

Гибридная углерод-углеводородная структура

С. А. Ерёмин, Н. О. Кудряшова, И. А. Леонтьев, Ю. М. Яшнов

Новая гибридная углерод-углеводородная структура была обнаружена и исследована после прокатки газовой смеси из метана и водорода через насыпку из синтетического алмазного порошка размером 314 – 400 мкм. Эксперимент проводили на СВЧ-плазмохимической установке для осаждения пленок поликристаллического алмаза. Мощность СВЧ-генератора составляла 3,5 кВт, расход водорода — 400 мл/мин, метана — 20 мл/мин, давление в реакторной камере — 63 мм рт. ст. Алмазный порошок располагали в молибденовых чашечках, вставленных в медный держатель, размещённый на водоохлаждаемом медном столе. Прокатку газовой смеси осуществляли при перепаде давления 13 мм рт. ст. В промежутках между алмазными частицами поверхностного слоя были обнаружены однонаправленные нитевидные образования, часть которых заканчивалась шаровидными образованиями. Такая структура, названная “одуванчиковой”, представляет собой композицию из нитевидных (длина 100 – 500 мкм, диаметр 2 мкм) и шаровидных образований (средний диаметр 18 мкм). Проведена спектроскопия комбинационного рассеяния для установления природы этих образований. Нитевидное образование представляет собой монокристаллический графит. Поверхность шаровидного образования — веретенообразные структуры из нанокристаллического графита длиной 2 мкм, толщиной 200 нм и зерен наноалмаза с транс-полиацетиленовыми цепочками $[C_2H_2]_n$.

Ключевые слова: углерод, алмаз, CVD, гибридная структура, наноалмаз, нанографит, графит, нитевидный графит, транс-полиацетилен.

DOI: 10.30791/1028-978X-2021-9-79-84

Введение

Известен целый ряд аллотропных модификаций углерода — фуллерены [1], углеродные нанотрубки [2], графен [3], наноалмаз [4], нанокристаллический графит [5], алмаз [6], графдин [7] и др. Существуют также материалы, состоящие из нескольких углеродных модификаций, например, графен-наноалмазная пленка [8], интеркалированные фуллеренами углеродные нанотрубки [9], комбинация пленок графена, полученных из раствора и углеродных нанотрубок, осажденных из газовой фазы [10]. Такие гибридные структуры расширяют диапазон применения углеродных материалов. Наличие фуллеренов в одностенных углеродных нанотрубках повышает электропроводность структуры при воздействии света [11]. Углеродные нанотрубки выращенные на поверхности графеновых листов, обеспечивают повышенные гибкости [12].

Наиболее перспективным методом для получения гибридных углеродных структур является

химическое осаждение из газовой фазы (Chemical vapor deposition — CVD процесс), так как он даёт возможность регулировать формирование структур и получать гибридные структуры в один этап [13].

В работах [14 – 16] изучен рост алмазных пленок на поверхности алмазных порошков. Алмазные порошки позволяют ускорить процесс зародышеобразования алмаза из газовой фазы, а также регулировать структуру алмазной пленки. В [17] исследован рост алмаза из газовой фазы в кремниевой пластине с отверстиями 400 мкм, показано, что глубина проникновения фронта роста алмазной фазы достигает до 1 мм [17]. Прокатка газовой смеси позволяет увеличить глубину роста алмазной фазы. Объемная алмазная структура толщиной 1,5 мм была получена в пористой медной губке с размером пор 300 – 500 мкм [18]. Прокатка метано-водородной смеси через алмазный порошок в СВЧ-плазмохимических установках позволяет создавать объёмные алмазные структуры [19].

Авторами при прокатке газовой смеси из водорода и метана в СВЧ-плазмохимической установке через насыпку алмазного порошка получена новая гибридная углерод-углеводородная структура. Композиция, состоящая из нитевидного графита, нанокристаллического графита и наноалмаза, связанного транс-полиацетиленовыми цепочками, за внешнее сходство была названа “одуванчиковой”.

Цель работы — исследование гибридной углерод-углеводородной структуры полученной при прокатке газовой смеси из водорода и метана в СВЧ-плазмохимической установке через насыпку алмазного порошка.

Методика эксперимента

Эксперимент по прокатке газовой смеси из водорода и метана (4,7 об. %) через насыпки синтетических алмазных порошков с размерами от 5 – 7 до 314 – 400 мкм, проводили в СВЧ-плазмохимической установке фирмы AStEx.

Основные параметры: продолжительность эксперимента 6 часов, мощность СВЧ генератора — 3,5 кВт, расход водорода — 400 мл/мин, метана — 20 мл/мин, давление в реакторной камере 63 мм рт. ст., откачку проводили при перепаде давления 13 мм рт. ст.

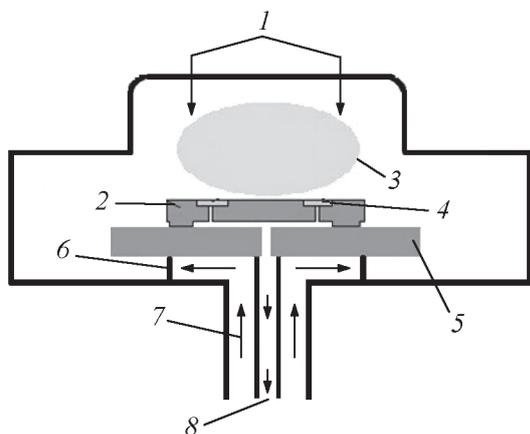


Рис. 1. Схема проведения эксперимента: 1 — подача газовой смеси, 2 — медный держатель, 3 — СВЧ плазма, 4 — алмазный порошок, 5 — медный водоохлаждаемый стол, 6 — кварцевое кольцо, 7 — ввод СВЧ, 8 — откачка газа.

Fig. 1. The design of experiment: 1 — gas mixture supply, 2 — copper pedestal, 3 — microwave (MW) plasma, 4 — diamond powder, 5 — water cooled copper table, 6 — quartz ring, 7 — microwave (MW) input, 8 — gas pumping.

Схема проведения эксперимента и размещения алмазных порошков представлена на рис. 1.

Чашечки из молибденовой фольги диаметром 10 мм и высотой 2 мм с алмазными порошками разных размеров (1 – 5, 5 – 7, 7 – 10, 14 – 20, 20 – 28, 28 – 40, 40 – 60 и 314 – 400 мкм) вставлены в медный держатель, установленный на водоохлаждаемом медном столе. В медном держателе и чашечках из молибдена, были небольшие отверстия для прокатки газовой смеси через алмазные порошки.

Образцы исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе ZEISS EVO MA 10, а также методом сектроскопии комбинационного рассеяния с использованием спектрометра Raman Microscope DXR.

Результаты и обсуждение

Первичный анализ образцов через 3 ч прокатки газовой смеси через образцы не показал каких-либо видимых результатов. Через 6 ч эксперимента только на образце с размерами алмазного порошка 314 – 400 мкм произошли видимые изменения. На рис. 2 показан внешний вид образовавшихся структур.

В промежутках между алмазными частицами поверхностного слоя были обнаружены однонаправленные нити, напоминающие по внешнему виду морские водоросли; диаметр нитей 2 мкм, длина 100 – 500 мкм. Отдельные нити заканчивались шаровидными образованиями.

На рис. 3 представлены СЭМ изображения отдельного шаровидного образования.

Поверхность шаровидного образования, диаметром около 18 мкм, шероховатая и состоит из веретенообразных структур. Для установления природы шаровидных и нитевидных образований была проведена спектроскопия комбинационного рассеяния. На рис. 4а приведен спектр комбинационного рассеяния шаровидного образования.

Анализ спектра позволил установить, что пики на величинах сдвига 1328, 1625, 2750 и 2938 см^{-1} соответствуют нанокристаллическому графиту [5].

Пики 1125 и 1469 см^{-1} свидетельствуют о наличии транс-полиацетиленовых цепочек $[\text{C}_2\text{H}_2]_n$, которые расположены по границам наноалмазных частиц с размером менее 2 нм [20]. Таким образом, шаровидное образование представляет собой композицию, состоящую из нанокристаллического графита и наноалмаза, связанного транс-полиацетиленовыми цепочками.

На рис. 4b представлен спектр комбинационного рассеяния нитевидного образования. Спектр представлен тремя основными пиками — D, G, 2D. Наличие пиков G и 2D указывает на sp^2 -гибридизацию, которая соответствует электронной конфигурации решетки графита. Значение пика G составило 1580 см^{-1} и соответствует монокристаллическому графиту.

Также были проанализированы веретенообразные структуры, сформировавшиеся непосредственно на поверхности алмазных частиц. Внешний вид таких структур показан на рис. 5.

Веретенообразные структуры, образовавшиеся на поверхности алмазных частиц, пересекаются под разными углами, длина их порядка 2 мкм, а толщина около 200 нм.

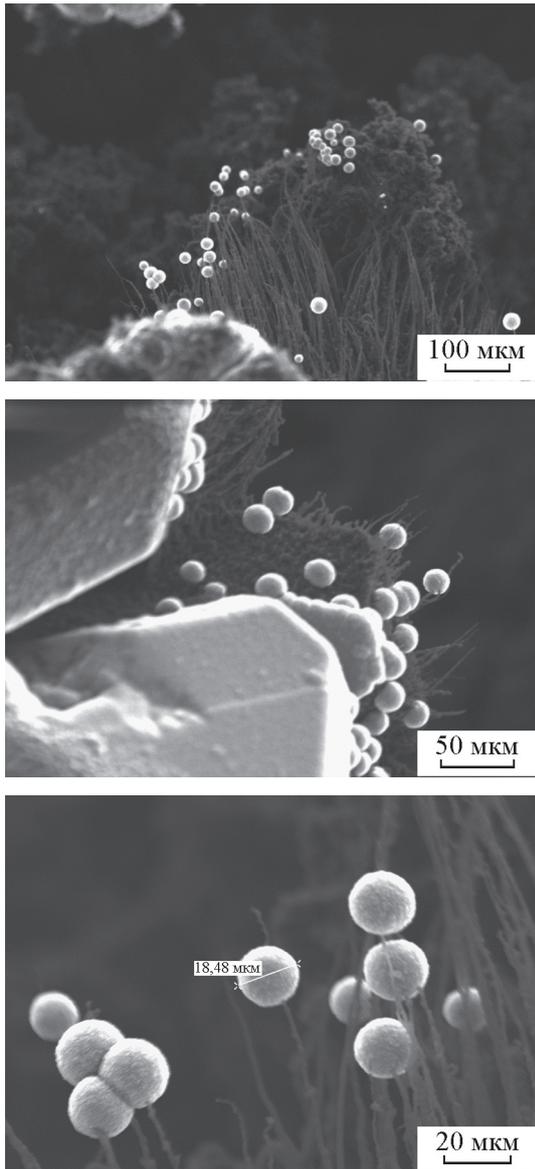


Рис. 2. Внешний вид образовавшихся структур на образце с размерами алмазного порошка 314 – 400 мкм после 6 ч прокачки газовой смеси.

Fig. 2. The appearance of formed structures on a sample with diamond powder sizes 314 – 400 μm after 6 h of pumping the gas mixture.

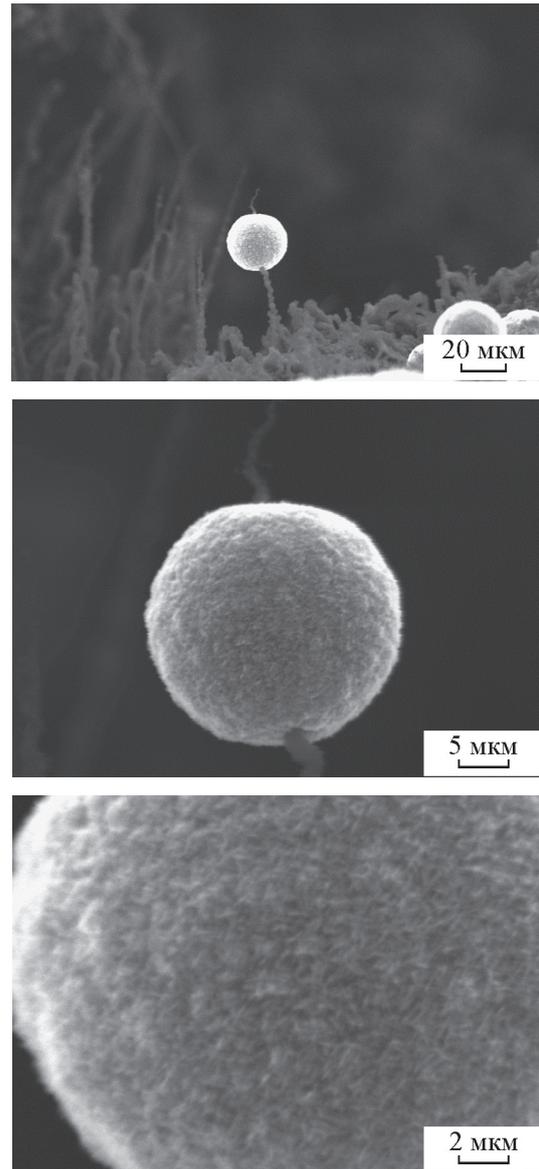


Рис. 3. Внешний вид шаровидного образования.

Fig. 3. Appearance of spherical formation.

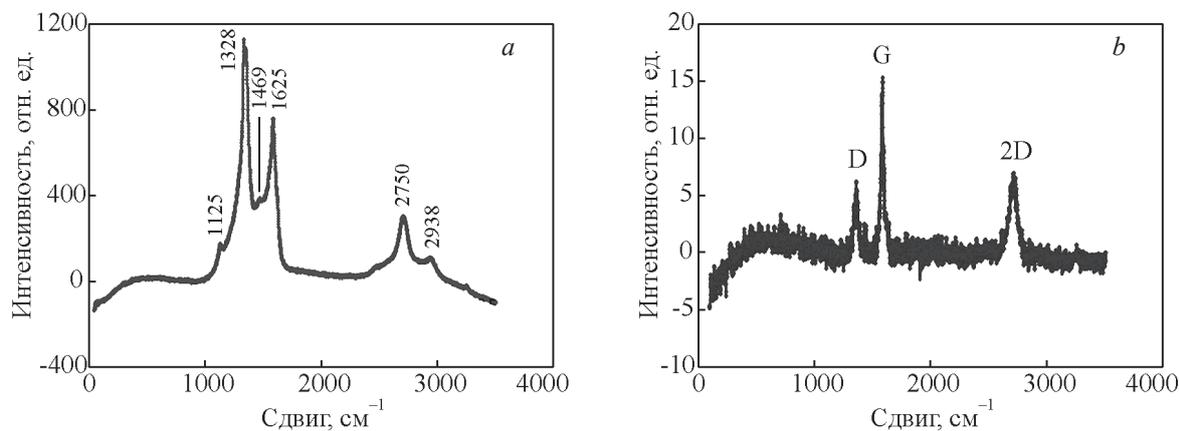


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния: *a* — шаровидного образования, *b* — нитевидного образования.

Fig. 4. Raman spectra of: *a* — spherical formation, *b* — threadlike formation.

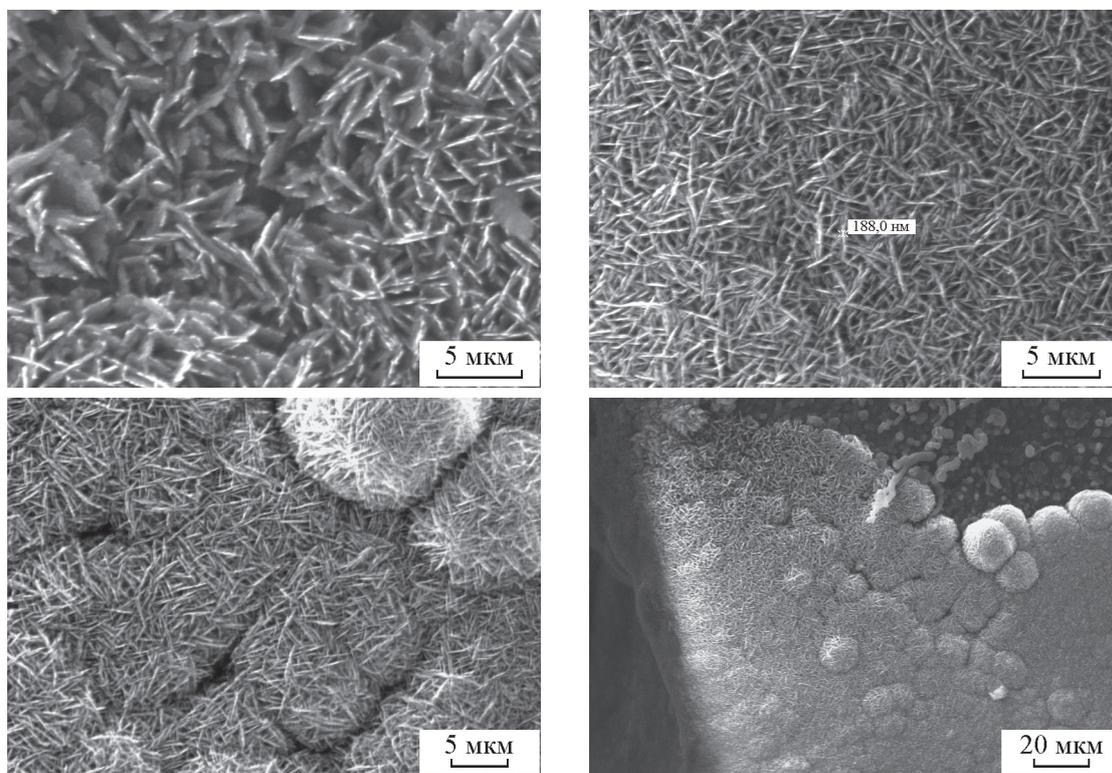


Рис. 5. Структуры на поверхности алмазной частицы.

Fig. 5. Structures formed on the surface of the diamond particles.

Спектр комбинационного рассеяния веретенообразной структуры подобен спектру шаровидного образования (рис. 4*a*). Таким образом, поверхность шаровидного образования представлена углерод-углеводородными веретенообразными структурами.

Выводы

Получена и исследована новая гибридная углерод-углеводородная структура, включающая нитевидный монокристаллический графит и шаровидное образование из нанокристаллического

графита и зерен наноалмаза с транс-полиацетиленовыми цепочками $[C_2H_2]_n$.

Основным структурообразующим элементом шаровидного образования, являются углерод-углеводородные веретенообразные структуры.

Было предложено назвать новую гибридную углерод-углеводородную структуру, состоящую из нитевидного графита и шаровидного образования “одуванчиковой”.

Дальнейшие исследования будут направлены на изучение особенностей и свойств “одуванчиковой” структуры, возможностей их применения и расширение класса углерод-углеводородных структур.

Литература/References

1. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, 1985, vol. 318, pp.162 – 163.
2. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, v. 354, pp. 56 –58.
3. Farjam M., Rafii-Tabar H. Uniaxial strain on gapped graphene. *Physica E*, 2010, vol. 42, pp. 2109 – 2114.
4. Siheng S., Jilong W., Junhua W., Jingjing Q., Shiren W. Thermal conductivity studies of electrophoretically deposited nanodiamond arrays. *Materials Science & Engineering B*, 2017, vol. 225, pp. 54 – 59.
5. Fishlock S.J., Grech D., McBride J.W., Chong H.M.H., Pu S.H. Mechanical, characterisation of nanocrystalline graphite using micromechanical structures. *Microelectronic Engineering*, 2016, vol. 159, pp. 184 – 189.
6. Nazari M., Hancock L., Anderson J., Hobart K.D., Feygelso T.I., Tadjer M.J., Pate B.B., Anderson T.J., Piner E.L., Holtz M.W., Optical characterization and thermal properties of CVD diamond films for integration with power electronics. *Solid-State Electronics*, 2017, vol. 136, pp. 12 – 17.
7. Xiao K., Li J., Wu X., Liu H., Huang C., Li Y. Nanoindentation of thin graphdiyne films: Experiments and molecular dynamics simulation. *Carbon*, 2019, vol. 144, pp. 72 – 80.
8. Yolshina V.A., Yolshina L.A., Elterman V.A., Vovkotrub E.G., Shatunova A.A., Pryakhina V.I., Khlebnikov N.A., Tarakina N.V. Synthesis of and characterization of freestanding, high-hierarchically structured graphene-nanodiamond films. *Materials and Design*, 2017, vol. 135, pp. 343 – 352.
9. Kang J., Qin K., Zhang H., Hirata A., Wang J., Chen M., Zhao N., Sun R., Fujita T., Shi C., Qiao Z. Direct synthesis of fullerene-intercalated porous carbon nanofibers by chemical vapor deposition. *Carbon*, 2012, vol. 50, pp. 5162 – 5166.
10. Lee S.H., Lee D.H., Lee W.J., Kim S.O. Tailored assembly of carbon nanotubes and graphene. *Adv. Funct. Mater*, 2011, vol. 21, pp. 1338 – 1354.
11. Li Y.F., Kaneko T., Hatakeyama R. Photoinduced electron transfer in C60 encapsulated single-walled carbon nanotube. *Applied physics letters*, 2008, vol. 92(18), pp. 1 – 4.
12. Lee D.H., Kim J.E., Han T.H., Hwang J.W., Jeon S., Choi S.Y., Hong S.H., Lee W.J., Ruoff R.S., Kim S.O. Versatile carbon hybrid films composed of vertical carbon nanotubes grown on mechanically compliant graphene films. *Adv. Mater*, 2010, vol. 22, pp. 1247 – 1252.
13. Mankelevich Yu. A., May P.W. New insights into the mechanism of CVD diamond growth: Single crystal diamond in MW PECVD reactors. *Diamond & Related Materials*, 2008, vol. 17, pp. 1021 – 1028.
14. Halliwell S.C., May P.W., Fox N.A., Othman M.Z. Investigations of the co-doping of boron and lithium into CVD diamond thin Films. *Diamond & Related Materials*, 2017, vol. 76, pp. 115 – 122.
15. Romanyuk O., Bartoš I., Gordeev I., Artemenko A., Varga M., Ižák T., Marton M., Jiříček P., Kromka A. Electron affinity of undoped and boron-doped polycrystalline diamond films. *Diamond & Related Materials*, 2018, vol. 87, pp. 208 – 214.
16. Gao F., Malandrakis G.L., Wolfer M.T., Sebert W.M., Gentile P., Aradilla D., Schubert T., Nebel C.E. Diamond-coated silicon wires for supercapacitor applications in ionic liquids. *Diamond and Related Materials*, 2015, vol. 51, pp.1 – 6.
17. Glaser A., Rosiwal S.M., Freels B., Singer R.F. Chemical vapor infiltration (CVI) — Part I: a new technique to achieve diamond composites. *Diamond and Related Materials*, 2004, vol. 13, pp. 834 – 838.
18. Zhang L., Zhou K., Wei Q., Ma L., Ye W., Li H., Zhou B., Yu Z., Lin C.T., Luo J., Gan X. Thermal conductivity enhancement of phase change materials with 3D porous diamond foam for thermal energy storage. *Applied Energy*, 2019, vol. 233 – 234, pp. 208 – 219.
19. Ерёмин С.А., Леонтьев И.А., Яшнов Ю.М. Способ получения объемных алмазных структур. Патент РФ № 2018144284, 14.12.2018, № 2698885, 30.08.2018, Бюл. № 25.
Eryomin S.A., Leontyev I.A., Yashnov Yu.M. Sposob polucheniya obyemnykh almaznykh struktur [A way to obtained bulky diamond structures]. Patent RF 2018144284, 14.12.2018, 2698885, 30.08.2018, Bul. 25.
20. Zolotukhin A.A., Dolganov M.A., Obraztsov A.N. Nanodiamond films with dendrite structure formed by needle crystallites. *Diamond & Related Materials*, 2013, vol. 37, pp. 64 – 67.

*Статья поступила в редакцию — 15.02.2021 г.
после доработки — 12.03.2021 г.
принята к публикации — 15.03.2021 г.*

Ерёмин Сергей Александрович — Общество с ограниченной ответственностью “ТВИНН” (117216, Москва, ул. Феодосийская, 1, стр. 30), аспирант НИТУ МИСИС, инженер-исследователь, специализируется в области сверхтвёрдых и тугоплавких материалов. E-mail: yeryominsa@mail.ru.

Кудряшова Наталия Олеговна — Общество с ограниченной ответственностью “ТВИНН” (117216, Москва, ул. Феодосийская, 1, стр. 30), инженер, специалист в области сканирующей электронной микроскопии. E-mail: nataliyaokudryashova@gmail.com.

Леонтьев Игорь Анатольевич — Общество с ограниченной ответственностью “ТВИНН” (117216, Москва, ул. Феодосийская, 1, стр. 30), кандидат технических наук, генеральный директор, специалист в области синтеза алмаза из газовой фазы. E-mail: igleontiev@mail.ru.

Яшнов Юрий Михайлович — Общество с ограниченной ответственностью “ТВИНН” (117216, Москва, ул. Феодосийская, 1, стр. 30), физик теоретик, кандидат физико-математических наук, специалист в области физики плазмы. Скончался 02.03.2019.

Hybrid carbon-hydrocarbon structure

S. A. Eremin, N. O. Kudryashova, I. A. Leontiev, Y. M. Yashnov

A new hybrid carbon-hydrocarbon structure was discovered after pumping a gas mixture of methane and hydrogen through 314 – 400 μm synthetic diamond powder. The experiment was carried out on the microwave plasmachemical installation designed for deposition of polycrystalline diamond films. The main parameters during the experiment were the following: the power of the microwave generator 3,5 kW, the flow rate of hydrogen 400 ml/min, methane 20 ml/min, the pressure in the reactor chamber 63 torr. The gas mixture was pumped at pressure drop of 13 torr. The diamond powders were placed in molybdenum cups inserted into a copper pedestal. In the gaps between the diamond particles of the surface layer unidirectional thread-like structures (length 100 – 500 μm , diameter 2 μm) were found, some of which ended in spherical formations (average diameter 18 μm). Such a composition of thread-like structures and spherical formations was called “dandelion” one. Raman spectroscopy was performed to examine the nature of these formations. The thread-like structure was determined as monocrystalline graphite. The surface of the spherical formation was represented by spindle-shaped structures of nanocrystalline graphite (length 2 μm , thickness 200 nm) and nanodiamond grains with trans-polyacetylene chains $[\text{C}_2\text{H}_2]_n$.

Keywords: carbon, diamond, CVD, hybrid carbon-hydrocarbon structure, nanodiamond, nanographite, graphite, threadlike graphite, trans-polyacetylene.

Eremin Sergey — LLC TWINN (Moscow, 117216, Feodosiyskaya st., Building 1, building 30), postgraduate student, research engineer, specialist in the field of superhard and refractory materials. E-mail: yeryominsa@mail.ru.

Kudryashova Nataliya — LLC TWINN (Moscow, 117216, Feodosiyskaya st., Building 1, building 30), engineer, specialist in the field of scanning electron microscopy. E-mail: nataliyaokudryashova@gmail.com.

Leontiev Igor — LLC TWINN (Moscow, 117216, Feodosiyskaya st., Building 1, building 30), General director, PhD (Eng), specialist in the field of diamond synthesis from the gas phase. E-mail: igleontiev@mail.ru.

Yashnov Yuri — LLC TWINN (Moscow, 117216, Feodosiyskaya st., Building 1, building 30), theoretical physicist, PhD (Phys-Math), specialist in the field of plasma physics. Died 02.03.2019.