

УДК 533.9.07

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТА ГРАФЕН/МЕДЬ

© 2019 г. М. Б. Шавелкина^а, *, Р. Х. Амиров^а, А. С. Тюфтяев^б, А. И. Драчев^а, Т. И. Бородина^а

^аОбъединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, Россия

^бГНЦ РФ Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений (ГНИИХТЭОС), 105118 Москва, Россия

*E-mail: mshavelkina@gmail.com

Поступила в редакцию 25.02.2019 г.

После доработки 23.04.2019 г.

Принята к публикации 08.05.2019 г.

Исследован допирующий эффект графена медью в плазмоструйном реакторе. Эффект получен при синтезе графена в плазменных струях гелия и азота с добавкой углеводорода, генерируемых электродуговым плазмотроном при пониженном давлении. Синтезированный наноккомпозит графен/медь исследован методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного и рентгеноспектрального микроанализа. Установлено, что медь в графеновых слоях образует различные связи с углеродом, обусловленные их взаимодействием. Показано, что концентрация меди в наноккомпозите существенно зависит от состава плазмообразующей среды и скорости ее расхода.

Ключевые слова: синтез, наноккомпозит графен/медь, плазменная струя, конверсия, углеводород

DOI: 10.1134/S0023119319050115

ВВЕДЕНИЕ

Особо острой проблемой в электронике является отвод и рассеивание тепла. С тем, чтобы снизить тепловые нагрузки, возникающие при эксплуатации современных полупроводниковых устройств во встраиваемых приложениях [1, 2] используются медные теплоотводы, которые обладают двумя существенными недостатками – они тяжелые и дорогие. Для снижения затрат на медь предложен альтернативный материал в виде композита на основе графена, который оказался более эффективным по сравнению с медью. Графен представляет собой монослой графита, находящегося в sp^2 гибридизации, с гексагональной упаковкой атомов в слое [3]. На практике наиболее часто встречаются трех- и пятислойные графеновые структуры, что связано с их большей стабильностью. Плоская геометрия кристалла графена позволяет избежать проблем, связанных с пористостью композитов, возникающих при введении в матрицу меди углеродных нанотрубок или ультрадисперсного углерода [4]. Медно-графеновый композит был применен в теплораспределительных крышках микросхем. Он показал теплопроводность на 25% выше, чем у меди (460 Вт/(м К) при 300 К против 380 у меди). Кроме того, композиты систем металл–графен, алюминий–графен [5], никель–графен [6], композитные покрытия медь–графен [7–9] обладают повышенными механическими свойствами по сравнению с чистыми металлами при сохранении

высокого уровня электропроводности материала [10]. В настоящее время электрохимическое осаждение из растворов является наиболее распространенным методом получения покрытий никель–графен и медь–графен [6]. Недостаток этих методов связан с длительностью процесса, содержанием примесей, необходимостью стабилизации во времени суспензии графена и применения добавок для появления новых центров роста композита.

Известно [11] применение метода химического осаждения из газообразной фазы (chemical vapor deposition, CVD) для формирования многослойного металло-графенового материала, состоящего из чередующихся слоев меди, никеля и графена. Новый материал обладает особыми прочностными свойствами. Однако производительность этого метода ограничена площадью подложки, на которой формируется материал.

Применение плазмохимического подхода обеспечит создание продуктов требуемого химического состава, агрегатного состояния и форморазмеров вследствие отсутствия температурных ограничений, существующих в традиционных технологиях и интенсификации физико-химических процессов [10].

Цель данной работы заключается в исследовании возможности одностадийного синтеза наноккомпозита графен/медь при конверсии углеводородов в электродуговом плазмотроне.

Таблица 1. Условия эксперимента

Мощность (кВт)	Ток дуги, (А)	Напряжение, (В)	Давление среды, (Торр)	Скорость расхода плазмообразующего газа (г/с)	Скорость расхода углеводорода, (г/с)
12–42	150–400	60–110	100–730	0.45–1.5	0.05–0.37

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза нанокomпозита применена установка, созданная для получения углеродных нанотрубок и волокон [11, 12]. В состав установки входит плазматрон постоянного тока, система подачи газов, система вакуумирования, коллектор, система подачи напряжения, система охлаждения водой, датчики давления, расходомеры, термодпары. Плазматрон содержит сооснащенные центральный стержневой электрод и выходной наружный электрод, выполненный в виде охватывающего стержневой электрод нерабочего цилиндрического участка, переходящего в расширяющийся сопловой участок [13]. Такая конструкция плазматрона обеспечивает высокую эрозионную стойкость выходного электрода и отсутствие заметных пульсаций тока и напряжения дуги [14]. Для изготовления электродов использовалась медь марки М1. Для снижения эрозии катода применена вольфрамовая вставка с конической поверхностью из лантанированного вольфрама с однородными механическими и теплофизическими свойствами.

Суть метода заключается в конверсии газовой смеси из плазмообразующего газа и углеводорода в разрядном промежутке плазматрона с последующим резким охлаждением образованного парогазового потока, в результате которого формируются углеродные наноструктуры. Для данного подхода характерно наличие большого количества параметров, которые варьируются в широких диапазонах. Это величина тока и напряжения, скорость подачи плазмообразующего газа и углеводородов, зазор между электродами, давление и состав плазменной струи и т.д.

В табл. 1 приведены условия синтеза углеродных наноструктур.

В данной работе в качестве источников углевода использовались доступные углеводороды: технический метан и ацетилен. Плазмообразующие газы – гелий марки А и технический азот (99.996%).

Интенсивность и спектральный состав излучения плазмы измерялись трехканальным оптоволоконным спектрометром AvaSpec2048 на срезе сопла с разрешением 1.5–2.0 Å от ближнего ИК до ближнего ультрафиолетового диапазона (200–950 нм) [15].

Продукты синтеза в виде порошка черного цвета с насыпной плотностью 1×10^{-8} г/м³ характеризовались методами, учитывающими специфику наноматериалов.

Для визуализации морфологии применен сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) высокого разрешения Hitachi S5500 с технологией in-lens.

Структура образцов исследована на отечественном дифрактометре ДРОН-2 (CuKα-излучение) в стационарном магнитном поле до 50 кЭ при 300 К.

Рентгеновский элементный микроанализ (РЭМА) использовался с целью идентификации химических элементов (EDAX, Philips).

Синхронный термический анализ проведен при нагревании образцов в атмосфере аргона со скоростью 10 К/мин в интервале температур 300–1300 К (STA 449 Netzsch).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате конверсии углеводородов в плазменных струях гелия и азота получен графен, в структуре которого присутствует медь (рис. 1, 2). Из рис. 1 видно, что продукты синтеза представляют собой графеновые слои в виде хлопьев с волнообразной поверхностью. На поле поверхности графенового слоя видны круглые домены, которые принадлежат металлическим частицам, т.к. изображения получены с использованием детектора прошедших электронов (светлое поле), который обеспечивает просвечивающий режим (ПЭМ), и детектора рассеянных электронов (темное поле) (рис. 2).

Результаты электронно-микроскопического исследования образцов коррелируют со спектральными исследованиями плазменной струи на выходе из плазматрона. Как видно из рис. 3, спектр плазмы гелия с метаном, содержит линии атомарного гелия и углерода, молекулярные полосы C₂ и CN и атомарные линии CuI. На спектрах излучения плазмы азот/углеводород на срезе сопла анода также присутствуют сильные линии CuI [16].

Рентгеновская дифракция образцов показала, что в экспериментах получен графен с числом слоев до 5, т.к. в образцах доминирует рентгеноаморфное вещество, не дающее в спектре явно

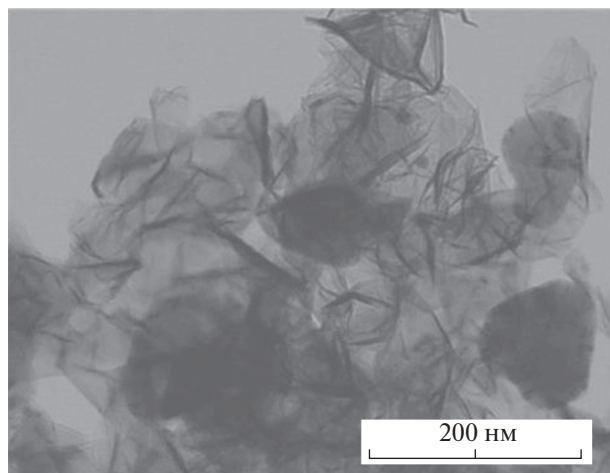


Рис. 1. ПЭМ изображение композита графен/медь, синтезированного при конверсии азот-ацетиленовой плазмы при 150 Торр.

выраженных гало. Ряд слабых линий в спектре указывает на присутствие в материале в малом количестве меди. Дифрактограмма образца, полученного в азоте при 150 Торр, содержит линии дифракции от кристаллической фазы меди, имеющей кубическую гранецентрированную структуру с параметром кристаллической решетки $a = 0.3615$ нм. Средний размер наночастиц меди, приводящих к малоугловому рассеянию, составляет 30 нм. Дифракция на образце, полученном при конверсии ацетилена в азотной плазме при 350 Торр, отличается наличием слабо выраженного гало, которое может принадлежать графеновым частицам, гексагональные поверхности которых кристаллографически не связаны между собой в графит. Дифрактограмма содержит слабые линии, указывающие на присутствие в материале примесных фаз меди. Один из слабых рефлексов можно идентифицировать как “двумерный” рефлекс (10), появляющийся в результате

дифракции рентгеновского излучения на двумерно упорядоченной графитовой структуре.

Этот результат согласуется с данными РЭМА (табл. 2). Из таблицы видно, что в образцах, синтезированных в среде гелия, содержится меньше частиц меди, чем при использовании азота. Причем медь, с большой вероятностью, может находиться в виде наночастиц Cu_n или Cu_2O .

Исследование образцов методами термического анализа показало, что термостабильность графеновых материалов, содержащих медь, аналогична термостабильности образцов без меди [17].

Особенность работы электродуговых плазмотронов состоит в том, что плазменная струя на выходе из плазмотрона в большей или меньшей мере загрязнена продуктами эрозии электродов в результате контрагирования разряда. Снижение эрозии электродов достигается быстрым перемещением участка столба дуги вместе с потоком газа [18], чем больше расход плазмообразующего газа, тем больше длина зоны выработки электрода, тем меньше эрозия. Для получения нанокompозита графен–медь проведены экспериментальные исследования при снижении скорости расхода плазмообразующего газа до некоторого порогового значения, при котором область привязки дугового разряда являлась верхней поверхностью канала соплового электрода, вызывающая предельную эрозию. На рис. 4 представлена фотография анодов, на которых видны следы контрагирования дуги и локального разрушения анода при разных расходах гелия. Цикл экспериментов показал, что пороговой величиной для гелия является расход 0.45 г/с, а для азота – 1.0 г/с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью электродугового плазмотрона синтезирован нанокompозит графен–медь. Синтез проведен в среде азота и гелия с добавкой метана или ацетилена. Нанокompозит представляет собой графеновый слой с доменами из меди.

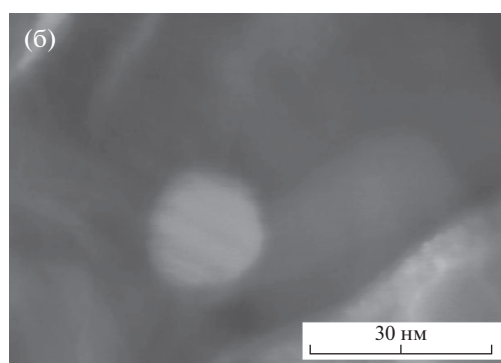
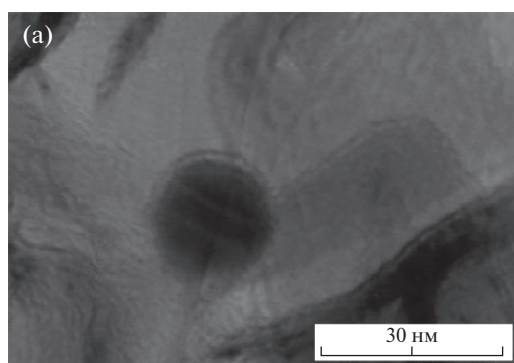


Рис. 2. (а) ПЭМ изображение и (б) СЭМ изображение композита графен–медь, синтезированного при конверсии гелий-метановой плазмы при 710 Торр.

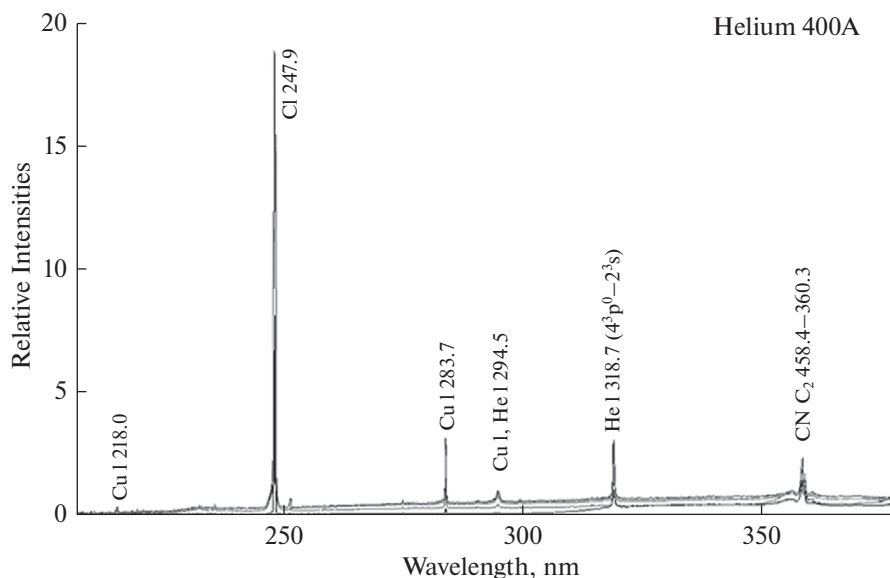


Рис. 3. Спектр излучения гелий-метановой плазмы.

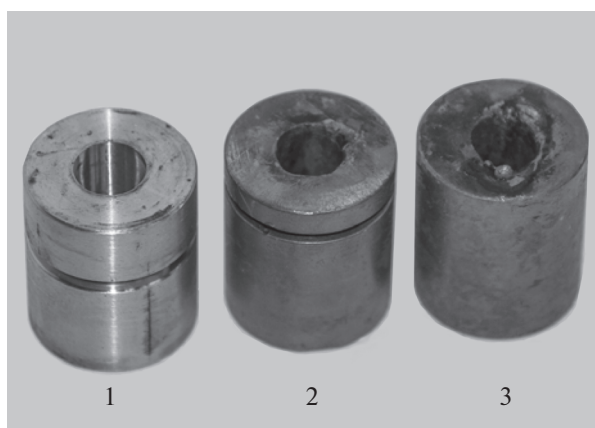


Рис. 4. Фотография анодов с расширяющимся каналом: 1 – исходный анод, 2 – анод, отработавший при расходе гелия 0.75 г/с, 3 – анод, отработавший при расходе гелия 0.45 г/с.

Присутствие меди не изменяет термостабильность материала.

Установлена взаимосвязь между составом плазмообразующей среды и концентрацией меди в графеновом материале. Максимальное содержание

меди (2 мас. %) получено при использовании смеси азота с ацетиленом.

В целом, получены экспериментальные данные, показывающие возможность применения плазменных условий для прямого синтеза графе-

Таблица 2. Элементный микроанализ графеновых материалов

Состав плазмообразующей среды	мас. %			ат. %		
	C	O	Cu	C	O	Cu
C ₂ H ₂ /He	84.84	14.57	00.31	88.44	11.40	00.06
CH ₄ /He	97.15	02.17	00.68	98.22	01.65	00.13
C ₂ H ₂ /N ₂	89.16	08.13	02.01	92.93	06.36	00.40

на, допированного медью, что может расширить области потенциальных приложений наноконфигурации графен–медь.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ №№ 18-08-00040, 19-08-00081 и 18-08-00306.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kakaç S., Yüncü H., Hijikata K., Hijikata H. (eds).* // *Cooling of Electronic Systems.* Springer. 1994. P. 962.
2. *Маниленко И.Н.* // Труды международного симпозиума надежность и качество. 2011. Т. 2. С. 188.
3. *Novoselov K., Geim A., Morozov S., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S., Grigorieva I., Firsov A.* // *Science.* 2004. V. 306. P. 666.
4. *Конаков В.Г., Курапова О.Ю., Новик Н.Н., Голубев Н.Н.* // *Materials Physics and Mechanics.* 2015. Т. 24. С. 382.
5. *Chang H., Wan G., Yang A., Tao X., Liu T., Shen Y., Zheng Z.* // *Advanced Functional Materials.* 2010. V. 20. P. 2893.
6. *Da Kuanga B., Xua L., Liua L., Hua W., Wu Y.* // *Applied Surface Science.* 2013. V. 273. P. 484.
7. *Koltsova T.S., Nasibulina L.I., Anoshkin I.V., Mishin V.V., Kauppinen E.I., Tolochko O.V., Nasibulin A.G.* // *J. Materials Science and Engineering B.* 2012. V. 2. P. 240.
8. *Low C.T.J., Wills R.G.A., Walsh F.C.* // *Surface and Coatings Technology.* 2006. V. 201. P. 371.
9. *Pavithra C.L., Sarada B.V., Rajulapati K.V., Rao T.N., Sundararajan G.* // *Scientific reports Materials Science.* 2014. V. 39. P. 1.
10. *Chen D., Feng H., Li J.* // *Chemical reviews.* 2012. V. 112. P. 6027.
11. *Гусев А.И., Ремпель А.А.* // *Нанокристаллические материалы.* М.: Физматлит, 2001. 224 с.
12. *Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Шаталова Т.Б., Катарджис В.А.* // *Письма в ЖТФ.* 2018. Т. 44. Вып. 22. С. 42.
13. *Shavelkina M.B., Amirov R.H., Katarzhis V.A., Kiselev V.I.* // *J. Phys.: Conf.* 2016. V. 748. P. 012021.
14. *Исакаев Э.Х., Синкевич О.А., Тюфтяев А.С., Чиннов В.Ф.* // *ТВТ.* 2010. Т. 48. № 1. С. 105.
15. *Башкатов В.А., Исакаев Э.Х., Крешин М.Б., Ченчиков А.М., Шелков Е.М., Шпильрайн Э.Э.* // *А.с. 814250 Б.И.* 1979. № 53.
16. *Амиров Р.Х., Шавелкина М.Б., Кавыркин Д.И., Чиннов В.Ф.* // Сборник тезисов докладов XI конференции “Современные средства диагностики плазмы и их применение” (МДРА 2018) 13–15 ноября 2018. Москва: НИЯУ МИФИ. С. 24.
17. *Amirov R.H., Isakaev E.K., Shavelkina M.B., Shatalova T.B.* // *J. Phys.: Conf.* 2014. V. 550. P. 012023.
18. *Аньшаков А.С., Урбах Э.К., Ващенко С.П., Поздняков Б.А., Урбах А.Э., Фалеев В.А., Чередниченко В.С.* // *Теплофизика и аэромеханика.* 2009. Т. 36. С. 687.