

06

Пиролитическое осаждение наноструктурированных покрытий карбида титана на поверхность многостенных углеродных нанотрубок

© К.В. Кремлев¹, А.М. Объедков¹, С.Ю. Кетков¹, Б.С. Каверин¹,
Н.М. Семенов¹, С.А. Гусев², Д.А. Татарский², П.А. Юнин²

¹ Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород

² Институт физики микроструктур РАН, Нижегородская обл., Кстовский район, д. Афонино
E-mail: kkremlev@mail.ru

Поступило в Редакцию 9 января 2016 г.

Впервые на поверхность многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) проведено осаждение наноразмерных покрытий карбида титана с использованием в качестве прекурсора дициклопентадиенилтитандихлорида. Полученные гибридные материалы TiC/МУНТ охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Показано, что покрытие карбида титана осаждается на поверхность МУНТ с образованием структуры ядро (МУНТ) — оболочка (покрытие карбида титана).

Одной из ключевых проблем развития нанотехнологий является проблема получения наноструктурированных материалов, в том числе и на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) с заданными свойствами и контролируемыми параметрами. Гибридные материалы на основе МУНТ, поверхность которых модифицирована различными металлосодержащими покрытиями (металлы, окислы металлов или карбида металлов), имеют большую перспективу применения, например в качестве автоэмиссионных катодов. Применение гибридных наноматериалов TiC/МУНТ на основе МУНТ с покрытием карбида титана связано в первую очередь с перспективами улучшения характеристик автоэлектронной эмиссии МУНТ за счет более низкой работы выхода электронов у карбида титана (~ 3.2 eV) [1] по сравнению с работой

выхода в углеродных нанотрубках (4.5–5.5 eV) [2]. В работе [3] авторами было показано, что автоэмиссионные свойства массивов углеродных нанотрубок с тонким покрытием карбида титана улучшаются. Было установлено, что в системе из МУНТ с покрытием TiC, в отличие от непокрытых МУНТ, само покрытие TiC имеет хорошую проводимость и электроны переносятся от МУНТ в слой TiC без какого-либо барьера, а затем эмитируют с ее поверхности в вакуум. Оцененная работа выхода слоя TiC составила 2.8 eV. Это значение отражает, по мнению авторов, среднее значение для всех эмиссионных центров в системе из МУНТ, покрытых слоем TiC толщиной 1 nm. Кроме того, гибридные материалы на основе МУНТ с покрытием TiC также перспективны в качестве наполнителей в металломатричные, керамические и полимерные композиционные материалы, так как TiC является одним из важнейших термостойких карбидов металлов среди керамических покрытий, используемых для повышения износостойкости материалов. Прежде всего это обусловлено наличием у карбида титана высокой температуры плавления (3067°C), большого значения модуля Юнга (410–450 GPa), высокой твердости по Виккерсу (28–35 GPa), а также высокой химической стабильности [4]. Например, в работе [5] авторами было проведено исследование влияния содержания МУНТ с покрытием карбида титана на трение и износ композитов МУНТ–Ti₃SiC₂. Результаты показали, что композиты МУНТ–Ti₃SiC₂, легированные 3 mass% МУНТ с покрытием TiC, имели улучшенные механические и трибологические характеристики по сравнению с исходной матрицей Ti₃SiC₂. В настоящее время известно о нескольких методах осаждения покрытий карбида титана на поверхность углеродных нанотрубок. Например, в работе [3] авторы на первой стадии осадили покрытия титана на поверхности МУНТ электронно-лучевым испарением металлического титана, а затем провели формирование тонкого слоя TiC в атмосфере ацетилена при температуре 700°C. В работе [6] тонкие пленки TiC на поверхности МУНТ были получены в результате магнетронного распыления тонких слоев титана и последующего их отжига в вакууме при температуре 900°C. В работе [7] слои Ti и TiC на поверхности МУНТ были получены при длительном нагреве смеси хлорида титана (TiCl₃). Таким образом, в связи с перспективными прикладными свойствами гибридных наноматериалов TiC/МУНТ разработка альтернативных методов осаждения покрытий TiC на поверхность МУНТ является актуальной задачей.

Задачами данной работы являются получение новых гибридных наноматериалов TiC/МУНТ методом одностадийного синтеза по технологии MOCVD и исследование полученных наноматериалов различными физико-химическими методами анализа.

Синтез МУНТ проводился методом MOCVD с использованием в качестве прекурсоров ферроцена и толуола в печи трубчатого типа при температуре 825°C, подробно описанным в работе [8]. Время осаждения МУНТ 5 h. Средний диаметр МУНТ, полученных в этих условиях, составил порядка 70 nm. Осаждение покрытий карбида титана на поверхность МУНТ проводилось следующим образом. Определенная навеска МУНТ, не более 500 mg, размещалась в центре кварцевого реактора на специальной сетке из нержавеющей стали. На дно реактора загружалась навеска дициклопентаденилтитандихлорида (MOC) массой от 1 до 2 g в зависимости от требуемой толщины покрытия TiC. Предварительно реактор откачивался с помощью форвакуумного насоса. После откачки реактора постепенно поднималась температура зоны, в которой находились МУНТ до 900°C, а затем поднималась температура испарителя MOC до температуры 160°C и подавались пары MOC в зону пиролиза. На поверхности МУНТ происходил пиролиз MOC с образованием гибридного наноматериала на основе МУНТ, поверхность которых была модифицирована покрытием TiC (TiC/МУНТ). Продукты пиролиза MOC непрерывно удалялись из зоны пиролиза с помощью вакуумного насоса и вымораживались в ловушке, охлаждаемой жидким азотом.

Исследование морфологии образцов проводилось на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss SUPRA 50 VP. На рис. 1 приведены РЭМ-микрофотографии исходных МУНТ (рис. 1, *a*) и гибридного материала TiC/МУНТ (рис. 1, *b*). Анализ микрофотографий показывает, что внешний вид поверхности МУНТ после осаждения покрытия TiC существенно изменился, само покрытие однородное и торцы МУНТ также закрыты пленкой TiC.

Структура многостенных углеродных нанотрубок и гибридных материалов была исследована с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения Carl Zeiss LIBRA 200MC. На рис. 2 приведены электронные микрофотографии высокого разрешения исходной МУНТ (рис. 2, *a*) и МУНТ с тонким покрытием TiC (рис. 2, *b*). Из данных, представленных на рис. 2, *a*, видно, что боковая поверхность исходных МУНТ сформирована графеновыми слоями, с расстояниями между ними около 0.34 nm. Поверхность МУНТ не является совершенной и гладкой, наблюдаются дефекты в виде несплошных внешних

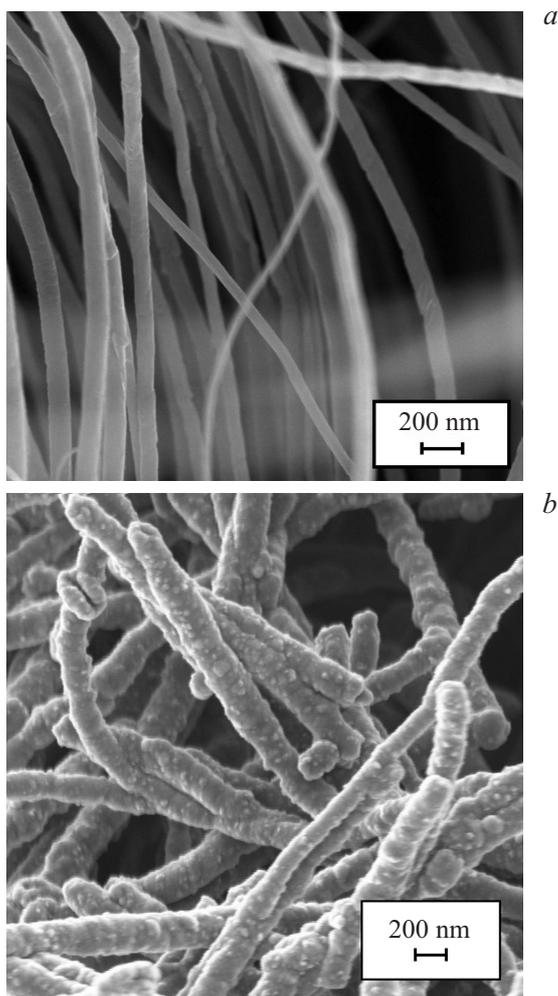


Рис. 1. РЭМ-изображения исходных МУНТ (*a*) и гибридного наноматериала TiC/МУНТ (*b*), полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss SUPRA 50VP.

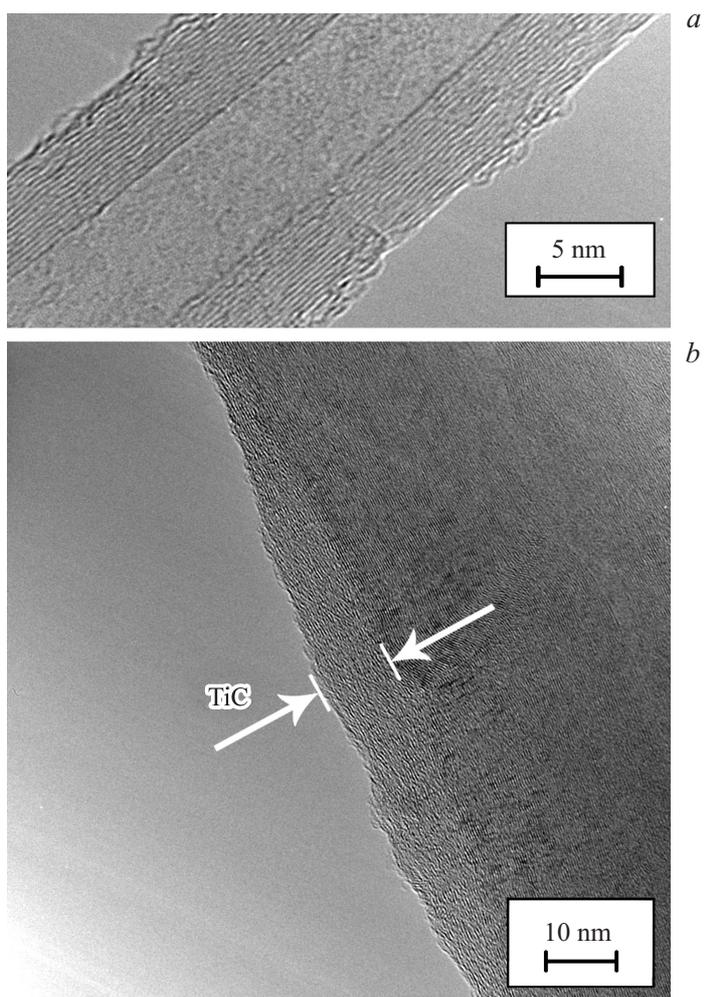


Рис. 2. ПЭМВР-изображения одиночной исходной МУНТ (*a*) и образца МУНТ с нанесенным на ее поверхность покрытием TiC (*b*), полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения Carl Zeiss LIBRA 200MC.

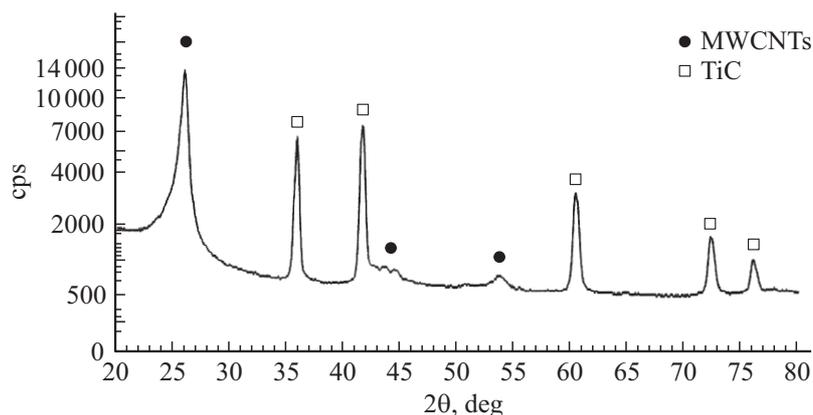


Рис. 3. Дифрактограмма синтезированного образца TiC/МУНТ с выделенными пиками фаз МУНТ и TiC, полученная на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover.

графеновых слоев. Отчетливо наблюдаемое сплошное покрытие TiC на поверхности МУНТ (рис. 2, *b*) имеет толщину не более 10 nm. Граница раздела между покрытием TiC и поверхностью МУНТ выражена отчетливо, а покрытие повторяет рельеф поверхности МУНТ.

Методом рентгенофазового анализа был установлен фазовый состав нового гибридного наноматериала. Рентгеновская дифрактограмма образца гибридного наноматериала TiC/МУНТ представлена на рис. 3. Измерение экспериментальных спектров рентгеновской дифракции проводилось на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover в геометрии параллельного пучка с зеркалом Гёбеля. Для обработки полученных дифрактограмм использовался пакет программ Diffrac.EVA v.2.0. В качестве баз данных для проведения фазового анализа использовалась база данных порошковой дифракции PDF-2 release 2011.

Из экспериментального дифракционного спектра, представленного на рис. 3, видно, что пики, расположенные при углах 2θ 26, 44 и 54°, соответствуют кристаллической фазе углеродных нанотрубок. Самый сильный пик (002) при угле 26° соответствует дифракции на образуемых графеновыми слоями плоскостях. Узкие пики около углов 2θ 36, 42, 61, 73 и 77° однозначно соответствуют фазе карбида титана TiC.

По данным РФА установлено, что вещество покрытия представляет собой стехиометрический карбид титана (TiC), а гибридный наноматериал содержит только две фазы — фазу углерода (МУНТ) и фазу карбида титана (TiC).

Таким образом, нами разработан новый одностадийный процесс осаждения сплошных покрытий TiC на поверхности МУНТ с образованием структуры ядро (МУНТ) — оболочка (покрытие карбида титана) при пиролизе МОС титана в вакууме при температуре 900°C. Проведено исследование полученных наноструктур методами РЭМ, ПЭМВР и РФА.

Работа выполнена в рамках проекта 14-13-00832, поддержанного Российским научным фондом.

Список литературы

- [1] *Chaddha A.K., Parsons J.D., Kruaval G.B.* // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 66. Iss. 6. P. 760–762.
- [2] *Елецкий А.В.* // Успехи физических наук. 2010. Т. 180. № 9. С. 897–930.
- [3] *Pan B.L., Shoji T., Nagataki A.* et al. // Adv. Eng. Mater. 2007. V. 9. N 7. P. 584–587.
- [4] *Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П.* // Карбид титана: получение, свойства, применение. М.: Металлургия, 1987. 216 с.
- [5] *Shi X., Zhu Z., Wang M.* et al. // Mater. Res. Bull. 2013. V. 48. P. 315–323.
- [6] *Qin Y., Hu M.* // Appl. Surf. Sci. 2008. V. 254. P. 3313–3317.
- [7] *Zang J.B., Lu J., Wang Y.H.* et al. // Carbon. 2010. V. 48. P. 3802–3806.
- [8] *Обьедков А.М., Каверин Б.С., Егоров В.А.* и др. // Письма о материалах. 2012. Т. 2. С. 152–156.