

01,13

## Коалесценция кластеров катализаторов роста углеродных нанотрубок при их формировании в гомогенных и гетерогенных условиях

© С.В. Булярский<sup>1</sup>, А.С. Басаев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ульяновский государственный университет,  
Ульяновск, Россия

<sup>2</sup> ГНЦ РФ НПК „Технологический центр“,  
Москва, Россия

E-mail: bulyar2954@mail.ru

(Поступила в Редакцию 28 августа 2014 г.)

Экспериментально и теоретически проанализирован процесс формирования кластеров катализаторов роста углеродных нанотрубок. Получено выражение для распределения по размерам мономолекулярных и глобулярных кластеров, возникающих в результате коалесценции. Показано, что максимум распределения определяется эффективным коэффициентом поверхностного натяжения. Оценена величина этого параметра кластеров, формирующихся в газовой фазе и на подложке. Показано, что для подложки на основе оксида кремния этот параметр ниже, чем для кластеров, формирующихся на кремнии и в газовой фазе. В случае глобулярного кластера коэффициент поверхностного натяжения стремится к значению, характерному для объемного материала.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственной поддержки научных исследований.

### 1. Введение

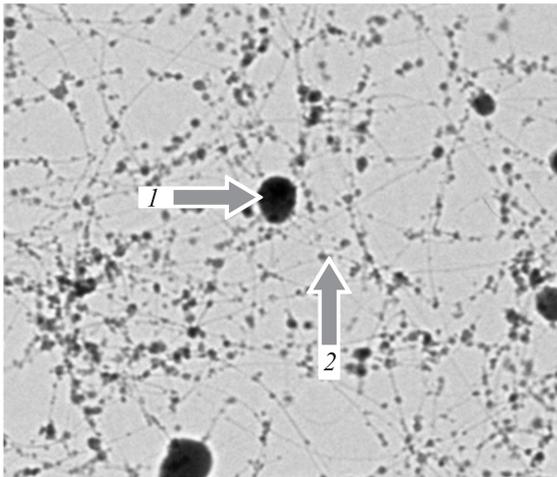
Углеродные нанотрубки (УНТ) являются перспективными для многих важных технических приложений [1]. На их основе созданы холодные катоды, которые позволяют разрабатывать миниатюрные электронные лампы, источники рентгеновского излучения [2], усилители в СВЧ-диапазоне [3], дисплеи [4]. Для реализации данных приложений необходимы нанотрубки с определенными параметрами, в том числе диаметром и плотностью расположения на подложке. Условия роста УНТ с такими параметрами интенсивно изучаются. Много внимания уделяется формированию кластеров катализаторов. В частности, в ряде работ показана связь между размерами кластеров катализатора и диаметром растущих из них трубок [5,6]. Формирование наночастиц катализаторов сопровождается явлением коалесценции [7]. В этом случае наночастицы укрупняются за счет объединения нескольких мелких частиц в глобулярные кластеры. Этот процесс оказывает влияние на рост УНТ. На части средних кластеров растут трубки большего диаметра, а на больших кластерах углеродные нанотрубки не растут при низких температурах, так как катализатор переходит в твердое состояние, когда скорость каталитических процессов падает. Это явление оказывает влияние на качество структур на основе УНТ и требует дополнительного изучения.

В предыдущих работах нами получены выражения для распределения кластеров катализатора по размерам при гомогенном и гетерогенном формировании без учета явления коалесценции [1,8–10]. Было показано, что вид

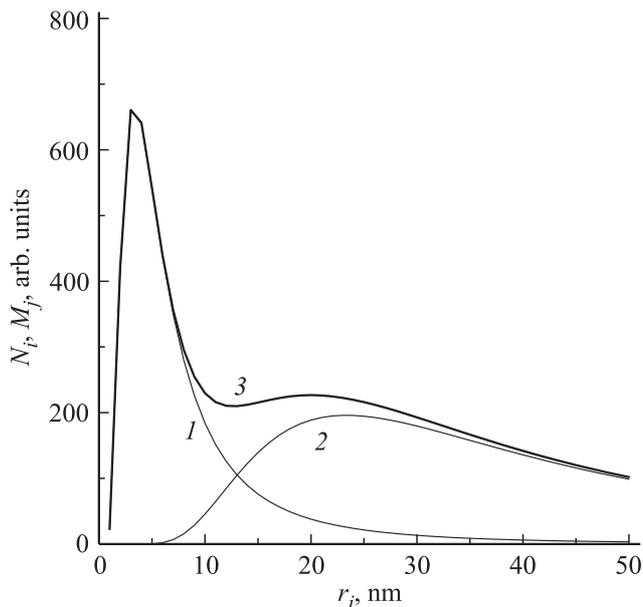
распределения определяется поверхностной энергией кластера, которая зависит не только от свойств вещества, но и от подложки, на которой он формируется. Цель настоящей работы — получить распределение для наночастиц катализаторов с учетом коалесценции и выявить факторы, которые влияют на этот процесс.

### 2. Экспериментальные результаты

Формирование металлических кластеров осуществлялось в потоке аргона в реакторе CVD, где проводился каталитический пиролиз ксилола с использованием в качестве „летучего“ катализатора ферроцена. Синтез кластеров происходил при различных температурах (850, 950 и 1050°C) при заданной концентрации источника железа в углеводородной смеси ферроцена с ксилолом (ферроцен, 3 vol.% смеси) и скорости потока газа-носителя (Ar) 50–200 cm<sup>3</sup>/min. Сформировавшиеся кластеры либо выносились потоком аргона из рабочей зоны реактора, либо осаждались на подложки. Кластеры за пределами реактора осаждались на медную сетку, температура которой составляла не более 150°C. В качестве подложек, помещенных в реактор, использовались две технически важные поверхности: пластины чистого кремния и их поверхность, покрытая двуокисью кремния. Поток аргона резко увеличивался по окончании формирования кластеров, и подложка вместе с кластерами выдувалась из зоны реакции в холодную часть реактора. Это делалось для того, чтобы закрепить сложившееся на подложке термодинамическое равновесие. Параметры



**Рис. 1.** Фотографии кластеров, полученных при гомогенном зарождении в газовой фазе. Стрелка 1 указывает на глобулярный кластер, стрелка 2 — на один из монокластеров.



**Рис. 2.** Моделирование монокластера (1) и глобулярного кластера (2), а также вероятной экспериментальной кривой (3) по формулам (10) и (11).

полученных образцов определялись на просвечивающем электронном микроскопе марки Philips CM30.

На рис. 1 показаны контрасты кластеров, сформированных в свободном пространстве реактора. Отчетливо различаются две группы кластеров: мелкие и крупные, причем количество крупных возрастает по мере понижения температуры их формирования. Мелкие кластеры сформировались из атомов железа, и их можно считать монокластерами. Крупные возникли в результате коалесценции мелких, назовем их глобулярными. На рис. 2 приведено экспериментальное распределение кластеров по размерам. На распределении выделяются два макси-

ма, каждый из которых соответствует своей группе, отмеченной выше.

### 3. Обсуждение полученных результатов

Для расчета распределения кластеров по размерам использовалась методика, изложенная в предыдущих работах [1,8–10]. Необходимые изменения, внесенные в расчет для учета коалесценции, изложены далее.

Глобулярный кластер возникает в результате слияния нескольких монокластеров, превращаясь при этом в единое целое. Он, как и монокластер, состоит из атомов железа. Однако при этом изменяются его радиус и величина коэффициента поверхностного натяжения. Поэтому в выражении для свободной энергии кластера появляется еще одно слагаемое, связанное с формированием глобулярных кластеров:

$$G_k = \sum_j M_j (g_j + \gamma_{lj} r_j^{2/3}) + \sum_i N_i (g_i + \gamma_{li} r_i^{2/3}), \quad (1)$$

где  $M_j$  — концентрация (число) глобулярных кластеров,  $N_i$  — концентрация (число) независимых монокластеров (под независимыми будем понимать монокластеры, не входящие в состав глобул),  $g_j$  — парциальная энергия присоединения частицы к глобуле,  $g_i$  — парциальная энергия присоединения частицы к независимому монокластеру,  $\gamma_{lj}$  — коэффициент поверхностного натяжения глобулы,  $\gamma_{li}$  — коэффициент поверхностного натяжения независимого монокластера,  $r_j$  — радиус глобулы,  $r_i$  — радиус монокластера.

Отметим, что атомы железа могут находиться в трех состояниях: свободном, в составе независимого монокластера, в составе глобулы монокластеров. Последние два состояния различаются только свободной энергией присоединения.

Как было показано ранее [1], коэффициент поверхностного натяжения кластера, формирующегося на твердой подложке, можно заменить эффективным коэффициентом поверхностного натяжения, который является комбинацией коэффициентов поверхностного натяжения на границах трех фаз: кластер–газовая среда, подложка–газовая среда, подложка–кластер.

Независимо от того в каком агрегатном состоянии находится атом железа, можно выделить число мест ( $N^{\text{Fe}}$ ) и число частиц ( $N_{\text{Fe}}$ ). В конденсированной жидкой среде все места заполнены частицами, поэтому указанные числа равны. В среде идеального газа эти числа можно выразить через давления

$$N^{\text{Fe}} = p_S^{\text{Fe}} V^{\text{Fe}} / kT, \quad N_{\text{Fe}} = p^{\text{Fe}} V^{\text{Fe}} / kT, \quad (2)$$

где  $p^{\text{Fe}}$  — парциальное давление,  $p_S^{\text{Fe}}$  — парциальное давление насыщенного пара,  $V^{\text{Fe}}$  — объем, занимаемый атомами железа.

Формула (2) следует из ячеистой модели газа, рассмотренной в [1].

Важную роль играют законы сохранения числа мест. В данном случае происходит кластеризация одного сорта атомов, поэтому закон сохранения числа мест описывается одним уравнением:

$$\varphi^{\text{Fe}} = N^{\text{Fe}} - N_{\text{Fe}} - N_0^{\text{Fe}} = 0, \quad (3)$$

где  $N_0^{\text{Fe}}$  — число мест в газовой фазе, которые остаются свободными.

Аналогично записывается закон в случае монокластера. С нашей точки зрения, когда процесс кластеризации проходит с одним элементом, закон сохранения числа мест не меняется. Часть пространства газовой фазы, условно разделенного на места (определенный объем в обычном пространстве), заполнена атомами железа, а часть свободна. Этот процесс не зависит от состояния, в котором находятся атомы, а именно от того, являются они свободными либо связаны в монокластер или глобулу.

Закон сохранения числа частиц в случае глобулярного кластера имеет свои особенности. Введем следующие параметры кластера:  $N_i$  — число монокластеров, содержащих одинаковое число частиц железа  $n_i$ . Произведение  $N_i n_i$  дает общее число частиц в этих кластерах, содержащих число частиц железа  $n_i$ ;  $M_j$  — концентрация (число) глобулярных кластеров, в каждом из которых находится  $n_j$  атомов железа. По индексам  $i$  и  $j$  будем проводить суммирование. Таким образом, атом железа может находиться в трех состояниях: свободно располагаться в газовой фазе, объединяться в монокластер либо в глобулу. Общее число атомов железа в системе остается постоянным, так как в ней установилось стационарное состояние, которое определяется условиями пиролиза ферроцена. Законы сохранения атомов описываются следующим уравнением:

$$\varphi_{\text{Fe}} = N_{\text{Fe}} - \sum_i N_i n_i - \sum_j M_j n_j - N_0^{\text{Fe}} = 0. \quad (4)$$

Для того чтобы записать термодинамическую вероятность, а затем вычислить конфигурационную энтропию, поступаем следующим образом.

Размещаем атомы железа по местам; эти атомы образуют центры кластеров и глобул. Вероятность такого размещения запишется в виде

$$W^{\text{Fe}} = \frac{N^{\text{Fe}}!}{N_{\text{Fe}}!(N^{\text{Fe}} - N_{\text{Fe}})!}. \quad (5)$$

По местам, занятым атомами железа (центры глобул и кластеров), размещаем эти образования. Вероятность такого размещения запишется в виде

$$W = \frac{N_{\text{Fe}}! \prod_i (R_i)^{N_i} \prod_j (R_j)^{M_j}}{\prod_j M_j n_j! \prod_i N_i n_i! (N_{\text{Fe}} - \sum_i N_i n_i - \sum_j M_j n_j)!}, \quad (6)$$

где  $R_i$  и  $R_j$  — коэффициенты вырождения кластеров и глобул соответственно. Величина этих коэффициентов

зависит от формы кластера. Поскольку кластеры и глобулы в пространстве могут ориентироваться хаотично, каждое положение их равновероятно, а сами они близки к сферам, величина этих коэффициентов равна единице. Произведения типа  $N_i n_i$  представляют число атомов в кластере или глобуле. Размещая их, мы занимаем соответствующее число мест (следует учитывать, что перестановки атомов внутри кластеров не изменяют его).

Окончательно термодинамическая вероятность получается как произведение вероятностей (5) и (6)

$$W = \frac{N^{\text{Fe}}! \prod_i (R_i)^{N_i} \prod_j (R_j)^{M_j}}{(N^{\text{Fe}} - N_{\text{Fe}})! \prod_j M_j n_j! \prod_i N_i n_i! (N_{\text{Fe}} - \sum_i N_i n_i - \sum_j M_j n_j)!}. \quad (7)$$

Свободная энергия кластера определяется формулой (1). Свободную энергию системы в целом запишем в виде

$$G = \sum_j M_j (-g_j + \gamma_j r_j^{2/3}) + \sum_i N_i (-g_i + \gamma_i r_i^{2/3}) - kT \ln W. \quad (8)$$

Используя формулы (3), (4), (7) и (8), запишем функционал, который будем минимизировать:

$$\begin{aligned} \Phi = & \sum_i N_i (-g_i n_i + \gamma_i n_i^{2/3}) + \sum_j M_j (-g_j n_j + \gamma_j n_j^{2/3}) \\ & - kT \left[ N^{\text{Fe}} \ln N^{\text{Fe}} + \sum_i N_i \ln R_i + \sum_j M_j \ln R_j \right] \\ & - kT \left[ -(N^{\text{Fe}} - N_{\text{Fe}}) \ln (N^{\text{Fe}} - N_{\text{Fe}}) - \sum_j M_j n_j \ln (M_j n_j) \right] \\ & - kT \left[ - \sum_i N_i n_i \ln (N_i n_i) - \left( N_{\text{Fe}} - \sum_i N_i n_i - \sum_j M_j n_j \right) \right. \\ & \times \ln \left( N_{\text{Fe}} - \sum_i N_i n_i - \sum_j M_j n_j \right) \left. \right] + \lambda^{\text{Fe}} (N^{\text{Fe}} - N_{\text{Fe}} - N_0^{\text{Fe}}) \\ & + \lambda_{\text{Fe}} \left( N_{\text{Fe}} - \sum_i N_i n_i - \sum_j M_j n_j - N_0^{\text{Fe}} \right), \quad (9) \end{aligned}$$

где  $\lambda^{\text{Fe}}$ ,  $\lambda_{\text{Fe}}$  — свободные множители Лагранжа.

Проведем операцию минимизации так же, как в предыдущих работах [1,8–10]. В результате получаем выражения для распределения по размерам мономолекулярных кластеров

$$\begin{aligned} N_i = & a_{\text{Fe}} (R_i)^{1/n_i} \frac{N^{\text{Fe}}}{n_i} \\ & \times \exp \left[ \frac{\Delta H_i - \pi^{1/3} a^2 \gamma_{\text{ief}}(n_i)^{-1/3} \frac{1}{2} \left( \frac{3}{2} \right)^{3/2}}{kT} \right] \quad (10) \end{aligned}$$

Коэффициенты поверхностного натяжения подложек ( $\gamma_{\text{Si}}$ ,  $\gamma_{\text{SiO}_2}$ ) [1] и мономолекулярных нанокластеров, как свободных ( $\gamma_{\text{Fe}}$ ), так и на подложках Si ( $\gamma_{\text{Fe-Si}}$ ) и SiO<sub>2</sub> ( $\gamma_{\text{Fe-SiO}_2}$ )

$T, \text{K}$	$\gamma_{\text{Fe}}, \text{kJ/m}^2$	$\gamma_{\text{Si}}, \text{kJ/m}^2$	$\gamma_{\text{SiO}_2}, \text{kJ/m}^2$	$\gamma_{\text{Fe-Si}}, \text{kJ/m}^2$	$\gamma_{\text{Fe-SiO}_2}, \text{kJ/m}^2$
1023	1.7	23	0.8	3	0.6
1073	1.6	20	0.7	2	0.5
1123	1.5	16	0.6	1	0.3
1173	1.3	12	0.5	—	—
1223	1.2	7.4	0.3	—	—
1273	1.0	2.0	0.2	—	—

и глобул, имеющих  $n_j$  атомов,

$$M_j = a_{\text{Fe}}(R_j)^{1/n_j} \frac{N^{\text{Fe}}}{n_j} \times \exp \left[ \frac{\Delta H_j - \pi^{1/3} a^2 \gamma_{\text{Fe}} (n_j)^{-1/3} \frac{1}{2} \left( \frac{3}{2} \right)^{3/2}}{kT} \right]. \quad (11)$$

Проанализируем, какие параметры системы определяют характеристики распределений (10) и (11). Форма распределения, а именно максимум и полуширина, определяется только коэффициентом поверхностного натяжения монокластера либо глобулярного кластера. Число кластеров зависит от энергии сублимации атомов, температуры и концентрации ферроцена в газовой фазе. Эти параметры определяют активность железа в газовой фазе. Заметим, что температура определяет концентрацию кластеров, непосредственно входя в показатель экспоненты формул (10) и (11), а также опосредованно (через число мест, которые могут занимать атомы железа  $N^{\text{Fe}}$ ). Концентрация ферроцена входит в величину активности  $a_{\text{Fe}}$ . Можно управлять процессом роста кластеров, изменяя указанные выше параметры.

Железо в кластерах имеет гранецентрированную элементарную ячейку, которая занимает объем  $a^3$ , и в этом объеме находятся четыре атома. Соответственно объем кластера равен  $a^3 n_i / 4$ , а его радиус можно вычислить по формуле

$$r_i = \left[ \frac{3}{16} \frac{a^3 n_i}{\pi} \right]^{1/3}. \quad (12)$$

Подставим (12) в (10) и получим распределение кластеров по размерам в явном виде

$$N_i = \frac{A}{r_i^3} \exp \left( -\frac{b}{r_i} \right), \quad (13)$$

где

$$A = \frac{3a_{\text{Fe}}(R_i)^{1/n_i} N^{\text{Fe}} a^3}{16\pi} \exp \left( \frac{\Delta H}{kT} \right), \quad b = \frac{3a^3 \gamma_{\text{Fe}}}{4kT}. \quad (14)$$

Распределение достигает максимума, когда радиус кластера принимает значение  $r_{i \text{ max}} = b/3$ .

В эксперименте монокластеры и глобулярные кластеры растут одновременно, причем глобулы возникают

при взаимодействии монокластеров. Поэтому экспериментальное распределение представляет собой суперпозицию формул (10) и (11). Результаты численного моделирования подобного распределения представлены на рис. 2. Аналогичные результаты получаются и при гетерогенном формировании кластеров на подложках кремния и оксида кремния. Формула (14) позволяет оценить коэффициенты поверхностного натяжения мономолекулярных кластеров (как свободных, так и на подложке), а также глобулярных кластеров по максимумам распределений, полученным из описанных выше экспериментов. Оценка коэффициентов поверхностного натяжения подложек сделана в [1]. Результаты вычислений приведены в таблице. Коэффициент поверхностного натяжения глобулярных свободных кластеров примерно в 3 раза выше, чем в случае мономолекулярных, и, как следовало ожидать, приближается к коэффициенту поверхностного натяжения объемного железа (порядка 6 кДж/м<sup>2</sup>).

Важная роль подложки в формировании кластеров катализаторов следует из результатов, приведенных в таблице. Коэффициент поверхностного натяжения кластеров на оксиде кремния существенно ниже, чем у свободных кластеров и кластеров на кремниевой подложке. Это связано с тем, что поверхностное натяжение окислов ниже, чем у металлов. Соответственно кластеры на таких подложках крупнее, поэтому должны расти нанотрубки большего диаметра. Это явление наблюдалось в работе [6], где использовались подложки из Ti, нержавеющей стали и закиси меди. В этом ряду падает коэффициент поверхностного натяжения и растет диаметр нанотрубок, что и было найдено в работе [6]. Влияние поверхностного натяжения на распределения кластеров по размерам позволяют объяснить результаты [11]. В этой работе исследовался выход углеродных нанотрубок, который характеризовался массой образовавшихся нанотрубок, при использовании различных по составу катализаторов. Показано, что выход увеличивается, когда применяются комбинации металлов с более низким поверхностным натяжением либо в состав катализатора добавляется окисел или используется подложка на основе окисла. Все эти приемы приготовления катализатора уменьшают его результирующее поверхностное натяжение, приводящее к увеличению размеров

кластеров катализатора и диаметра нанотрубок. Еще одним приемом управления размерами нанотрубок является добавление в газовую смесь, которая протекает в реакторе, окислителя. Этот прием использован в [12]. В состав газовой смеси вводился аммиак, являющийся окислителем, который должен снижать поверхностное натяжение металлических кластеров. В этой работе наблюдалось увеличение размеров кластеров катализатора и диаметра нанотрубок, как это следует из распределения (10).

#### 4. Заключение

Таким образом, можно сделать вывод, что распределения, полученные в работе для мономолекулярных и глобулярных кластеров, хорошо согласуются с экспериментальными результатами и позволяют выбирать условия и материалы для получения кластеров и нанотрубок определенных размеров.

Авторы благодарны В.А. Гальперину, А.А. Павлову, Ю.П. Шаману за предоставление результатов экспериментов.

#### Список литературы

- [1] С.В. Булярский. Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение. Стрежень, Ульяновск (2011). 484 с.
- [2] J. Zhang, G. Yang, Y. Cheng, B. Gao, Q. Qiu, Y.Z. Lee, J.P. Lu, O. Zhou. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 184 104 (2005).
- [3] K.B.K. Teo, E. Minoux, L. Hudanski, F. Peauger, J.-P. Schnell, L. Gangloff, P. Legagneux, D. Dieumegard, G.A.J. Amarutunga, W.I. Milne. *Nature* **437**, 968 (2005).
- [4] W.B. Choi, D.S. Chung, J.H. Kang, H.Y. Kim, Y.W. Jim, I.T. Han, Y.H. Lee. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3129 (1999).
- [5] C.M. Seah, S.P. Chai, S. Ichikawa. *J. Nanopart. Res.* **15**, 1371 (2013).
- [6] E. Vanhaecke, F. Huang, Y. Yu, M. Ronning, A. Holmen, D. Chen. *Top Catal.* **54**, 986 (2011).
- [7] G. Bjskovic, S. Ratcovic, E. Kiss, O. Gexti. *Bull. Mater. Sci.* **36**, 1 (2013).
- [8] С.В. Булярский, А.С. Басаев, В.А. Галперин, А.А. Павлов, О.В. Пятилова, Ю.П. Шаман. *Изв. вузов. Электроника* **3**, 41 (2010).
- [9] С.В. Булярский, А.С. Басаев, В.А. Галперин, А.А. Павлов, О.В. Пятилова, Ю.П. Шаман. *Изв. вузов. Электроника* **5**, 122 (2010).
- [10] С.В. Булярский. *ЖТФ* **81**, *11*, 64 (2011).
- [11] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. *Physical properties of carbon nanotubes*. Imperial College Press, London (1998). 274 p.
- [12] O. Pitkanen, N. Halonen, A.R. Leino, C.S. Wang, M.R. Zachariah. *Top Catal.* **56**, 522 (2013).