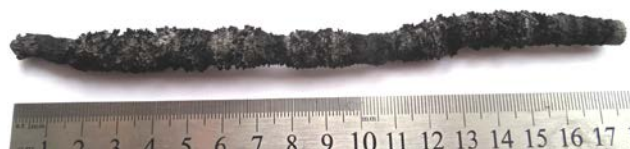


Рис. 9. Фото катодного депозиту довжиною 180 мм, отриманого при абляції аноду діаметром 6 мм

Депозит максимально можливої довжини в наших дослідженнях формувався з подвійною метою – оцінити як впливає довжина КД на процес дугового розряду, а також щоб в наступних експериментах застосувати отриманий КД уже як анод, який випаровується в дуговому розряді. Суттєвого впливу довжини катодного депозиту на протікання дугового розряду помічено не було. Основну частину довжини КД, окрім його верхньої частини, яка безпосередньо знаходиться в плазмі дугового розряду, ймовірно можливо вважати лише як невеликий додатковий омичний опір (для випадку дуги на постійному струмі) в електричному ланцюгу живлення дуги. Результати експериментів з використанням КД як аноду в дуговому розряді будуть представлені в подальших публікаціях.

На рис. 8 також видно, що після довготривалого дугового процесу утворився депозит не лише на катоді, але і на аноді. Це видно по незначній зміні форми і суттєвій зміні кольору верхньої частини аноду, в якій температура розігрівання була найвищою (вона стала мати сіро-сталистий колір). Утворення депозиту на аноді суттєво ускладнює теоретичний розгляд та моделювання і без того досить багатофакторного процесу дугового синтезу вуглецевих наноструктур, оскільки це означає, що після деякого часу процес горіння дугового розряду відбувається уже не в системі графіт (катод) – графіт (анод), як це має місце на самому початку процесу, а фактично в системі КД (катод) – анодний депозит (анод). Публікацій стосовно дослідження анодного депозиту на даний час значно менше, ніж стосовно КД, але вони вже також існують, наприклад, [48 – 50]. Ці питання є цікавими і практично важливими для подальших досліджень.

При характеристиці морфологічної будови КД в радіальному напрямку в багатьох публікаціях [23, 24, 28, 29, 31, 36, 51 – 53] зазначається, що він складається з м'якої поруватої серцевини чорного або чорно-сірого кольору, в якій були знайдені різні вуглецеві наноструктури і розподілені між ними багатостінні ВНТ. Серцевина знаходиться всередині досить твердої, але крихкої оболонки сіро-сталистого або сіро-сріблястого кольору, яка складається, головним чином, з піролітичного вуглецю і ВНТ майже не містить. Межа між внутрішнім шаром і зовнішньою оболонкою чітка і крихкий матеріал внутрішнього шару досить легко може бути механічним способом видалений з оболонки. В [32, 53] відмічається, що отриманий КД мав трьохшарову будову – навколо твердої оболонки з серцевиною всередині спостерігався ще зовнішній дуже поруватий шар з аморфного вуглецю, в якому були знайдені як одностінні, так і багатостінні ВНТ, а

також інші вуглецеві наноструктури. Цей зовнішній шар дуже слабо зв'язаний з оболонкою і при механічній дії на нього легко може обсыпатися. Варто зазначити, що у всіх згаданих вище публікаціях всередині твердої оболонки знаходився лише один шар, в якому, як уже відмічалось, були знайдені різні вуглецеві наноструктури і розподілені між ними багатостінні ВНТ.

Типову двохшарову будову КД було отримано і в наших дослідженнях (рис. 10) при проведенні дугового розряду між графітовими катодом і анодом рівного діаметра, що становив 6 мм. Такий діаметр графітових електродів найчастіше застосовувався у переважній більшості опублікованих досліджень.

При проведенні процесу положення аноду помилково було зміщено відносно катоду приблизно на 2,5 мм і тому КД, як видно на рис. 10, виріс на катоді також з відповідним зміщенням відносно його осі. Цей випадковий експериментальний результат свідчить, що КД на катоді в дуговому процесі виростає, орієнтуючись, головним чином, не по осі катоду, а по осі аноду, який випаровується.



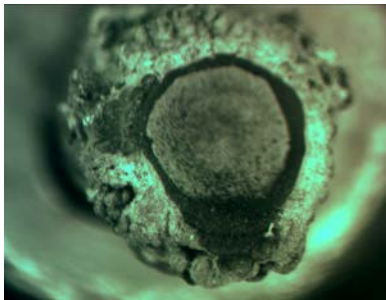
Рис. 10. Фото катодного депозиту, отриманого на катоді діаметром 6 мм зі зміщенням відносно осі

Зовсім іншу радіальну будову мав катодний депозит, який виріс на катоді діаметром 50 мм при абляції аноду діаметром 6 мм. Загальний вигляд цього КД на катоді приведено на рис. 11. Цей КД всередині твердої оболонки містить вже не один шар, а два (рис. 12) – серцевину темно-сірого кольору (як і в інших публікаціях), навколо якої знаходиться тонкий крихкий шар насиченого чорного кольору, а потім вже розміщена тверда зовнішня оболонка сіро-сталистого кольору. Геометричні розміри цих трьох складових КД приблизно такі: діаметр серцевини становить 4 – 5 мм, товщина чорного шару між серцевиною і зовнішньою оболонкою – 1 – 2 мм, товщина зовнішньої оболонки значно відрізняється з різних сторін КД і знаходиться в діапазоні 2 – 4 мм.

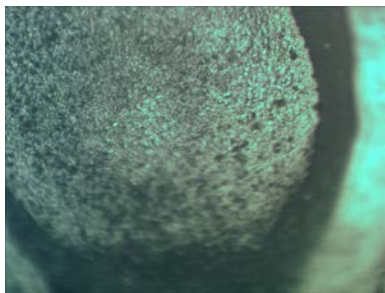


Рис. 11. Фото КД, що виріс на катоді діаметром 50 мм при абляції аноду діаметром 6 мм

Подальші електронно-мікроскопічні дослідження довели, що серцевина, як і в інших дослідженнях, містить в собі різні вуглецеві наноструктури, включаючи і багатостінні ВНТ (рис. 13). Тонкий прошарок чорного кольору між серцевиною і зовнішньою оболонкою складається з аморфного вуглецю і наночастинок турбостратного графіту (рис. 14). Зовнішня тверда оболонка, як і в інших дослідженнях, складається, головним чином, з поруватого вуглецевого матеріалу, подібного до піролітичного графіту (рис. 15).



а



б



в

Рис. 12. Фото трьохшарового КД: а, б – фото шліфів торцевої частини КД, в – фото повздовжнього розрізу цього КД

Трьохшарова будова КД, тобто наявність прошарку між серцевиною і зовнішньою оболонкою, спостерігається не в одному якомусь місці, а по всій довжині КД (див. рис. 12, в). Це підтверджує не випадковість, а закономірність утворення такої морфологічної будови КД впродовж протікання всього процесу його росту.

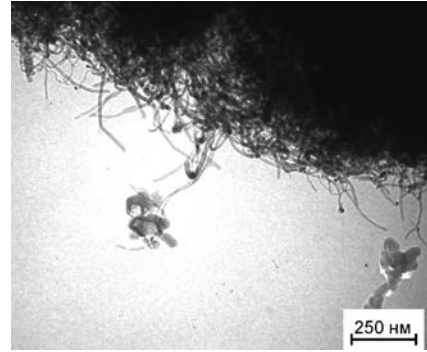


Рис. 13. ПЕМ-знімок мікрочастинки, взятої з серцеви-ни КД

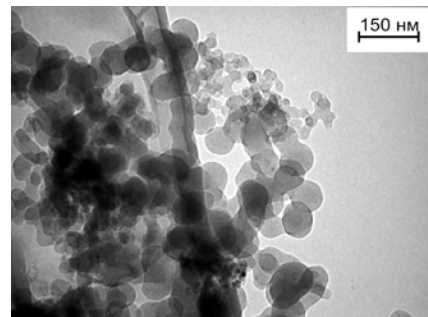


Рис. 14. ПЕМ-знімок мікрочастинки, взятої з прошарку між серцевиною і оболонкою КД

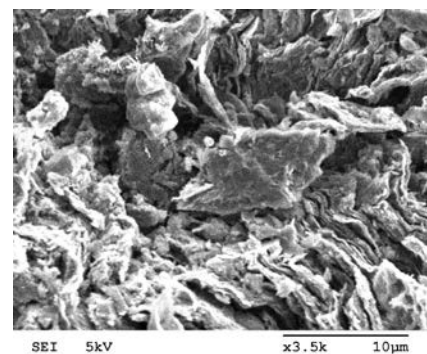


Рис. 15. СЕМ-знімок внутрішньої частини твердої зовнішньої оболонки КД

Межі між всіма трьома складовими отриманого КД є чіткими і добре спостерігаються при вивченні як неозброєним оком, так і в оптичному мікроскопі. Інформацію про експериментальне спостереження такої будови КД, а саме – про наявність чіткого прошарку між серцевиною і зов-

нішньою оболонкою в інших публікаціях ми не знайшли. Проте в теоретичній роботі [54] на основі аналізу моделювання можливих температурних профілів в КД, який зростає в плазмі дугового розряду, було зроблено припущення про можливість існування в радіальному напрямку трьох температурних зон. При моделюванні автори прийняли діаметр аноду 6 мм, а діаметр катоду 9 мм. Результатом існування таких зон з різними температурами за припущенням авторів має бути утворення в КД також трьох зон, які відрізняються своїми властивостями і складом. Ці три зони концентрично розташовані в КД (рис. 16) і їх товщина має залежати від параметрів процесу.

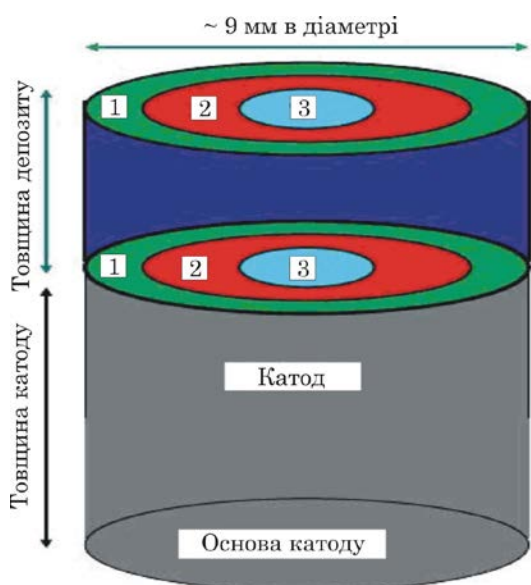


Рис. 16. Трьохшарова будова КД згідно з моделлю, розробленою в [54]

На нашу думку, отримані нами КД з трьохшаровою будовою (див. рис. 12) є чудовим експериментальним підтвердженням результатів теоретичного моделювання, отриманих в [54]. При цьому слід зазначити, що отримані нами КД мають трьохшарову будову лише на самому верхньому їх кінці, який безпосередньо перебував у зоні дугової плазми, де температура була найвищою. З нарощуванням довжини КД та його поверхня, яка вже не знаходилась безпосередньо в плазмовому осередку і тому мала нижчу температуру, але впродовж якої все ж відбувався вуглецевий потік, в багатьох місцях була покрита тонким шаром подібних до сажі частинок чорного кольору. Це добре видно на рис. 17. На ньому наведено фото поверхні вершини КД, яка була безпосередньо в плазмовому осередку (ліва частина), і подальшої частини КД, яка мала вже нижчу температуру, але знаходилась у вуглецевому потоці, що генерувався в плазмовому осередку.

Подібний вигляд також мала поверхня КД, отриманого в [23] (див. рис. 2).



Рис. 17. Фото поверхні КД, яка була безпосередньо у плазмовому осередку (ліва частина сірого кольору), і подальшої частини КД

Згадані вище частинки чорного кольору утворювали, як уже зазначалося, неоднорідний по поверхні пухкий поруватий шар, який досить легко відділявся від поверхні КД після його діставання з вакуумної камери. Цей шар (наліт) можна вважати вже четвертим шаром в морфологічній структурі КД. В матеріалі цього шару були виявлені різні вуглецеві наноструктури, включаючи і ВНТ (рис. 18).

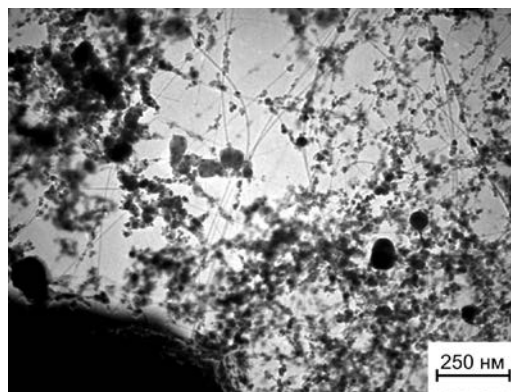


Рис. 18. ПЕМ-знімок мікрочастинки, взятої з поверхні оболонки КД

Цікавим і практично важливим є питання про послідовність утворення вказаних шарів КД в процесі нарощування його довжини. Іншими словами, це питання про те, чи нарощуються ці шари одночасно з ростом КД, чи вони утворюються послідовно один за одним і якщо так, то в якій послідовності?

Згідно з нашою гіпотезою, на поверхні КД першою нарощується зовнішня тверда оболонка, утворюючи на торцевій поверхні КД структуру чашоподібної форми. На рис. 19 наведено фото одного з отриманих нами КД, на якому добре видно таку чашоподібну форму його торцевої частини. Аналогічну чашоподібну форму має і торцева частина КД, наведених на рис. 3 та 10.



Рис. 19. Фото КД з боку його торцевої частини

Як видно на фото рис. 19, стінки «чаші» на торцевій частині КД утворені стовпчастими структурами, орієнтованими строго в напрямку аноду, тобто за силовими лініями електричного поля між катодом і анодом. Це є свідченням орієнтуючого впливу електричного поля на ріст КД. На деякій відстані від вершини КД на поверхні стовпчастих структур, які вже не перебували в плазмовому осередку, утворилися нарости різної форми з довільною просторовою орієнтацією, в основному, в радіальному напрямку.

Припущення про першочергове утворення зовнішньої оболонки КД, яка утворює на торцевій поверхні зростання КД чашоподібну форму, добре підтверджується безпосереднім фото аноду і КД, зробленим авторами під час дугового розряду (рис. 20). На ньому добре видно стінки «чаші», які ростуть по периферії КД, заглиблення в середній частині КД, а також один із бокових наростів, що росте з лівого боку в радіальному напрямку.



Рис. 20. Фото аноду і КД, виконане під час дугового розряду між ними

Аналізуючи яскравість світіння аноду і КД в зоні дугового розряду (див. рис. 20) можна зробити такі висновки.

1. Кінчик аноду в даному процесі дугового розряду розігрітий досить нерівномірно – з лівого боку зона його розігрівання суттєво більша, ніж з правого. Логічно припустити, що з боку вищого нагрівання відбувається інтенсивніша його абляція. Це призводить до вищої інтенсивності потоку парів і наночастинок вуглецю з зазначеного боку і тому саме з цього боку в даний момент часу відбувається не лише наростання стінок «чаші», а й утворення бокового наросту, який добре видно на фото (див. рис. 20).

2. Температура периферичної частини КД, тобто стінок чаші, а також одного з бокових наростів у момент фотографування була суттєво вищою за температуру серцевини КД.

Висновок 2 входить у протиріччя з результатами багатьох теоретичних розрахунків і експериментальних вимірювань, в яких стверджується, що зі збільшенням відстані від центральної осі аноду і катоду має зменшуватися і температура плазми, а також і електродів. Але таке протиріччя стає зрозумілим, якщо взяти до уваги, що висновки в опублікованих розрахунках були зроблені за умови стабільного і рівномірного горіння дугового розряду по всій торцевій поверхні аноду і катоду. Іншими словами, при моделюванні допускалося, що густина струму в дуговому розряді рівномірно розподіляється на торцевих поверхнях аноду і катоду. Наш значний практичний досвід свідчить, що реалізувати такі умови горіння дугового розряду на протязі відносно тривалого періоду часу (~10 с і більше) досить важко. На практиці горіння дугового розряду в часі і по поверхні катоду і аноду в багатьох випадках досить нестабільне. Струм дуги, як правило, не рівномірно розподіляється по всій поверхні аноду і катоду, а концентрується на окремих неоднорідностях її поверхні. На таких неоднорідностях утворюються невеликі за площею плями протікання струму, які під час розряду хаотично переміщуються поверхнею аноду і катоду. З нарощуванням КД на його вершині утворюються нові неоднорідності і пляма струму переміщується на них, таким чином, постійно мігруючи поверхнею КД. Це призводить до суттєвої різниці локальних температур у різних точках у процесі зростання КД.

Наглядним підтвердженням можливого нестабільного горіння дугового розряду і переміщення його по поверхні катоду і аноду є знімки, наведені на рис. 21 [55]. У дослідженні горіння дугового розряду між анодом і катодом фіксувалося за допомогою швидкісної відеокамери з оптичними фільтрами, яка мала змогу робити знімки зі

швидкістю 10000 – 50000 разів за секунду. На рис. 21 наведено 4 фото, зроблені з інтервалом 0,5 мс.

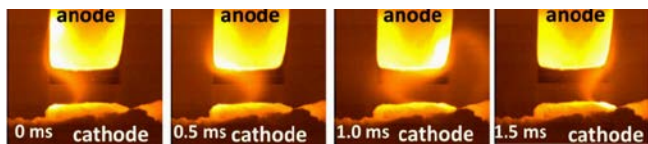


Рис. 21. Знімки дугового розряду, зроблені швидкісною відеокамерою [54]

Діаметр аноду становив 6 мм, катод був виготовлений з міді і його діаметр становив 50 мм, струм розряду становив ~ 65 А, тиск гелію при розряді був ~ 500 Торр. На наведених фото добре видно, що канал протікання струму дугового розряду дійсно має форму дуги і замикається на катоді на невеликих за розміром ділянках (плямах), які швидко переміщуються його поверхнею. За термін всього 1,5 мс катодна пляма, як видно, встигає переміститися від лівої до правої межі поверхні катоду. Відповідно до міграції катодної плями дуга також замикається на різні частини аноду. Це призводить до міграції поверхнею аноду найрозпеченішої ділянки. В розглянутому дослідженні КД нарощувався на охолоджуваний мідний катод. Висота КД на знімках рис. 21 ще досить мала і тому важко зробити висновок про розподіл температури на його поверхні, оскільки він, в основному, визначається інтенсивністю відведенням тепла на охолоджуваний мідний катод. Проте добре видно, що локальна температура в різних ділянках поверхні КД в різні моменти часу також суттєво різна.

Отримані нами експериментальні результати і зроблені висновки добре узгоджуються з роботою [51]. В ній автори на основі вивчення морфологічної будови КД зробили висновок, що при утворенні різних частин КД (периферичної твердої частини і серцевини) переважаючу роль відіграють також різні механізми генерації носіїв струму – польова і термоелектронна емісія. В утворенні твердої оболонки КД, на думку авторів, основну роль відіграє польова емісія носіїв струму. Вона відбувається за рахунок концентрації електричного поля, яка має місце на нерівностях і загостреннях на краях катоду, а потім і на вершині зовнішньої оболонки КД. Вершина зовнішньої оболонки в процесі зростання має вищу температуру в локальних точках росту, ніж середня температура в центрі катодного депозиту, протікання струму в якій забезпечується термоелектронною емісією. Саме завдяки такому розподілу температур зовнішня оболонка КД утворюється з твердого поруватого матеріалу, подібного до піролітичного вуглецю, а в серце-

вині при нижчій температурі поряд з іншими вуглецевими наноструктурами утворюються і ВНТ. На основі отриманих нами експериментальних даних зараз важко обґрунтовано пояснити причину утворення в КД тонкого прошарку чорного кольору (див. фото рис. 12). На нашу думку, модель, яка буде пояснювати утворення цього шару, має враховувати не лише температурні умови формування цієї перехідної зони і параметри потоку наночастинок вуглецю, а також і механізм генерації носіїв та протікання струму дуги в серцевині КД під час заповнення «чаші», утвореної його зовнішньою оболонкою.

4. Висновки

Вуглецеві нанотрубки завдяки багатьом своїм незвичайним властивостям вже знайшли широке застосування в різних галузях, зокрема, в електроніці, енергетиці, машинобудуванні, медицині тощо. Вони також мають значні потенційні можливості їх практичного використання, які на даний час ще не реалізовані. Це обумовлює актуальність розробки і дослідження різних методів синтезу ВНТ, які б дозволили налагодити не лабораторне, а промислове виробництво якісних ВНТ з потрібними характеристиками.

Одним із найперших методів отримання різних вуглецевих наноструктур, включаючи і ВНТ, є їх синтез у плазмі дугового розряду при абляції аноду з вуглецевого матеріалу. На даний час вже створено багато інших методів синтезу ВНТ, але і зараз дуговий метод завдяки його перевагам широко використовується. Проте, незважаючи на велику кількість розробок і науково-технологічних досліджень цього методу, навіть зараз розуміння механізму (або механізмів) і процесів зародження і росту ВНТ у дуговій вуглецевій плазмі залишається на досить низькому рівні. Існує ще багато незрозумілих і спірних питань, відповіді на які потрібно знайти. Це обумовлено залежністю результатів дугового процесу синтезу від багатьох факторів, які в різних випадках є взаємозалежними.

При дуговому синтезі ВНТ значна частина вуглецевого матеріалу, який випаровується з аноду, конденсується на катоді у вигляді так званого КД. Вивченню властивостей КД, зокрема, його морфології, складу, структури присвячено багато робіт, оскільки КД суттєво впливає на процес плазово-дугового синтезу, властивості і кількість ВНТ, отриманих у процесі синтезу. При цьому досить часто результати, опубліковані різними авторами, слабо корелюють між собою. Це можна пояснити великою залежністю процесу плазово-дугового синтезу і властивостей КД, що утворюється при цьому, від багатьох факторів – плазموутворюючого газу, тиску в камері, розміру камери, розміру і конфігурації аноду і

катоду, напруги на електродах, густини струму тощо. Ці фактори в дослідженнях різних авторів, зазвичай, досить суттєво відрізняються.

В першій частині даної роботи міститься критичний огляд опублікованих різними авторами результатів, що стосуються утворення і властивостей КД, а також його ролі в процесі плазмово-дугового синтезу ВНТ. Відмічається ряд розбіжностей і протиріч у публікаціях, зокрема, стосовно розподілу температур в зоні плазми дугового розряду між анодом і катодом та безпосередньо на них, особливостей протікання дугового розряду в часі і просторі, будови КД і послідовності його росту тощо. Це свідчить про значну складність об'єкта досліджень і необхідність його подальшого вивчення.

У другій частині роботи представлені оригінальні результати власних експериментальних досліджень процесу росту, морфології, складу і структури КД, отриманих у процесі плазмово-дугового синтезу ВНТ.

Вперше експериментально синтезовано КД, який всередині твердої зовнішньої оболонки містить не одну крихку серцевину, як це вже спостерігали в багатьох дослідженнях, а серцевину з чітким перехідним шаром між нею та зовнішньою оболонкою. Цей результат є експериментальним підтвердженням раніше опублікованої теоретичної моделі, в якій було зроблено припущення про можливість існування в КД при певних умовах його росту трьох температурних зон, що розташовані концентрично в радіальному напрямку. За допомогою електронно-мікроскопічних досліджень встановлено, що серцевина, як і в інших дослідженнях, містить в собі різні вуглецеві наноструктури, включаючи і багатостінні ВНТ. Тонкий прошарок чорного кольору між серцевиною і зовнішньою оболонкою складається з аморфного вуглецю і наночастинок турбостратного графіту. Зовнішня тверда оболонка складається головним чином з поруватого вуглецевого матеріалу, подібного до піролітичного графіту. Таку будову мав КД, який виріс при великій різниці в розмірах аноду і катоду (діаметр графітового катоду 50 мм, діаметр графітового аноду 6 мм). При однакових діаметрах аноду і катоду (6 мм) КД всередині зовнішньої твердої оболонки містить лише одну серцевину без перехідного прошарку, як це відмічається і в багатьох інших публікаціях. Було також виявлено, що поверхня твердої оболонки КД, яка вже не знаходилась безпосередньо у плазмовому осередку і тому мала вже більш низьку температуру, але впродовж якої все ж відбувався вуглецевий потік, у багатьох місцях покривалась тонким шаром пухких сажоподібних частинок чорного кольору. Цей

шар був уже четвертим у морфологічній будові КД в радіальному напрямку.

За допомогою безпосередньої фотофіксації зображення аноду і катоду в процесі дугового розряду між ними встановлена чашоподібна форма вершини КД. Висунута гіпотеза про радіальний розподіл температур на вершині КД і послідовність його нарощування в процесі дугового розряду. Згідно із запропонованою гіпотезою на поверхні КД має найвищу температуру і нарощується першою зовнішня тверда оболонка, утворюючи на торцевій поверхні КД структуру чашоподібної форми. Це відбувається тому, що струм дугового розряду замикається не на всій торцевій поверхні КД, а на окремих плямах. Ці плями постійно рухаються вершиною КД саме тими місцями, в яких існують неоднорідності, що викликають концентрацію на них силових ліній електричного поля і польову емісію носіїв струму. Після утворення стінок «чаші» відбувається її заповнення різними вуглецевими наноструктурами. Вершина зовнішньої оболонки в процесі росту КД (тобто стінок «чаші») має вищу температуру в локальних точках росту, ніж середня температура в центрі катодного депозиту, протікання струму в якій забезпечується термоелектронною емісією. Саме завдяки такому розподілу температур зовнішня оболонка КД утворюється з твердого поруватого матеріалу, подібного до піролітичного вуглецю, а в серцевині за умови нижчої температури поряд з іншими вуглецевими наноструктурами утворюються і ВНТ. Ця гіпотеза добре узгоджується з опублікованими результатами досліджень інших авторів.

Робота частково виконана за темою науководослідної роботи (номер державної реєстрації 0117U004875), яка фінансувалася Міністерством освіти і науки України.

Автори висловлюють вдячність Богатиренку С.І., Кришталю О.П. та Міненкову О.О., співробітникам лабораторії електронної мікроскопії Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна за допомогу в проведенні електронно-мікроскопічних досліджень.

Література:

1. Micro- and Nanoelectronics: *Emerging Device Challenges and Solution* (Ed. Tomas Brozek). London-New York: CRC Press (2015).
2. Courtland R. Moore's law's next step: 10 nanometers. *IEEE Spectrum*. **54** Vol. 54, Issue 1, 52 (2017). P. 52 – 53.
3. Avouris P., Chen Z., Perebeinos V. Carbon-based electronics. *Nature Nanotechnology*. Vol. 2. P. 605–615. (2007)
4. Kim T., Cho M., Yu K. J. Flexible and Stretchable Bio-Integrated Electronics Based on Carbon Nanotube and Graphene. *Mater.* 11 No7. P. 1163-1186 (2018).

5. Xiang L., Zhang H., Hu Y., Peng L.-M., *J. Mater. Chem. C* **6**, 7714 (2018).
6. C. Wang, K. Takei, T. Takahashi, A. Javey, *Chem. Soc. Rev.* **42**, 2592 (2013).
7. Khanna V.K. *Carbon Nanotube-Based Nanoelectronics*. In: Integrated Nanoelectronics. NanoScience and Technology (New Delhi: Springer: 2016).
8. Bisri S.Z., Shimizu S., Nakano M., Iwasa Y. *Adv. Mater.* **29**, 1607054 (2017).
9. Kuemmeth F., Churchill H.O.H., Herring P.K., Marcus C.M., *Mater. Today* **13** No3, 18 (2010).
10. Слипченко, Н. И. Технологические аспекты создания электронных устройств на основе углеродных нанотрубок. 1. Методы очистки углеродных нанотрубок / Н. И. Слипченко, В. Г. Удовицкий, А. Ю. Кропотков // Радиоэлектроника и информатика. 2010. № 1. С. 3-14.
11. Удовицкий В.Г., Слипченко Н.И., Кропотков А.Ю., Б.Н. Чичков, *Ж. фіз. інженер. нов.* **2** No2-3, 143 (2017).
12. Nayak R. Carbon Nanotubes: Synthesis Methods. In Current and Future Developments in Nanomaterials and Carbon Nanotubes (Ed. J. Narang and C. S. Pundir) **1**, (Bentham Science Publishers: 2018).
13. Das R., Tuhi S.D. *Carbon Nanotubes Synthesis*. In: Carbon Nanotubes for Clean Water (Ed. R. Das) (Springer International Publishing AG: 2018).
14. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E., *Nature* **318**, 162 (1985).
15. Smalley R.E. *Rev. Mod. Phys.* **69** No3, 723 (1997).
16. Kratschmer W., Lamb L., Fostiropoulos K., Huffman D.R. *Nature* **347**, 354 (1990).
17. Kratschmer W., Fostiropoulos K., Huffman D.R., *Chem. Phys. Lett.* **170**, 167 (1990).
18. Iijima S., *Nature*. **354**, 56 (1991).
19. Monthieux M., Kuznetsov V.L., *Carbon* **44** No9, 1621 (2006).
20. Азаренков Н.А., Орлов В.Д., Слипченко Н.И., Удовицкий В.Г., Фареник В.И. Обучение и подготовка кадров в области нанотехнологий и использование при этом научного наследия // Фізична інженерія поверхні. 2009. Т. 7, № 3, vol. 7, No. 3. С. 273-280.
21. Корнилов М.Ю. *Хим. и жизнь* No8, 22 (1985).
22. Ando Y., *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10** No6, 3726 (2010).
23. Ebbesen T.W., Ajayan P.M. *Nature* **358**, 220 (1992).
24. Ando Y., Iijima S. *Jap. J. Appl. Phys.* **32**, L107 (1993).
25. Fetterman A.J., Raitsev Y., Keidar M. *Carbon* **46** No10, 1322 (2008).
26. Keidar M., Shashurin A., Volotskova O., Y. Raitsev, I.I. Beilis, *Phys. Plasmas* **17**, 057101 (2010).
27. Shashurin A., Keidar M. *Carbon* **46** No13, 1826 (2008).
28. Kiselev N.A., Moravsky A.P., Ormontc A.B., Zakharova D.N. *Carbon* **37** No7, 1093 (1999).
29. Ng J., Raitsev Y. *Carbon* **77**, 80 (2014).
30. Ando Y., Zhao X., Hirahara K., Suenaga K., S. Bando, Iijima S., *Chem. Phys. Lett.* **323** No5-6, 580 (2000).
31. Ando Y., Zhao X. *New Diam. Front. Carbon Technol.* **16** No3, 123 (2006).
32. Ostrogorsky A.G., Marin C. *Heat Mass Transf.* **42**, 470 (2006).
33. Fang X., Shashurin A., Teel G., Keidar M. *Carbon* **107**, 273 (2016).
34. Stratton B.C., Gerakis A., Kaganovich I., Keidar M., Khrabry A., Mitrani J., Raitsev Y., Shneider M.N., Vekselman V., Yatom S. *Plasma Sources Sci. Technol.* **27** No8, 084001 (2018).
35. Yatom S., Khrabry A., Mitrani J., Khodak A., Kaganovich I., Vekselman V., Stratton B., Raitsev Y. *MRS Communicat.* **8** No3, 842 (2018).
36. Ranszewski G., Wiak S., Pietrzak L., Szymanski L., Kolacinski Z. *Nanomaterials* **7** No3, 50 (2017).
37. Ranszewski G., *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **61** No2, 24311 (2013).
38. Ng J., Raitsev Y. *J. Appl. Phys.* **117**, 063303 (2015).
39. Kosminska Y.O., Perekrestov V.I. *Diamond Relat. Mater.* **85**, 37 (2018).
40. Harris P.J.F. *Carbon* **45**, 229 (2007).
41. Arora N., Sharma N.N. *Diamond Relat. Mater.* **50**, 135 (2014).
42. Keidar M., Shashurin A., J. Li, O. Volotskova, M. Kundrapu, T.S. Zhuang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 174006 (2011).
43. Karmakar S. <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1705/1705.01150.pdf>
44. Piel A. Plasma Physics. *An Introduction to Laboratory, Space, and Fusion Plasmas* (Springer International Publishing AG: 2017).
45. Keidar M., Beilis I.I. *Plasma Engineering: Applications from Aerospace to Bio- and Nanotechnology* (Elsevier Inc.: 2013).
46. Anders A. *Cathodic Arcs. From Fractal Spots to Energetic Condensation* (Springer-Verlag-New-York-Inc.: 2008).
47. Juttner B. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, R103 (2001).
48. Jones J.M., R.P. Malcolm, K.M. Thoma, S.H. Bottrell, *Carbon* **34** No2, 231 (1996).
49. Liang F., Tanaka M., Choi S., Watanabe T. *J. Chem. Eng. Jpn.* **47** No3, 296 (2014).
50. F. Liang, M. Tanaka, S. Choi, T. Watanabe, *Carbon* **117**, 100 (2017).
51. Tang D., Sun L., Zhou J., Zhou W., Xie S. *Carbon* **43** No13, 2812 (2005).
52. Ajayan P.M., Redlich Ph., Ruhle M. *J. Mater. Res.* **12** No1, 244 (1997).
53. Yeh Y-W., Raitsev Y., Yao N. *Carbon* **105**, 490 (2016).
54. Mohammad S.N. *Rev. Nanosci. Nanotechnol.* **2** No5, 309 (2013).
55. Gershman S., Raitsev Y. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** No34, 345201 (2016).

Надійшла до редколегії 04.12.2018

Рецензент: д-р фіз.-мат. наук, проф. Бондаренко І.М. **Удовицький Віктор Григорович**, канд. техн. наук, с.н.с., завідувач НДЛ наноструктур Наукового фізико-технологічного центру МОН та НАН України. Наукові інтереси: синтез, дослідження та практичне використання нових вуглецевих наноматеріалів (фулеритів, нанотрубок, графенів), мікро- та наноелектронні сенсори фізичних та хімічних величин. Адреса: Україна, 61022, Харків, майдан Свободи, 6, а/с 4499, e-mail: udovvg@meta.ua

Кропотов Олександр Юрійович, канд. фіз.-мат. наук, доцент Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна. Наукові інтереси: вакуумно-плазмові методи синтезу вуглецевих наноструктур та нанесення покриттів різного функціонального призначення. Адреса: Україна, 61022, Харків, майдан Свободи, 6, e-mail: pirogal@ukr.net.

Сліпченко Микола Іванович, д-р фіз.-мат. наук, професор, провідний науковий співробітник Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України. Наукові інтереси: нові матеріали для мікро- та наноелектроніки, СВЧ-методи дослідження матеріалів, включаючи біоматеріали і середовища. Адреса: Україна, 61001, Харків, пр. Науки, 60, e-mail: naukovets.big@gmail.com

Турбін Петро Васильович, канд. фіз.-мат. наук, заступник директора з наукової роботи Наукового фізико-технологічного центру МОН та НАН України. Наукові інтереси: розробка, дослідження та практичне використання іонно-плазмових покриттів різного функціонального призначення. Адреса: Україна, 61022, Харків, майдан Свободи, 6, а/с 4499, e-mail: petro_turbin@ukr.net

Чічков Борис Миколайович, д-р фіз.-мат. наук, професор Університету ім. Лейбніца, Ганновер, Німеччина. Наукові інтереси: лазерні методи синтезу різних наноструктур, квантова оптика, нанотехнологія. Адреса: Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover Hollerithallee 8, 30419, Hannover, Germany, e-mail: b.chichkov@lzh.de

Viktor Udovitskiy, PhD, Senior Researcher, chief of Research Laboratory of Nanostructures, Scientific Center of Physical Technology of MES and NAS of Ukraine. Scientific interests: synthesis, investigations and practical applying of new carbon nanomaterials (fullerites, nanotubes, graphenes), micro- and nanoelectronic physical and chemical sensors. Address: Svobody Sq. 6, 61022, Kharkiv, Ukraine letter-box 4499, udovvg@meta.ua

Alexander Kropotov, PhD, assistant professor of Kharkiv National University named after V.Karazin. Scientific interests: vacuum-plasma methods for the synthesis of carbon nanostructures and coating of various functional uses. Address: Svobody Sq. 6, 61022, Kharkiv, Ukraine, e-mail: pirogal@ukr.net.

Mykola Slipchenko, Doctor of Science, professor, Leading Researcher of Institute for Scintillation Materials of NAS Ukraine. Scientific interests: new materials for micro- and nanoelectronics, microwave methods for studying materials, including biomaterials and environments. Address: Kharkiv, Ukraine, Nauky ave. 60, 61001, e-mail: naukovets.big@gmail.com

Petro Turbin, PhD, Deputy Director for Science, Scientific Center of Physical Technology of MES and NAS of Ukraine. Scientific interests: development, research and practical use of ion-plasma coatings of various functional purposes. Address: Svobody Sq. 6, 61022, Kharkiv, Ukraine letter-box 4499, e-mail: petro_turbin@ukr.net

Boris Chichkov, Doctor of Science, professor of Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover. Scientific interests: laser methods for the synthesis of various nanostructures, quantum optics, nanotechnology. Address: Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover Hollerithallee 8, 30419, Hannover, Germany, e-mail: b.chichkov@lzh.de