

Синтез и структура пленок углеродных нанотрубок, ориентированных перпендикулярно подложке

© А.Г. Кудашов, А.Г. Куреня, А.В. Окотруб, А.В. Гусельников, В.С. Данилович, Л.Г. Булушева

Институт неорганической химии СО РАН,
630090 Новосибирск, Россия
e-mail: spectrum@che.nsk.su

(Поступило в Редакцию 14 марта 2007 г.)

Пленки ориентированных углеродных нанотрубок (УНТ) синтезированы методом термического разложения смеси углеводородного соединения с ферроценом. Исследование образцов методом растровой электронной микроскопии показало, что изменение параметров синтеза, в частности способа ввода реакционной смеси в реактор, оказывает влияние на толщину и структуру пленки. Многократно проводимая инжекция приводит к формированию пленок из слоев УНТ, число которых соответствует количеству впрысков реакционной смеси. Показана принципиальная возможность непрерывного роста УНТ перпендикулярно поверхности подложки. Предложен механизм образования слоистой структуры пленки ориентированных УНТ.

PACS: 81.07.De, 81.15.Gh, 68.37.Hk

Введение

Цилиндрическая структура углеродных нанотрубок (УНТ) определяет их механические и электронные свойства [1]. Материалы, представляющие собой массивы ориентированных УНТ, характеризуются выраженной анизотропией этих свойств. Пленки из УНТ, ориентированных перпендикулярно относительно поверхности подложки, используются для создания плоских полевых катодов, сенсоров и пр. [2,3].

Распространенным методом синтеза ориентированных УНТ является разложение газообразных углеводородов в присутствии каталитических металлических частиц подгруппы железа. Наночастицы металла могут быть получены в результате травления тонких пленок, нанесенных на поверхность подложки [4,5], либо формироваться непосредственно в процессе синтеза при термическом распаде металлосодержащего соединения, поступающего в реактор вместе с исходным углеродсодержащим веществом [6–8]. Использование в синтезе металлоорганических соединений является более эффективным, так как они одновременно являются источником каталитических частиц и углерода, имеют сравнительно низкую температуру испарения и разложения.

Важнейшей проблемой каталитического синтеза УНТ из газовой фазы является потеря активности катализатора вследствие химической и физической эрозии частиц. Повторный ввод металлоорганического соединения в реакционную зону позволяет „обновлять“ катализатор, обеспечивая процесс роста УНТ миллиметровой длины [9]. В качестве источника каталитических частиц для роста ориентированных УНТ часто используется ферроцен, достоинством которого является растворимость в жидких углеводородах и относительно низкая стоимость. Подбор режимов ввода в реактор реакционной смеси из ферроцена и углеводорода позволяет получать пленки ориентированных УНТ, состоящие из отдельных слоев,

толщина которых зависит от параметров инжекции [10]. Из анализа структуры слоистых пленок, синтезированных с использованием меток из изотопа C^{13} , был сделан вывод о механизме формирования ориентированных УНТ, согласно которому нанотрубки растут от поверхности подложки и каждый новый слой УНТ в процессе роста поднимает предыдущий слой [9]. Существует и другая точка зрения, согласно которой каждый последующий слой ориентированных УНТ формируется на поверхности уже образованного слоя [10,11].

Настоящая работа направлена на выявление взаимосвязей между параметрами синтеза и структурой пленок УНТ, ориентированных перпендикулярно подложке, и на изучение процесса образования пленок.

Экспериментальная часть

Общая схема установки синтеза пленок УНТ методом каталитического разложения паров углеводорода (CVD) показана на рис. 1. Корпус реактора представляет собой трубу из нержавеющей стали длиной 800 и диаметром 36 mm. К торцам корпуса приварены фланцы быстроразъемного вакуумного соединения. Во внутреннюю полость корпуса вставляется съемная кварцевая труба. Корпус реактора соединяется с блоком ввода, к которому присоединяются подвижный манипулятор, газонатекательная аппаратура, система подачи парообразного компонента (1) и устройство инжекции реакционной смеси (2) в зону синтеза. К выходу реактора подсоединен вакуумный насос, необходимый для удаления воздуха из объема реактора, и жидкостный затвор, который препятствует обратному поступлению воздуха в реактор. Центральная часть реактора длиной ~ 300 mm разогревается электрической печью до температуры синтеза, после чего реактор герметизируется и из него откачивается воздух. Затем объем реактора заполняется аргоном до атмосферного давления.

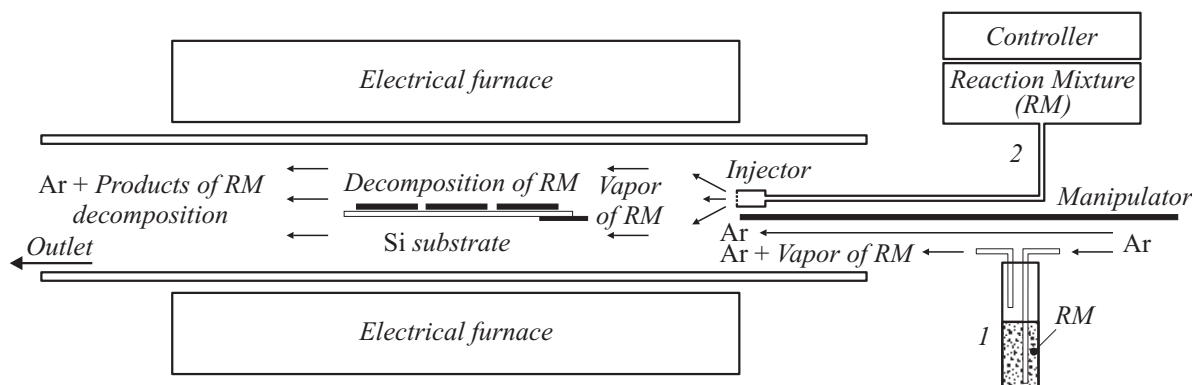


Рис. 1. Схема проточного CVD-реактора, используемого для роста пленок ориентированных УНТ на подложках. Ввод реакционной смеси в реактор осуществляется с помощью системы подачи паробразного компонента (1) и устройства инъекции (2).

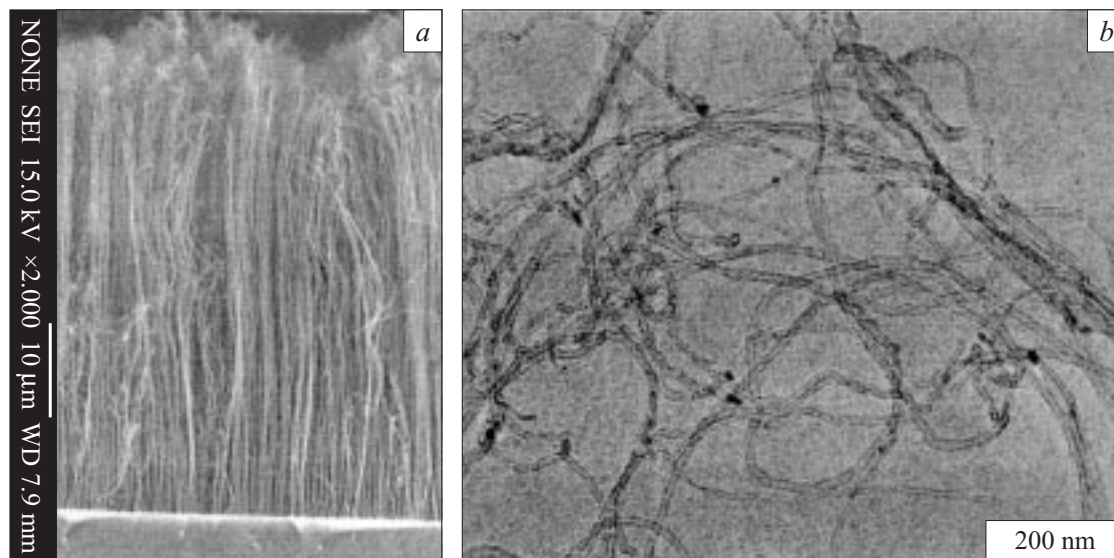


Рис. 2. РЭМ-изображение скола пленки УНТ, полученной при непрерывной подаче паров реакционной смеси в реактор (а), УНТ имеют преимущественную ориентацию перпендикулярно поверхности кремниевой подложки. ПЭМ-изображение УНТ, демонстрирующее частичное заполнение внутреннего канала нанотрубок частицами железа (b).

Кремниевые подложки ($10 \times 10 \text{ mm}$) со слоем оксида кремния, помещенные на подложкодержатель, вводятся в зону синтеза с помощью подвижного манипулятора.

Для приготовления реакционной смеси ферроцен растворялся в исходном углеродсодержащем веществе в пропорции 1:100, после чего реакционная смесь вводилась в реактор двумя различными способами. В первом случае насыщенные пары реакционной смеси вводились с потоком аргона через систему (1). Во втором случае производилась непосредственная инъекция реакционной смеси в зону синтеза с помощью устройства (2). Принцип действия 2 основан на создании избыточного давления при движении поршня в камере, в результате чего реакционная смесь поступает к инжектору, находящемуся в зоне с температурой $\sim 200^\circ\text{C}$, и распыляется в объем реактора, превращаясь в пар. Пары реакционной

смеси подхватываются потоком аргона и поступают в зону синтеза. Устройство инъекции может быть настроено на подачу $1-10^{-2} \text{ cm}^3$ реакционной смеси с интервалом $10^{-1}-10^2 \text{ s}$.

Синтез УНТ проводился при температуре 850°C и скорости потока Ar $150 \text{ cm}^3/\text{min}$ в течение 1 h, после чего реактор охлаждался до комнатной температуры. В результате синтеза поверхность кремниевых подложек и внутренняя поверхность кварцевой трубы покрывались пленкой черного цвета толщиной $30-600 \mu\text{m}$, в зависимости от параметров синтеза. Скол кремниевой подложки исследовался методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе JEOL JSM-6700 F. Изображения отдельных частиц были получены с использованием просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-100CX.

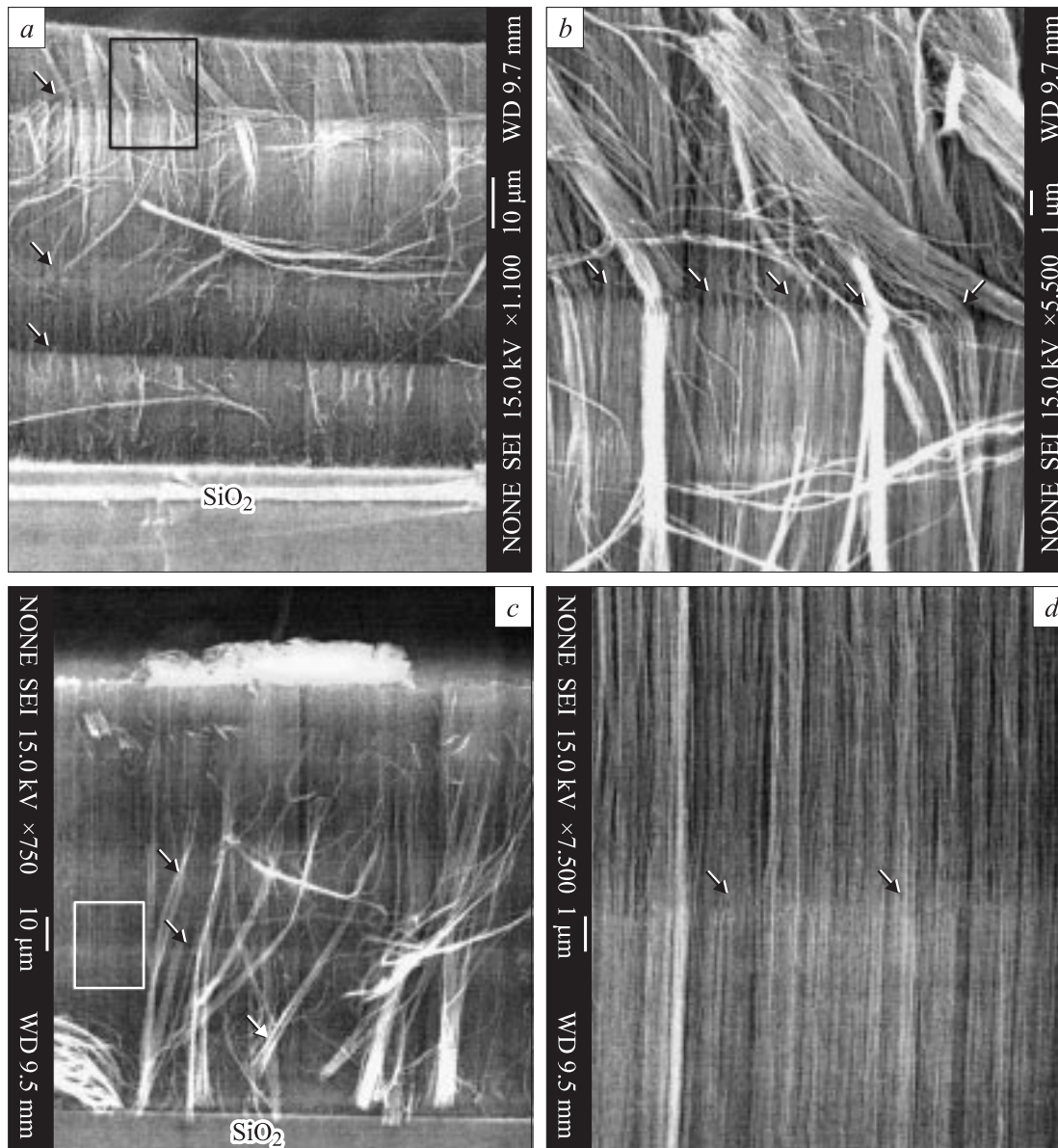


Рис. 3. РЭМ-изображения скола пленок УНТ, синтезированных в результате инъекции раствора ферроцена в ацетонитриле в реакционную камеру. Четырехслойная пленка, полученная при дискретной четырехразовой инъекции реакционной смеси (а), пленка, в которой практически все УНТ продолжили рост из слоя в слой (с). Увеличенные изображения выделенных фрагментов пленок — *b, d*. Стрелками показана граница между слоями.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2, *a* показано РЭМ-изображение бокового скола пленки УНТ, полученной при подаче паров реакционной смеси (раствор ферроцена в гептане) с помощью системы подачи паробразного компонента. Пленка представляет собой массив УНТ, ориентированных перпендикулярно поверхности кремниевой подложки. Средняя длина УНТ совпадает с толщиной пленки и составляет $\sim 50 \mu\text{m}$. Увеличение времени синтеза не приводит к заметному утолщению пленки. При достижении определенной длины УНТ прекращают рост, что связано с деградацией и расходом каталитических нано-

частиц в результате встраивания металла во внутреннюю полость нанотрубки и зауглероживания поверхности катализатора (рис. 2, *b*). Внешний диаметр нанотрубок составляет 15–20 нм.

Ввод реакционной смеси с помощью устройства инъекции позволяет значительно увеличить толщину пленки, однако структура самой пленки изменяется, появляются отдельные слои ориентированных УНТ (рис. 3). Толщина отдельного слоя может варьироваться от 5 до 25 μm в зависимости от интервала между инъекциями и скорости роста УНТ в слое. На рис. 3, *a* показано РЭМ-изображение четырехслойной пленки, полученной при четырехкратной инъекции 0.28 cm^3 раствора ферро-

цена в ацетонитриле с интервалом 50 с. Граница между слоями проявляется в виде полосы, параллельной поверхности подложки. Увеличенное изображение пленки показывает меньшую плотность УНТ на границе между соседними слоями (рис. 3, *b*). Толщина пограничной области составляет 0.3–0.5 μm . „Разреженность“ пленки связана с тем, что не все УНТ предыдущего слоя продолжили свой рост в новом слое. Уменьшение интервала между инъекциями реакционной смеси позволяет получить более совершенную пленку ориентированных УНТ (рис. 3, *c*), в которой практически все нанотрубки продолжают рост из слоя в слой (рис. 3, *d*). Непрерывный рост УНТ может объясняться поддержанием постоянной активности катализатора в течение времени синтеза.

Использование ацетонитрила в качестве компоненты исходной реакционной смеси приводит к образованию азотсодержащих УНТ [12], поэтому при последовательном введении в реактор углеводородов, содержащих и не содержащих азот, можно изменять состав нанотрубок по длине. Благодаря разной плотности ацетонитрила и гептана растворы ферроцена в этих жидкостях хорошо разделяются, что позволяет использовать для роста УНТ сначала ацетонитрил-ферроценовую смесь, а затем гептан-ферроценовую. РЭМ-изображение пленки ориентированных УНТ, полученной при последовательной инъекции разных по составу реакционных смесей, представлено на рис. 4. Анализ элементного состава УНТ был выполнен методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в двух областях пленки, которые отмечены на рис. 4. Показано, что верхняя часть пленки (точка анализа 002) содержит $\sim 12\%$ азота, в нижней части пленки (точка анализа 001) азот не обнаружен. Рост УНТ начинался из ацетонитрила, поэтому наличие азота в верхней части пленки указывает на то, что слой УНТ образуется на поверхности подложки, поднимая вверх предыдущий слой.

Из анализа микрофотографий пленок ориентированных УНТ (рис. 3, 4) процесс роста слоистых структур можно представить следующим образом. Под действием высокой температуры, поддерживаемой в реакторе, происходит распад молекул ферроцена и исходного углеродсодержащего соединения. При осаждении на подложку атомы железа агломерируются в наночастицы, формируя тонкий каталитический слой. Согласно механизму, предложенному в [13], углерод, поступающий из газовой фазы, взаимодействует с металлом, растворяясь в объеме каталитической частицы. Градиент концентрации углерода на разных поверхностях каталитической наночастицы приводит к диффузии углерода и при достижении перенасыщения — к выделению его в твердую фазу в виде трубчатых структур. Одновременное зарождение множества УНТ приводит к взаимодействию между стенками соседних структур, что обеспечивает параллельную ориентацию УНТ относительно друг друга (перпендикулярно поверхности подложки). В результате деградации каталитических частиц рост УНТ замедляется и в определенный момент

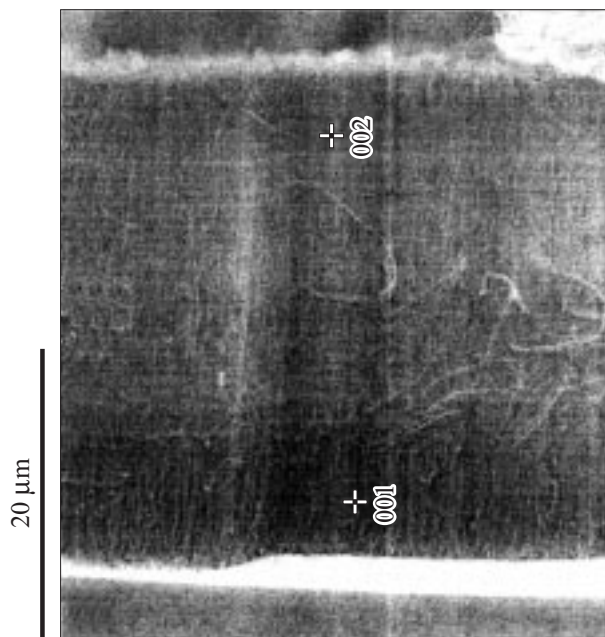


Рис. 4. РЭМ-изображение пленки ориентированных УНТ, полученной при последовательной инъекции ацетонитрила и гептана. Анализ элементного состава пленки выполнен в указанных точках.

времени прекращается. Последующая инъекция новой порции реакционной смеси приводит к формированию на подложке, под пленкой ориентированных УНТ, нового каталитического слоя, и механизм роста УНТ повторяется. Растущий слой УНТ поднимает предыдущий слой пленки. Подача новой порции реакционной смеси в момент, когда каталитический слой еще активен, позволяет поддерживать размер металлических наночастиц, что может обеспечить непрерывный рост УНТ, однако этот процесс очень критичен к внешним условиям, и при малейших колебаниях параметров синтеза рост УНТ в слое прекращается.

Заключение

Методом CVD в проточном реакторе синтезированы пленки ориентированных УНТ из растворов ферроцена в гептане и ацетонитриле. Исследование структуры пленок методом РЭМ показало, что в результате непрерывного ввода паров раствора в зону синтеза формируются пленки толщиной $\sim 50 \mu\text{m}$, соответствующей длине УНТ. Многократная инъекция реакционной смеси приводит к формированию слоистой пленки с числом слоев, определяемым количеством впрысков. Подбор условий, при которых подача новой порции исходного реагента происходит в момент активности катализатора, обеспечивает непрерывный рост ориентированных УНТ из слоя в слой, что демонстрирует возможность получения пленок миллиметрового размера. Анализ элементного состава слоев пленки, полученной

при последовательном использовании ацетонитрила и гептана, показал, что зарождение и рост нового слоя УНТ происходит на поверхности подложки, под уже сформированным слоем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-03-32816) и гранта президента РФ (№ НШ-4419.2006.3).

Список литературы

- [1] *Avouris P.* // Chem. Phys. 2002. Vol. 281. P. 429–445.
- [2] *Huczko A.* // Appl. Phys. A. 2002. Vol. 74. P. 617–638.
- [3] *Dai L., Patil A., Gong X.* et al. // Chem. Phys. Chem. 2003. Vol. 4. P. 1150–1169.
- [4] *Grobert N., Terrones M., Trasobares S.* et al. // Appl. Phys. A. 2000. Vol. 70. P. 175–183.
- [5] *Fowlkes J.D., Melechko A.V., Klein K.L.* et al. // Carbon. 2006. Vol. 44. P. 1503–1510.
- [6] *Satishkumar B.C., Govindaraj A., Rao C.N.R.* // Chem. Phys. Lett. 1999. Vol. 307. P. 158–162.
- [7] *Lee C.J., Lyu S.C., Kim H.-W.* et al. // Chem. Phys. Lett. 2002. Vol. 359. P. 109–114.
- [8] *Kim N.S., Lee Y.T., Park J.* et al. // J. Phys. Chem. B. 2003. Vol. 107. P. 9249–9255.
- [9] *Pinault M., Pichot V., Khodja Y.* et al. // Nano Lett. 2005. Vol. 5. N 12. P. 2394–2398.
- [10] *Deck C.P., Vecchio K.S.* // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. N 25. P. 12 353–12 357.
- [11] *Zhu L., Xiu Y., Hess D.W., Wong C.-P.* // Nano Lett. 2005. Vol. 5. N 12. P. 2641–2645.
- [12] *Kudashov A.G., Okotrub A.V., Bulusheva L.G.* et al. // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108. P. 9048–9053.
- [13] *Чесноков В.В., Буянов Р.А.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 7. С. 675–692.