

2. X. S. Fang, Y. Bando, U. K. Gautam, C. H. Ye and D. Golberg, J. Mater. Chem., 2008, 18, 509.
3. L. Gonzalez-Garcia, G. Lozano, A. Barranco, H. Miguez and A.R. Gonzalez-Elipe. J. Mater. Chem., 2010, 20, 6408–6412.

Технология формирования вертикально ориентированных углеродных нанотрубок и графеновых наностенок на металлических фольгах для производства суперконденсаторов

П.А. Розель, Е.А. Хохлов, В.Я. Ширипов

Минск, ООО ИЗОВАК Технологии, 220040, ул. М. Богдановича, 155-907, Беларусь,
rozel@izovac.com

Проведены экспериментальные исследования формирования углеродных наноструктур методом химического осаждения из газовой фазы активированной плазмой высокой плотности. Представлены результаты экспериментальных исследований технологических режимов формирования вертикально-ориентированных углеродных наноструктур и последующей модификации.

Technology of vertically oriented carbon nanotubes and graphene nanowalls formation on metal foils for supercapacitors production. P.A. Rozel, V.Ya. Shiripov, A.E. Khokhlov. Experimental studies of the formation of carbon nanostructures by the method of chemical deposition from the gas phase activated by high-density plasma are made. The results of experimental studies of formation of vertically oriented carbon nanostructures and subsequent modification are presented.

Введение

Современные тенденции развития новейших источников питания, наноэлектронники, нанотехнологий и материаловедения обусловлены применением наноматериалов, обладающих уникальными свойствами. Перспективным видится использование наноматериалов, таких как углеродные нанотрубки, графеновые вертикальноориентированные наностенки в суперконденсаторах и литий-ионных аккумуляторах. Уникальные свойства углеродных наноструктур (УНС) позволяют выйти на качественно новый уровень развития накопителей энергии. Так же перспективным направлением использования является атомная и сканирующая зондовая микроскопия, наноэлектроника.

Целью работы является разработка технологии формирования углеродных наноструктур для применения в качестве электродов суперконденсаторов и литий-ионных аккумуляторов. При этом решается ряд задач, связанных с изучением механизмов роста углеродных наноструктур, определение влияния технологических режимов на формирование наноструктур, модификация поверхности углеродных наноструктур.

Методика исследований. Исследования формирования углеродных наноструктур проводились в реакторе плазмохимического осаждения, смонтированного в камере вакуумной установки УРМЗ 3.279.050. Для генерации плазмы использовался плоский источник индукционного разряда (ИИР) с диаметром антенны 220 мм, работающий на частоте 13,56 МГц. Высоковакуумная откачка осуществлялась турбомолекулярным насосом совместно с механическим агрегатом на базе пластинчато-роторного насоса. Остаточное давление в камере не хуже $8 \cdot 10^{-4}$ Па. Рабочее давление при проведении экспериментов находилось в диапазоне от 1 до 20 Па. Газ в реактор подавался при помощи регуляторов расхода газа с максимальным расходом 500 см^3 , и точностью не хуже $\pm 1\%$. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 1. В качестве исходного образца использовались металлические фольги (Al, Cu, Ti) и кремниевая пластина. В качестве реакционного газа использовался пропан C_3H_8 чистотой не хуже 99,6%. Исследование УНС производится с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ).

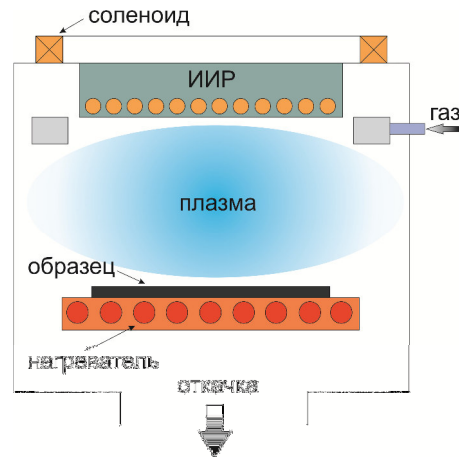


Рис. 1. Схема экспериментальной установки плазмохимического осаждения.

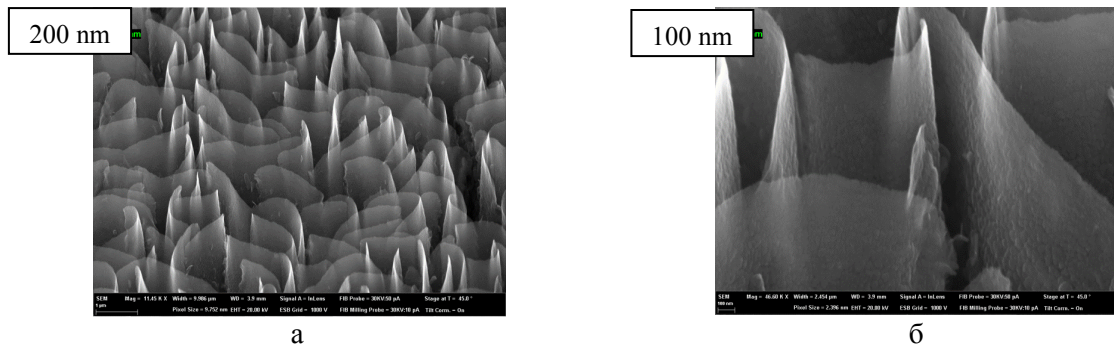
Было проведено выращивание УНС в реакторе ICPCVD, технологические режимы представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Режимы осаждения УНС

Режим	Стадии	Время, мин	Температура подложки, °С	Газ, см ³ /мин		Рабочее давление, Па
				Ar	C ₃ H ₈	
1 (197)	Активация поверхности	5	500	200	-	7
	Рост	60		500	200	
2 (195)	Активация поверхности	5	550	200		7
	Рост		550-400	500	200	
3 (33)	Активация поверхности	5	350	200		3,5
	Рост	5	350	250	100	
4 (64)	Активация поверхности	5	400	200		
	Рост	60		400	200	

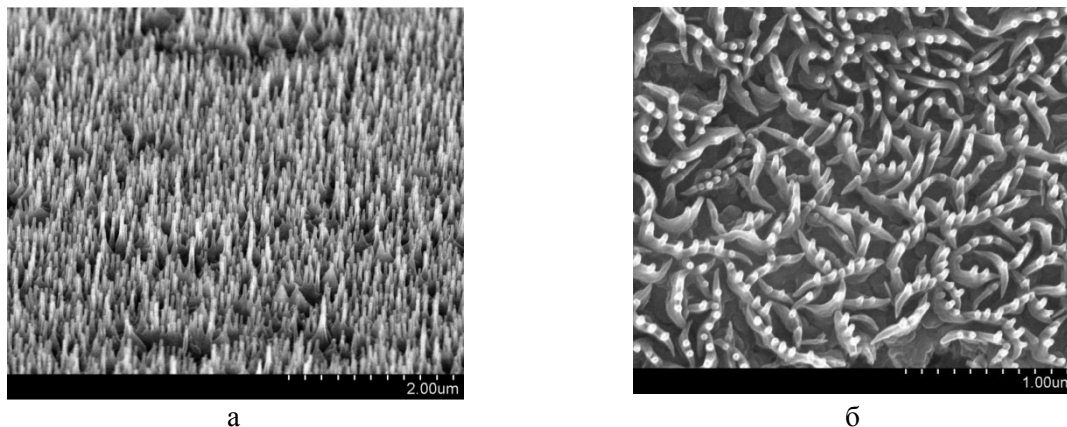
Стадии формирования структуры состоят из четырех этапов: нагрев образца, активация поверхности, рост структуры и охлаждение. Во время этапа «активация поверхности» в камере зажигается высокочастотная (ВЧ) аргонная плазма и обработка поверхности длится в течение 5 минут. Во время этапа «рост» изменяемыми параметрами являются расходы газов, температура и мощность ВЧ разряда. Охлаждение образца осуществляется в камере с остаточным давлением $5 \cdot 10^{-3}$ Па. Исследование формируемой структуры осуществлялось с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ).

Анализ результатов формирования УНС по режиму 1 (рис. 2) показал, что сформированная структура представляет собой вертикальноориентированные углеродные наностенки толщиной 15-20 нм. Данные наностенки состоят из нескольких вертикальноориентированных графеновых листов.



*Рис. 2. Результаты исследования режима 1 при различных увеличениях
а – масштаб 200 нм, б – масштаб 100 нм.*

Изменив температурные параметры режима 1, была получена структура, представленная на рис. 3а и б под углом и вид сверху соответственно. Этапы формирования схожи с формированием углеродных наностен, на первом этапе на подложке растет наностенка, при уменьшении температуры подложки наностенки начинают сворачиваться в трубки, за счет этого формируются углеродные нанотрубки общим диаметром около 100 нм



а б
*Рис. 3. Формирование углеродных нанотрубок методом ICPCVD
а – вид под углом, б – вид сверху.*

Учитывая параметры предыдущего процесса, были внесены корректировки в режимы следующего процесса, для увеличения высоты трубок и уменьшения зародышевого слоя в виде наностен. На рис. 4 представлены результаты данного процесса. Как видно из РЭМ снимка, высота нанотрубок составляет около 1,5 мкм, зародышевая часть нанотрубок значительно меньше самих трубок. Использование разработанного метода позволило уменьшить температуру формирования нанотрубок до 350 градусов, что позволит использовать данный метод для нанесения такой структуры на более широкий спектр подложек.

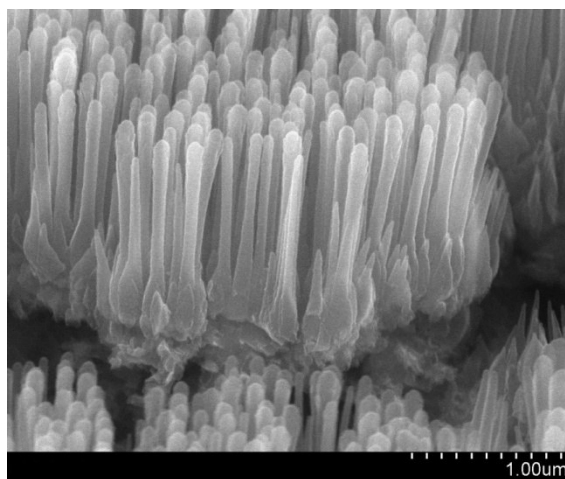


Рис. 4. Формирование углеродных нанотрубок при температуре 350°C.

Во второй части работы проведено исследование возможности осаждения кремния на углеродные вертикально-ориентированные наностенки. Это сделано для исследования возможности использования такой структуры в литий-ионных аккумуляторах. Кремний часто рассматривается как альтернативный материал анодов литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) благодаря его высокой теоретической емкости 4200 мАч/г (что намного больше теоретической емкости графита – 372 мАч/г, применяемого в коммерческих ЛИА). Однако при внедрении лития в структуру кремния происходит значительное изменение удельного объема материала (более 300%), что на практике означает быстрое разрушение анода и выход аккумулятора из строя. Для решения проблемы отслоения кремния от подложки, нами проведено осаждение

кремния на углеродные наностены для получения 3D структуры. Как предполагается такая структура позволит увеличить количество заряд-разрядных циклов электрода в сравнении с чистым кремнием, осажденным на медную фольгу. Режимы формирования данной структуры представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Формирование 3D структуры на основе углеродных наностен

Режим	Стадии	Время, мин	Температура, °С	Газ, см ³ /мин	
				Ar	C ₃ H ₈
5 (376)	Активация поверхности	5	500	200	-
	Рост УНС	60	500	500	200
	Осаждение Si	60	400	400	200

Формирование структуры проводится в два этапа: на первом этапе на подложке формируются углеродные наностены, на втором этапе осуществляется подача SiH₄ в камеру и рост кремния (рис. 5 а). Анализируя данные РЭМ, установлено, что рост кремния происходит преимущественно на вертикальной составляющей наностен и заполнение происходит равномерно по всей площади листа. Предложенный метод изготовления тонкоплёночных электродов позволяет получать аноды ЛИА с удельной емкостью более 0.5 мА·ч/см². Данный метод осаждения позволяет формировать многослойную структуру, чередуя осаждение углеродных наностен и кремния, для увеличения толщины электрода (рис. 5б).

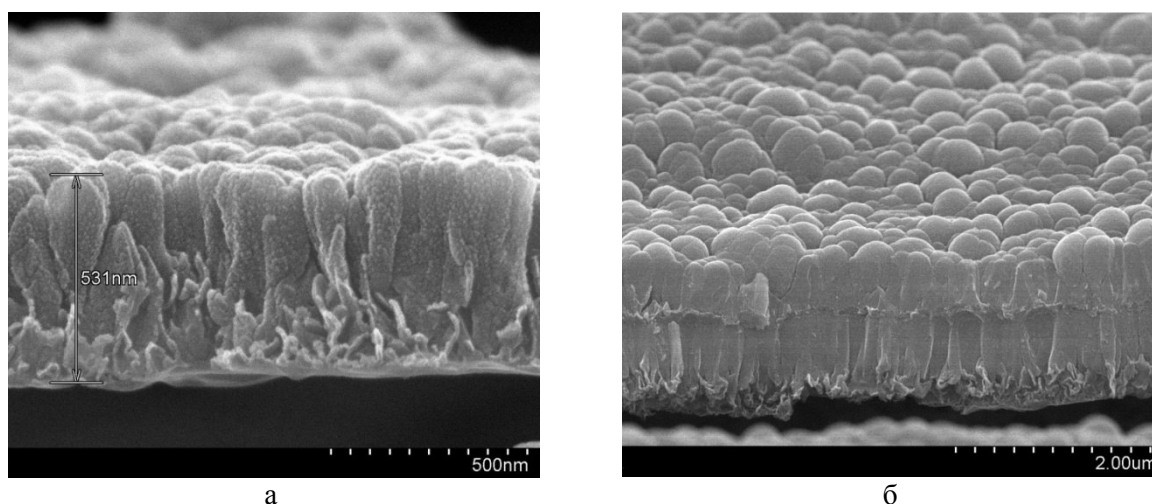


Рис. 5. Осаждение кремния на поверхности графеновых наностен
а – однослойная структура, б – двухслойная структура.

В результате проделанной работы проведены исследования влияния технологических режимов на тип формируемой структуры. Отработаны режимы осаждения углеродных наноструктур. Показано, что использование метода позволяет формировать углеродные нанотрубки при температурах от 350 градусов. Описанная технология является достаточно гибкой и позволяет формировать углеродные наноструктуры требуемой геометрии. Исследована возможность модификации поверхности углеродных наностен кремнием для применения в разработке литий-ионных аккумуляторов.