

Влияние окисления катализатора на рост углеродных нанотрубок

© С.В. Булярский,¹ А.С. Басаев²

¹ Ульяновский государственный университет,
432000 Ульяновск, Россия

² НПК „Технологический центр“,
124498 Зеленоград, Московская область, Россия
e-mail: a.basaev@tc.ru

(Поступило в Редакцию 1 сентября 2014 г. В окончательной редакции 26 февраля 2015 г.)

Экспериментально и теоретически проанализирована роль окисления никелевого катализатора при росте углеродных нанотрубок. Получено выражение для растворимости примеси в кластере с учетом его поверхностного натяжения. Показано, что окисление поверхности кластера катализатора уменьшает его эффективный коэффициент поверхностного натяжения. Это приводит к росту растворимости углерода в кластере и увеличению скорости роста углеродных нанотрубок.

Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются перспективными для использования во многих технически важных приложениях [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 длиной, диаметром и плотностью расположения на подложке. Условия роста УНТ с такими параметрами интенсивно изучаются. Как указывается в работах [5,6], кристаллическая структура УНТ, спиральность, диаметр и темпы роста зависят от типа катализатора.

Важной задачей является снижение температуры выращивания УНТ с тем, чтобы приблизить условия роста УНТ к условиям протекания технологических процессов при планарной технологии. Снижения этой температуры можно добиваться путем применения катализаторов, имеющих малое поверхностное натяжение, например добавлением Ni [7], а также использованием биметаллических (Co–Fe) и триметаллических (Ni–Co–Fe) катализаторов, нанесенных на различные подложки. В качестве подложки используются оксиды, которые обладают низкой поверхностной энергией [8,9]. Добавка железа и/или кобальта к никелю может понизить температуру окисления сплава [10]. Ведутся работы по нанесению монометаллических пленок катализаторов на SiO₂ [11,12], который также уменьшает поверхностную энергию [13].

Одним из направлений снижения температуры и улучшения условий роста является влияния на поверхность катализатора окисляющей атмосферы [11]. Присутствие аммиака в составе газа носителя увеличивает размер частиц и ускоряет рост УНТ. Такое же влияние оказывает создание на поверхности медного катализатора записи меди [14]. Имеется патент [15], в котором предлагается ускорять рост УНТ путем отжиг

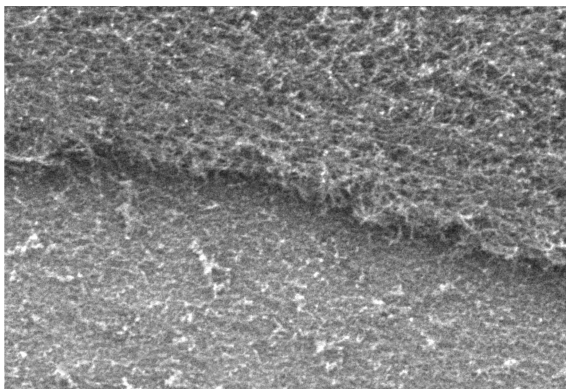
образцов в кислородной среде в диапазоне температур от 200 до 400°C до проведения синтеза нанотрубок.

В настоящей работе проведено изучение влияния окисления катализатора на рост углеродных нанотрубок, а также выполнен анализ возможных механизмов этого влияния.

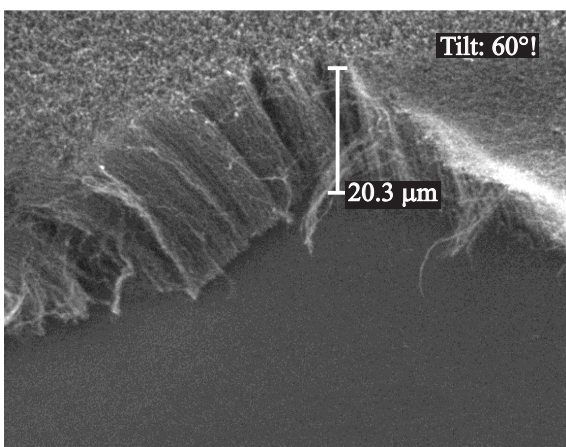
Экспериментальные результаты

Массивы УНТ выращивались на кремниевой подложке, на поверхность которой осаждался буферный слой Al толщиной 10 nm, а затем слой Ni толщиной 8 nm. Для осуществления синтеза образцы помещались в нагретую до 700°C зону реактора. Синтез осуществлялся в потоке газа носителя Ar (с расходом 100 cm³/min) и дополнительного газообразного катализатора (0.1 cm³/min), в качестве которого использовался 0.1% раствор ферроцена в этаноле. Длительность синтеза массивов УНТ составляла 25 min. РЭМ-изображения полученных образцов представлены на рисунке, а. При таком режиме роста наблюдаются отдельные УНТ на поверхности образца, длина которых не превышает 2 μm.

Данный эксперимент был проведен повторно, при тех же условиях, однако перед синтезом массива УНТ проводилось окисление пленки никеля при температуре 300°C на воздухе в течение 20 min. Типичное РЭМ-изображение полученных образцов представлено на рисунке, б. Высота полученного массива выросла в 10 раз и составила величину 20 μm. Таким образом, обработка перед синтезом УНТ никелевого катализатора в кислородсодержащей среде улучшает условия роста. Это связано с тем, что окисление уменьшает коэффициент поверхностного натяжения, что улучшает насыщение кластеров катализатора углеродом и ускоряет процесс роста нанотрубок.



Acc.V Spot Magn Det WD $\overbrace{5 \mu\text{m}}$
25.0 kV 4.3 6500× SE 11.2 XL40 D646 MIET



Acc.V Spot Magn Det WD $\overbrace{10 \mu\text{m}}$
25.0 kV 5.0 2500× SE 11.3 XL40 D646 MIET

Массивы углеродных нанотрубок, выращенные с использованием никелевого катализатора. *a* — без окисления, *b* — с предварительным окислением поверхности катализатора.

Обсуждение полученных результатов

Проанализируем как растворимость углерода в кластере катализатора зависит от величины поверхностной энергии этого кластера. Для определенности будем считать, что кластер образован атомами железа. Для анализа ситуации методами термодинамики рассмотрим систему, которая состоит из кластеров конечных размеров, находящихся в равновесии с внешней фазой. В системе установилось равновесие, в том числе величина давления, которое обусловлено суммой парциальных давлений газообразных веществ, составляющих атмосферу реактора. Система замкнута, в ней нет обмена частицами и энергией с внешней средой, поэтому к ней можно применять метод поиска минимума свободной энергии Гиббса [16,17]. В реальном реакторе протекают ламинарные потоки газа-носителя и реагентов, но это не нарушает условия замкнутости системы. Необходимо записать свободную энергию Гиббса всей системы, провести процедуру поиска условного минимума энергии методом неопределенных множителей Лагранжа и

a

отыскать искомую равновесную концентрацию углерода в кластере катализатора. Разработанный в [16,17] метод позволяет провести решение задачи минимизации при любом количестве веществ в системе. Однако нас интересует конкретный результат. Поэтому не теряя качества результата можно ввести некоторые упрощения.

Введем отдельно свободную энергию газовой подсистемы. Эта энергия зависит от всех веществ, но при минимизации на результат решения будут оказывать влияния только производные количеству атомов железа и углерода в газовой фазе. Поэтому обозначим эту энергию G^g , а производные от нее по числу частиц являются химическими потенциалами этих частиц в газовой фазе. Соответственно для железа и углерода в газовой фазе имеем

$$\begin{aligned}\mu_C^g &= \frac{\partial G^g}{\partial N_C^g} = \mu_C^0 + kT \ln a_C^g, \\ \mu_{Fe}^g &= \frac{\partial G^g}{\partial N_{Fe}^g} = \mu_{Fe}^0 + kT \ln a_{Fe}^g,\end{aligned}\quad (1)$$

где N_C^g, N_{Fe}^g — количество частиц углерода и железа в газовой фазе, μ_C^0 и μ_{Fe}^0 — химические потенциалы углерода и железа при стандартных условиях, a_C^g и a_{Fe}^g — активности углерода и железа в газовой фазе. Эти активности определяются процессами пиролиза и зависят от температуры осуществления процесса и используемых при росте УНТ веществ.

В конденсированной фазе находятся кластеры катализатора, которые состоят из атомов железа, обозначим их количество в одном кластере (N_{Fei}^{Fe}), так как атомы железа занимают свои места. Индекс „*i*“ определяет число атомов железа в кластере. В каждом кластере растворяется некоторое количество атомов углерода, обозначим их количество (N_{Ci}^{Fe}), так как эти атомы занимают места, предназначенные для атомов железа. Запишем выражение для свободной энергии конденсированной фазы — G^k , которая равна сумме свободных энергий отдельных кластеров. Для каждого кластера, когда его размеры малы, надо учитывать его поверхностную энергию $G^S(N_{Fei}^{Fe})$ [1], кроме того, надо учесть конфигурационную энтропию, связанную с размещением атомов углерода внутри кластера:

$$\begin{aligned}G^k &= \sum_{i=1}^m \left[g_C^{Fe} N_{Ci}^{Fe} + g_{Fe}^{Fe} N_{Fei}^{Fe} - G^S(N_{Fei}^{Fe}) \right. \\ &\quad \left. - kT \ln \frac{N_i^{Fe}!}{N_{Ci}^{Fe}! N_{Fei}^{Fe}! (N_i^{Fe} - N_{Ci}^{Fe} - N_{Fei}^{Fe})!} \right],\end{aligned}\quad (2)$$

где g_C^{Fe} — свободная энергия растворимости атомов углерода в кластере катализатора, g_{Fe}^{Fe} — свободная энергия, выделяющаяся при конденсации атомов железа из газовой фазы в кластер.

Поверхностная энергия кластера равна произведению площади его поверхности на коэффициент поверхностного натяжения. Радиус сферического кластера железа с

учетом того, что его элементарная ячейка гранецентрированная, равен [1]

$$r_i = \left[\frac{3}{16} \frac{a^3 N_{Fe}^{Fe}}{\pi} \right]^{1/3},$$

тогда

$$G^S(N_{Fe}^{Fe}) \approx 2a^2(N_{Fe}^{Fe})^{2/3}\gamma, \quad (3)$$

где a — параметр гранецентрированной решетки железа 0.29 nm; γ — коэффициент поверхностного натяжения кластера.

При минимизации свободной энергии необходимо учитывать следующие законы сохранения числа мест и числа частиц как для углерода, так и для железа [16,17]:

$$\begin{aligned} \varphi_C &\equiv N_C - N_C^{Fe} - N_C^g = 0, \\ \varphi_{Fe} &\equiv N_{Fe} - N_{Fe}^{Fe} - N_{Fe}^g = 0, \\ \varphi^{Fe} &\equiv N^{Fe} - N_C^{Fe} - N_{Fe}^{Fe} = 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Минимум свободной энергии (2) с дополнительными условиями (4) можно найти методом Лагранжа. Термодинамическое равновесие кристалла соответствует минимуму функционала

$$\Psi = G + \lambda_C \varphi_C + \lambda_{Fe} \varphi_{Fe} + \lambda^{Fe} \varphi^{Fe}. \quad (5)$$

Здесь λ_C , λ_{Fe} , λ^{Fe} — неопределенные множители Лагранжа.

Минимизация данного функционала позволяет получить искомое решение для относительного количества углерода в кластере, которая характеризует его растворимость:

$$\frac{N_C^{Fe}}{N^{Fe}} = \frac{a_C}{a_{Fe}} \exp\left\{-\frac{g_C^{Fe}}{kT}\right\} \exp\left\{-\frac{2a^2(N_{Fe}^{Fe})^{2/3}\gamma}{kT}\right\}. \quad (6)$$

Формула (6) показывает, что растворимость углерода в кластере зависит от состояния поверхности этого кластера. Поэтому, изменяя поверхностное натяжение, мы изменяем растворимость углерода и соответственно скорость роста нанотрубок. Окисление поверхности катализатора уменьшает его коэффициент поверхностного натяжения. При этом растворимость углерода растет, что увеличивает поступление углерода к месту начала роста нанотрубки и увеличивает скорость роста.

Полученное выражение справедливо не только для взаимодействия с кислородом. Оно объясняет результаты любых действий, направленных на изменение поверхностной энергии катализатора: введение никеля в катализатор [7], которое уменьшает поверхностное натяжение кластера железа и ускоряет рост; использование оксидных подложек [8,9,12], которые снижают эффективное поверхностное натяжение кластера катализатора [1]; введением в газовую смесь аммиака [11]; окисление медного катализатора [14], приводящее к аналогичному эффекту.

Таким образом, поверхностная энергия кластера катализатора, величина которой определяется составом вещества катализатора, подложкой, на которую он нанесен, технологической обработкой поверхности катализатора, влияет на рост УНТ. Управляя коэффициентом поверхностного натяжения катализатора, можно в некоторых пределах управлять скоростью роста нанотрубок.

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

Список литературы

- [1] Булярский С.В. Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение. Ульяновск: Стрелка, 2011. 484 с.
- [2] Zhang J., Yang G., Cheng Y. et al. // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 86. P. 184104–184113.
- [3] Teo K.B.K., Minoux E., Hudanski L. et al. // Nature. 2005. Vol. 437. P. 968–974.
- [4] Choi W.B., Chung D.S., Kang J.H. et al. // Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 75. P. 3129–3133.
- [5] Lee C.J., Park J., Yu J.A. // Chem. Phys. Lett. 2002. Vol. 360. P. 250–255.
- [6] Andrews R., Jacques D., Qian D.L., Rantell T. // Accoun. Chem. Res. 2002. Vol. 35.0 P. 1008–1017.
- [7] Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Physical Properties of Carbon Nanotubes. L.: Imperial College Press, 1998. 342 p.
- [8] Zhang H., Cao G., Wang Z., Yang Y., Gu Z. // Top Catal. 2011. Vol. 54. P. 986–997.
- [9] Lucia K., Noda Norberto S., Antoninho V. et al. // J. Mater. Sci. 2007. Vol. 42. P. 914–922.
- [10] Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. М.: Металлургия, 1988. 568 с.
- [11] Terrado E., Tacchini I., Benito A.M. et al. // Carbon. 2009. Vol. 47. P. 1989–1993.
- [12] Lee S., Chang Y., Lee L. // N. Carbon Mater. 2008. Vol. 23. P. 302–309.
- [13] Булярский С.В. // ЖТФ. 2011. Т. 81. С. 64–70.
- [14] Vanhaecke E., Huang F., Yu Y. et al. // Top Catal. 2011. Vol. 54. С. 986–997.
- [15] Liu L., Fan S.-S. Carbon nanotube array and method for making same // US Pat. 2004/0109815A1. 2004. Jun. 10. P. 5–28.
- [16] Bulyarskiy S.V., Oleynikov V.P. // Phys. Stat. Sol. 1987. Vol. 141. P. K7–11.
- [17] Булярский С.В., Фистуль В.И. Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках М.: Наука, 1997. 351 с.