

08

Модель ограничения скорости роста углеродных нанотрубок на тонкопленочных катализаторах

© С.В. Булярский¹, А.В. Лакалин¹, А.А. Павлов², А.А. Дудин²,
Е.П. Кицюк², Е.М. Еганова², А.П. Сиротина², А.А. Шаманаев²

¹ Ульяновский государственный университет, Ульяновск

² Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН, Москва

E-mail: bulyar2954@mail.ru

Поступило в Редакцию 12 мая 2016 г.

Экспериментально и теоретически показано, что замедление скорости роста углеродных нанотрубок на тонкопленочных катализаторах может быть обусловлено формированием интерметаллических соединений, которые затрудняют поступление углерода из объема. В частности, при росте углеродных нанотрубок из системы тонких пленок Ti и Ni на поверхности капли катализатора формируется слой карбида титана. Рассчитана кинетика роста нанотрубки в этом случае и определены кинетические коэффициенты, которые определяют скорость роста.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.08.44528.16328

При определенных условиях рост углеродных нанотрубок (УНТ) замедляется вплоть до полной остановки [1–3]. Это объясняется тем, что рост массива УНТ затрудняет проникновение углерода из газовой фазы реактора к катализатору, расположенному на подложке, из-за ограничения диффузионного потока [1,2]. Если катализатор расположен на кремнии, то прекращение роста может быть связано с образованием силицидов [3]. Однако последний механизм не может объяснить замед-

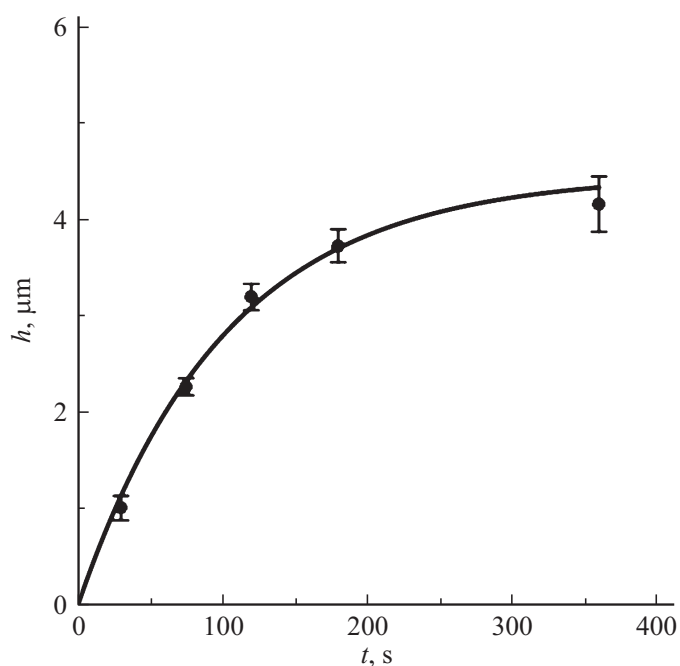


Рис. 1. Высота массива углеродных нанотрубок в зависимости от времени синтеза: точки — экспериментальные данные, сплошная линия — расчет.

ление и остановку роста в случае, когда между катализатором и кремнием имеется буферный слой, препятствующий образованию силицидов. Диффузия углерода к катализатору происходит беспрепятственно, если нанотрубки растут в виде пучков, что достигается разрежением массива. Тем не менее и в этих случаях рост массива прекращается.

В данной работе исследуются причины замедления и остановки роста нанотрубок на тонкопленочных катализаторах и показывается, что это может быть связано с образованием соединений на поверхности катализатора, которые препятствуют проникновению в него углерода.

УНТ были синтезированы методом плазмостимулированного химико-парофазного осаждения (ПСХПО) в установке на базе Oxford Plasmalab System 100. В качестве катализатора были нанесены тонкие

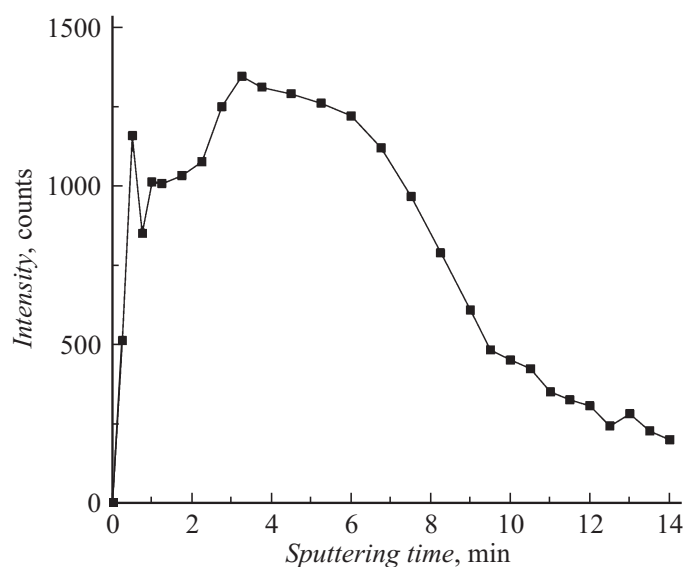


Рис. 2. Зависимость интенсивности оже-пика углерода, связанного в карбиде титана, от времени ионного травления.

пленки титана (10–15 nm) и никеля (2–4 nm). Пленка титана была сплошной, а никель формировал островки высотой не более 1–5 nm. Подслои титана формировал буферный слой, а никель служил катализатором. Рост происходил при температурах от 550 до 650°C. Формирование катализаторов и массива УНТ контролировалось растровым электронным микроскопом HeliosNanoLab 650 фирмы FEI, атомно-силовым микроскопом (АСМ) Dimension Icon фирмы Bruker и оже-электронным спектрометром Jamp 9510F компании JEOL. Исследования показали, что рост массива со временем останавливается и в дальнейшем не зависит от времени нахождения образца в реакторе. В результате многократных опытов определена кинетика изменения высоты массива в доверительном интервале, найденном путем статистического усреднения (точки на рис. 1). Исследования с помощью АСМ показали, что на поверхности капли катализатора наблюдаются неоднородности с характерными размерами, превышающими погрешность прибора. Оже-

анализ показал, что кроме углерода, никеля и титана имеется фаза карбида титана (рис. 2). Концентрация карбида титана убывает по мере травления ионами аргона в камере анализа оже-электронного спектрометра. Это позволяет предположить, что карбид титана расположен на поверхности катализатора. Подобный результат также наблюдался в работе [4].

Проведенные эксперименты позволяют предложить следующий механизм гетерогенного формирования катализатора. Островковая пленка никеля в процессе выхода на режим синтеза плавится, частично растворяя титан. Углерод, проникая в катализатор из реактора, формирует карбиды никеля и титана. Карбид титана обладает высокой температурой плавления и является очень стабильным соединением, о чем свидетельствуют большая теплота образования (-183 kJ/K) и большое изменение свободной энергии при образовании из элементов ($-236 \text{ kJ/(K} \cdot \text{mol)}$) [5]. Образование таких соединений идет активно и до полного истощения одного из компонентов. В отличие от титана, эти величины для никеля малы, он легко разлагается на фронте формирования нанотрубки, поставляя углерод для ее роста. Так как углерод поступает в катализатор с поверхности, то именно на его поверхности формируется карбид титана, который первоначально образует островки, а в конце концов может создать на поверхности катализатора корку, которая будет препятствовать дальнейшему поступлению углерода в каплю катализатора. В этом случае концентрация углерода снижается, рост замедляется и при полном покрытии поверхности коркой останавливается.

Было выполнено математическое моделирование данных процессов, учитывающее формирование карбидов, распад карбида никеля и рост нанотрубки. Оно опирается на систему кинетических уравнений относительно трех неизвестных величин ($N_C(t)$ — количество атомов углерода, $N_{Ti}(t)$ — титана, $N_{Ni}(t)$ — никеля):

$$\begin{cases} \frac{dN_C(t)}{dt} = -k_{Ni_3C}N_{Ni}(t)N_C(t) - k_{TiC}N_{Ti}(t)N_C(t) + J_C S_0 \left(1 - \alpha(N_{Ti}^0 - N_{Ti}(t))\right), \\ \frac{dN_{Ti}(t)}{dt} = -k_{TiC}N_{Ti}(t)N_C(t), \\ \frac{dN_{Ni}(t)}{dt} = -k_{Ni_3C}N_{Ni}(t)N_C(t) + e_{Ni_3C}(N_{Ni}^0 - N_{Ni}(t)), \end{cases} \quad (1)$$

где N_{TiC} — количество молекул карбида титана в твердой фазе; N_{Ni_3C} — количество молекул карбида никеля; N_{CNT} — количество

атомов углерода в УНТ; k_{TiC} — коэффициент образования молекул карбида титана; k_{Ni_3C} — коэффициент образования молекул карбида никеля; e_{Ni_3C} — коэффициент распада молекулы карбида никеля; J_C — поток атомов углерода из газа в расплав; $S = S_0(1 - \alpha(N_{Ti}^0 - N_{Ti}(t)))$ — площадь поверхности жидкой фазы в расплаве, α — коэффициент пропорциональности между количеством атомов карбида титана в твердой фазе и площадью перекрываемой им поверхности жидкой фазы. При записи системы (1) использовались законы сохранения количества атомов никеля и титана: $N_{Ni_3C}(t) + N_{Ni}(t) = N_{Ni}^0 = \text{Const}$ и $N_{TiC}(t) + N_{Ti}(t) = N_{Ti}^0 = \text{Const}$.

Численно решив систему (2), находим $N_C(t)$, $N_{Ti}(t)$, $N_{Ni}(t)$, а затем $N_{Ni_3C}(t)$, $N_{TiC}(t)$, $S(t)$, производную $\frac{dN_{CNT}(t)}{dt}$, которая характеризует скорость роста:

$$\begin{cases} N_{TiC}(t) = N_{Ti}^0 - N_{Ti}(t), \\ N_{Ni_3C}(t) = N_{Ni}^0 - N_{Ni}(t), \\ \frac{dN_{CNT}(t)}{dt} = e_{Ni_3C}N_{Ni_3C}(t) = e_{Ni_3C}(N_{Ni}^0 - N_{Ni}(t)), \\ S(t) = S_0(1 - \alpha(N_{Ti}^0 - N_{Ti}(t))). \end{cases} \quad (2)$$

Пусть V — скорость роста УНТ, h — высота УНТ соответственно, $h(t) = \int_0^t V(t')dt'$. Скорость роста УНТ пропорциональна подводимому потоку атомов углерода, т. е. $V(t) \propto \frac{dN_{CNT}(t)}{dt}$. Тогда

$$\begin{aligned} h(t) &= \int_0^t V(t')dt' \propto \int_0^t \frac{dN_{CNT}(t')}{dt} dt = \int_0^t e_{Ni_3C}N_{Ni_3C}(t')dt' \\ &= \int_0^t e_{Ni_3C}(N_{Ni}^0 - N_{Ni}(t'))dt'. \end{aligned}$$

Таким образом, решив систему (1) и найдя зависимость $N_{Ni}(t)$, можно получить оценку зависимости высоты массива $h(t)$ от времени. На рис. 1 сплошной линией показан расчет кинетики изменения высоты массива, который хорошо описывает эксперимент.

В качестве подгоночных параметров выступали кинетические коэффициенты образования карбида титана и никеля (k_{TiC} , k_{Ni_3C}). Величины этих коэффициентов связаны с диффузией углерода в капле катализатора и могут оцениваться по формулам [3]

$$k_{TiC} = 4\pi D_{CTi}a \quad k_{Ni_3C} = 4\pi D_{CNi}a,$$

где D_{CTi} , D_{CNi} — коэффициенты взаимной диффузии углерода с титаном и углерода с никелем в капле расплавленного катализатора, a — характерное расстояние между атомами в расплаве. При расчете важно не абсолютное значение этих коэффициентов, а их отношение, которое определяется отношением коэффициентов диффузии. Отношение коэффициентов диффузии D_{CNi}/D_{CTi} , удовлетворяющее эксперименту, равно 7.5. Это качественно согласуется с расчетами коэффициентов взаимной диффузии по формулам Даркина с использованием численных коэффициентов работы [5].

Таким образом, в работе экспериментально и теоретически показано, что формирование катализатора продолжается после начала роста углеродных нанотрубок. Возникает новая твердая фаза, состоящая из карбида титана, разрастание которой по поверхности создает препятствие для проникновения углерода в катализатор, что приводит к падению скорости роста нанотрубок. Рассмотренная система не является единственной. В нашей предыдущей работе [6] показано, что в системе Co–Zr–N–O образовалось интерметаллическое соединение и рост массива также останавливался спустя некоторое время от начала процесса. Однако при этом высота массива была иной и составляла $12 \mu m$. Проведенные эксперименты и расчеты позволяют с новой точки зрения анализировать процессы роста углеродных нанотрубок.

При поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственной поддержки научных исследований.

Список литературы

- [1] Louchev O.A., Laude T., Sato Y., Kanda H. // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. P. 7622–7634.
- [2] Burmaka G.P., Denysenko I.B., Azarenkov N.A. // Probl. Atomic Sci. Technol. 2015. N 1. P. 184–186.

- [3] Булярский С.В. Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение. Ульяновск: Стрежень, 2011. С. 484.
- [4] Guo C., Qian Y., Han P. // J. Nanomaterials. 2011. ID 987530. P. 5.
- [5] Ситлз К. Металлы. М.: Металлургия, 1980. С. 446.
- [6] Gromov D.G., Bulyarskii S.V., Pavlov A.A et al. // Diamond Relat. Mater. 2016. V. 64. P. 97–102.