

06.5;09.1;15.2

Синтез и оценка распределения диаметров углеродных нанотрубок в вертикально ориентированном массиве

© Н.В. Лянгузов, Е.В. Никитина, В.С. Сим

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: n.lianguzov@mail.ru

Поступило в Редакцию 30 августа 2021 г.

В окончательной редакции 13 декабря 2021 г.

Принято к публикации 24 января 2022 г.

Для синтеза вертикально ориентированного массива углеродных нанотрубок использована методика каталитического химического осаждения из газовой фазы. Показана возможность снижения концентрации прекурсора углерода — ацетилена — до 0.2%. Предложен альтернативный прекурсор катализатора — ацетат железа трехвалентного. Диаметры углеродных нанотрубок в массивах оценены на основе их спектров комбинационного рассеяния света. С учетом того, что радиальные дыхательные моды имеют резонансный характер, а их частоты существенно зависят от окружения, для выявления характеристик распределения диаметров нанотрубок рассмотрен способ анализа формы профиля G -полосы.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, химическое осаждение из газовой фазы, спектроскопия комбинационного рассеяния света, радиальные дыхательные моды, G -полоса.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.07.52288.19008

Вертикально ориентированные массивы углеродных нанотрубок (ВО-УНТ, англ. VA-CNT) являются перспективным материалом для использования в холодных катодах [1], электрохимических элементах питания [2] и в качестве частотно-селективных поверхностей [3]. Для синтеза ВО-УНТ наиболее распространен метод каталитического химического осаждения из газовой фазы (англ. CCVD) с определенной последовательностью технологических операций [4–7]. В качестве подложек обычно применяются пластины поверхностно оксидированного кремния. На них различными методами вакуумного распыления наносится буферный слой Al_2O_3 , препятствующий агломерации частиц каталитического агента (КА). Далее наносится слой КА, в качестве которого применяется железо, а также другие $3d$ -элементы. Во время синтеза реакционная газовая смесь (РГС) из газ-носителя (Ar или He), восстановителя (H_2 или NH_3) и источника углерода (C_2H_4 или C_2H_2) подается в реактор. Оптимальная температура роста лежит в диапазоне $700–800^\circ C$. Так, установлено, что увеличение времени отжига КА [4] до 15 min способствует более высокому выходу ВО-УНТ. Повышение содержания H_2 в реакционной среде до 30% [5] снижает образование аморфного углерода, увеличивает активность КА, что приводит к росту высококачественных ВО-УНТ высотой до 4 mm. На примере Co как КА показано, что предварительный его отжиг в вакууме способствует увеличению выхода УНТ по сравнению с выходом в случае отжига в насыщенной восстановительной среде (NH_3) [6]. Достижение максимальной активности КА возможно также при добавлении в РГС небольших контролируемых количеств паров воды [7].

Целью настоящей работы является оптимизация процессов синтеза массивов ВО-УНТ, а также анализ рас-

пределения диаметров нанотрубок в массивах на основе полученных спектров комбинационного рассеяния света (КРС).

В качестве подложек были использованы пластины Si (111) с тонким (~ 30 nm) слоем SiO_2 на их поверхности. На них наносился тонкий (10 nm) слой Al_2O_3 . Этот процесс осуществлялся посредством центрифугирования при скорости вращения 1500 rpm капли раствора в деионизованной воде оксалата алюминия (концентрация 0.1 mol/l) и последующего отжига на воздухе при температуре $800^\circ C$ в течение 5 min. Далее прекурсор КА — ацетат железа трехвалентного — наносился обмакиванием подложек в его раствор (концентрация 0.01 mol/l) в этаноле и высушиванием на воздухе. В состав РГС внесены следующие газы в соответствующих долях объемного расхода: H_2 — 25%, C_2H_2 — $x\%$, Ar — $(75 - x)\%$. Значение x варьировалось: 10, 5, 1 и 0.2%. Общий максимальный поток составлял 1000 sccm. Проток осуществлялся свободно, при атмосферном давлении. Подготовленные подложки загружались в реактор синтеза, производились его герметизация и эвакуация остаточной атмосферы. Далее при протоке смеси Ar с H_2 подложки быстро перемещались в разогретую до температуры $800^\circ C$ зону реакционного объема с помощью манипулятора и выдерживались там в течение 5 min. После этого в состав РГС вводился C_2H_2 , и синтез ВО-УНТ продолжался в течение 10 min. Синтез прекращался при остановке подачи C_2H_2 и H_2 и быстром извлечении образца из разогретой зоны реактора.

Морфология синтезированных образцов изучена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе FE-SEM Zeiss SUPRA 25 и методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOL JEM-200F. В образцах, синтезированных с

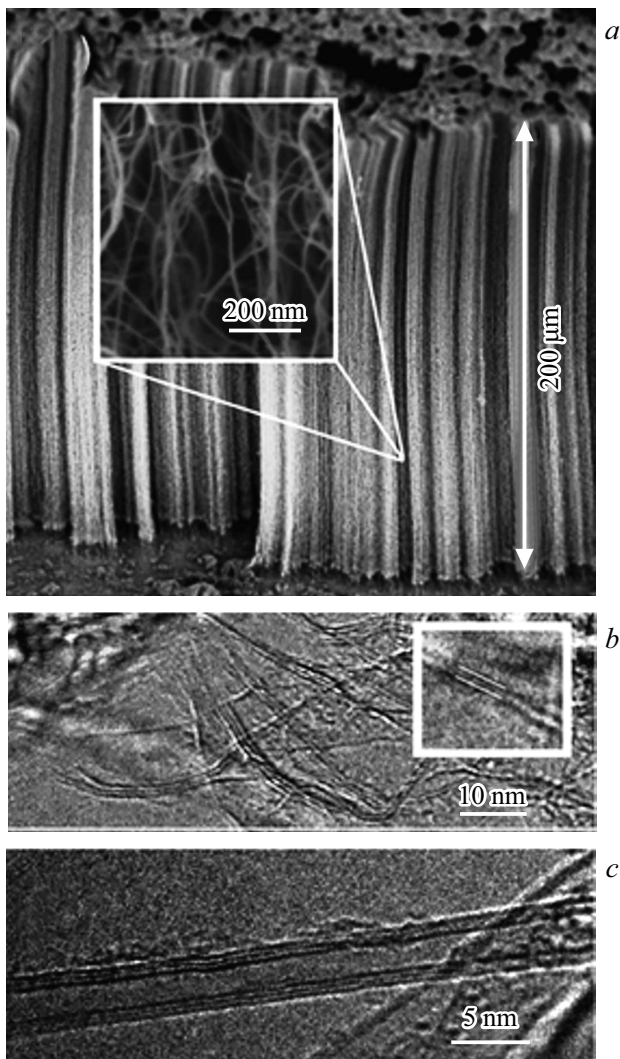


Рис. 1. *a* — СЭМ-изображение торца скола массива ВО-УНТ. На вставке — более детальное СЭМ-изображение. *b* — ПЭМ-изображение отдельного агломерата ОУНТ. На вставке в увеличенном виде представлена отдельная ОУНТ. *c* — ПЭМ-изображение трехстенной УНТ. ПЭМ-изображения для отдельных УНТ зарегистрированы с разрешением 0.2 нм.

содержанием C_2H_2 10 и 5%, продукты представлены волокнами и частицами субмикронного масштаба, а также небольшим количеством хаотично ориентированных УНТ. При содержании C_2H_2 1 и 0.2% удалось синтезировать ВО-УНТ. Каждая отдельная УНТ ориентирована не строго перпендикулярно поверхности. Они склонны к изгибанию, закручиванию, образованию пучков и их разветвлению (вставка на рис. 1, *a*), формируя сложную пространственную конфигурацию. Пучки образуют столбчатые агломераты микрометрового масштаба, и тенденция вертикального направления роста массива УНТ как общего целого вполне очевидна. Величина возвышения массива ВО-УНТ над поверхностью подложки определена по микрофотографиям сколов образцов и составляет $\sim 200 \mu m$ (рис. 1, *a*). При содержании

C_2H_2 0.2% скорость увеличения толщины слоя ВО-УНТ составляет $\sim 20 \mu m/min$. Оценка значения скорости роста отдельных УНТ затруднена ввиду их сложной конфигурации в пространстве. Более 90% УНТ по данным ПЭМ являются одностенными (рис. 1, *b*) и образуют пучки, хорошо заметные на рис. 1, *a*. Наблюдается также незначительное количество (менее 10%) двух- и трехстенных нанотрубок (рис. 1, *c*), а многостенные УНТ встречаются крайне редко.

Спектры КРС ВО-УНТ зарегистрированы на спектрометре Renishaw in Via при возбуждении на длинах волн 514 нм (Ar^+ -лазер) и 633 нм (He-Ne-лазер) со спектральным разрешением $\sim 1.5 \text{ cm}^{-1}$. Наблюдались характерные для УНТ радиальные дыхательные моды (РДМ, англ. RBM) и расщепленная на TO- и LO-компоненты G-полоса. Присутствуют также обусловленные дефектами или наличием частиц аморфного углерода D- и D'-компоненты. Их относительная интенсивность резко уменьшается при снижении содержания C_2H_2 до 0.2% при синтезе.

В спектральном диапазоне до 300 cm^{-1} (рис. 2) наблюдались характерные для УНТ линии РДМ. В соответствии с обобщенной моделью [8] частота РДМ связана с диаметром одностенных УНТ (ОУНТ) соотношением

$$\omega_{RBM} = A(1 + C_e d^2)^{1/2}/d, \quad (1)$$

где коэффициент A определяет упругие свойства ОУНТ, а C_e — взаимодействие с окружением. Для изолированных ОУНТ наилучшее соответствие ω_{RBM} и d наблюдается при $A = 227 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{nm}$. Адсорбция молекул воды из атмосферы [9] дает при стандартных условиях значение

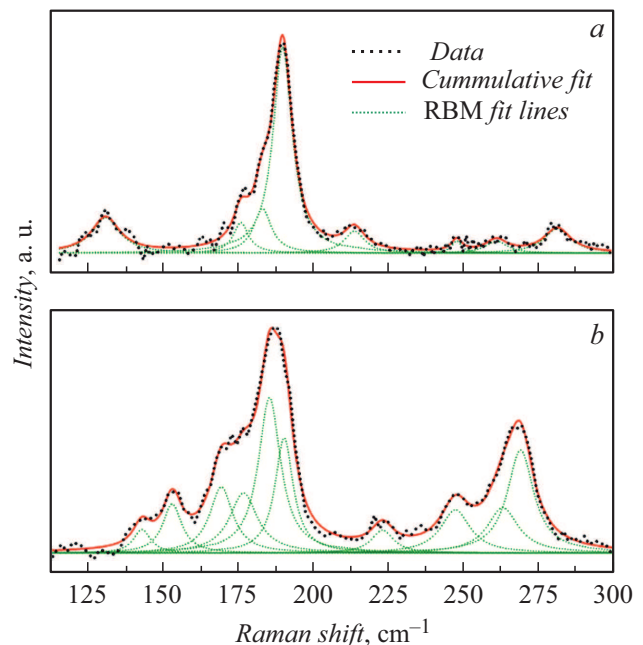


Рис. 2. Спектры КРС массива ВО-УНТ в РДМ-области при возбуждении на длине волны 633 (*a*) и 514 нм (*b*). Приведены результаты аппроксимации разложением на отдельные контуры функцией Лоренца.

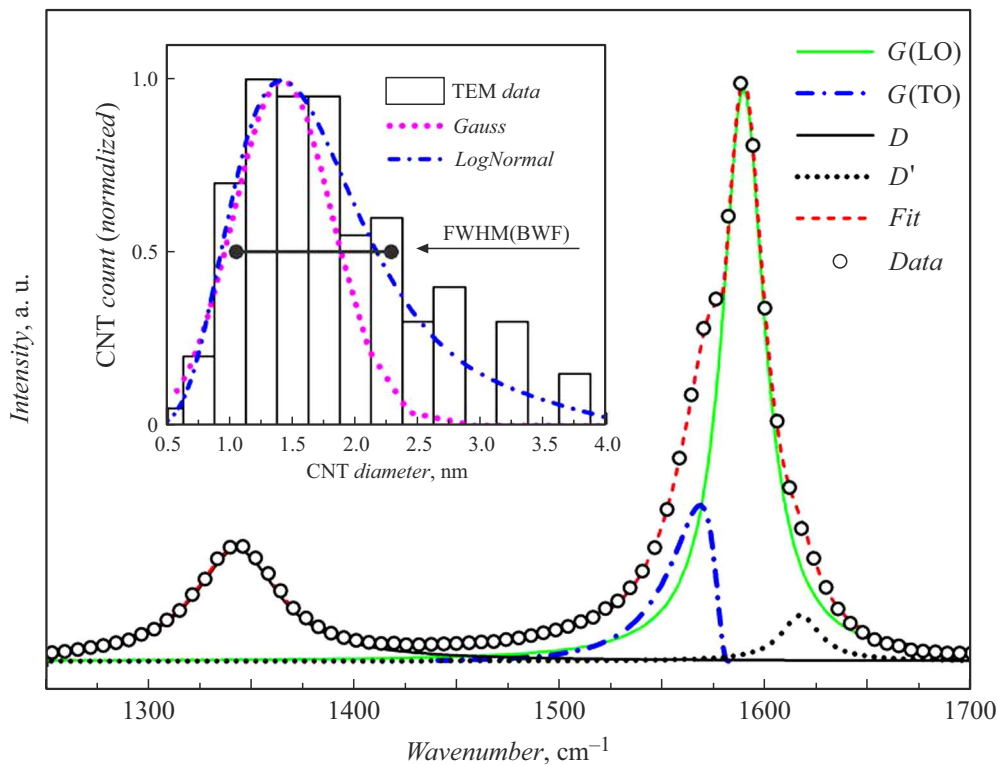


Рис. 3. D - и G -области спектра КРС массива ВО-УНТ при возбуждении на длине волны 514 nm. Для аппроксимации D -, $G(LO)$ - и D' -компонент использованы единичные линии функции Лоренца с параметрами $FWHM = 41, 24$ и 25 cm^{-1} соответственно. Аппроксимация $G(TO)$ -компоненты проведена при $FWHM = 29 \text{ cm}^{-1}$ в предположении логнормального распределения УНТ по диаметрам. На вставке приведена гистограмма распределения УНТ по диаметрам на основе данных ПЭМ. Шаг дискретизации гистограммы в 0.25 nm превышает величину разрешения использованных при статистическом анализе ПЭМ-изображений. Диаметр незначительного количества двух- и трехстенных УНТ определялся по диаметру внешнего слоя. Линиями показаны функции логнормального и гауссова распределения с параметрами, полученными при аппроксимации. Отрезок соответствует значениям диаметров УНТ, рассчитанным на основе $FWHM$ при аппроксимации $G(TO)$ -компоненты функцией БВФ.

$C_e \approx 0.65 \text{ nm}^{-2}$. Для двух- и многостенных УНТ (ДУНТ и МУНТ соответственно) также наблюдается приращение частоты РДМ за счет взаимодействия между слоями (например, для ДУНТ с диаметром $\sim 1.5 \text{ nm}$ вплоть до 20 cm^{-1}) [10] или за счет адсорбции атмосферной влаги [11]. Такие взаимодействия существенно сказываются и на энергетическом спектре МУНТ [12]. Также подчеркнем, что ввиду резонансного характера возбуждения отсутствие РДМ-линий на той или иной частоте не означает отсутствия соответствующих УНТ в массиве. В табл. 1 приведены оценки диаметров в синтезированных ВО-УНТ. Разброс полученных значений лежит в диапазоне $0.8\text{--}2.05 \text{ nm}$.

Далее мы проанализировали G -моды УНТ, имеющие гораздо меньшую чувствительность к окружению и менее резонансный характер возбуждения, нежели РДМ [10,11]. На рис. 3 представлен экспериментальный КРС-спектр G -области ВО-УНТ и результат его разложения на составляющие контуры. Для аппроксимации $G(LO)$ -компоненты использована единичная линия функции Лоренца с полной шириной на середине высоты ($FWHM$), равной 24 cm^{-1} . Хорошее воспроизведение

экспериментального спектра здесь согласуется с наличием подавляющего большинства ОУНТ. Наличие существенной доли МУНТ, вероятно, привело бы к сложной, несимметричной форме профиля $G(LO)$ -компоненты, обусловленной сдвигом частот при взаимодействии между слоями [13]. $G(TO)$ -компонента имеет асимметричный характер. Для массива УНТ ее можно рассмотреть как суперпозицию соответствующих мод отдельных УНТ с разными диаметрами на различных частотах. Поэтому профиль $G(TO)$ -компоненты должен представлять собой свертку спектрального отклика каждой УНТ со статистической функцией их распределения по диаметру. Зависимость спектрального положения $G(TO)$ -моды от диаметра УНТ [10] определяется соотношением [14]:

$$\omega_{TO}(d) = A - B/d^2, \quad (2)$$

где $A = 1582 \text{ cm}^{-1}$, $B = 27.5 \text{ nm}^{-2}$. Из (2) следует, что для массива УНТ некоторое их количество с большим диаметром вносит больший вклад в интенсивность профиля $G(TO)$ на большей частоте, чем то же количество с меньшим диаметром на меньшей частоте. Это и приводит, по нашему мнению, к асимметричному растягива-

Таблица 1. Результаты расчета диаметров УНТ по частотно-му положению РДМ-линий при возбуждении на двух различных длинах волн (λ_i).

$\omega_{\text{RBM}}, \text{cm}^{-1}$	d_1, nm	d_2, nm	d_3, nm
$\lambda_i = 514 \text{ nm}$			
143	1.587	1.736	1.846
153	1.484	1.603	1.707
169	1.343	1.430	1.523
177	1.282	1.357	1.446
185	1.227	1.292	1.376
190	1.195	1.254	1.335
222	1.023	1.059	1.124
247	0.919	0.945	1.000
262	0.866	0.888	0.938
268	0.847	0.867	0.915
$\lambda_i = 633 \text{ nm}$			
131	1.733	1.932	2.045
176	1.290	1.366	1.455
183	1.240	1.308	1.393
190	1.195	1.254	1.335
214	1.061	1.102	1.170
248	0.915	0.941	0.996
261	0.870	0.892	0.942
282	0.805	0.822	0.866

Примечание. Для столбцов d_1 и d_2 расчет проведен по соотношению (1) при $C_e = 0$ и 0.65 nm^{-2} соответственно. В столбце d_3 представлен расчет для случая ДУНТ с межслоевым взаимодействием, ведущим к приращению частоты РДМ на 20 cm^{-1} : $\omega_{\text{RBM}} = 227 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{nm}/d + 20 \text{ cm}^{-1}$.

Таблица 2. Параметры распределения УНТ по диаметрам, полученные при аппроксимации $G(\text{TO})$ -компоненты различными функциями (d_0 — положение максимума функции распределения)

Функция	d_0, nm	FWHM(d), nm
Логнормальная	1.41	1.24
Гаусса	1.42	0.93
БВФ	1.40	1.36

нию профиля $G(\text{TO})$ в низкочастотную сторону спектра. Для аппроксимации $G(\text{TO})$ -компоненты можно применить асимметричную функцию Брейта–Вигнера–Фано (БВФ, англ. BWF). Это дает хорошее сходство с наблюдаемым спектром со стороны низких частот [15], но не имеет явного физического смысла. Косвенная оценка по соотношению (2) для положения максимума аппроксимированной $G(\text{TO})$ -компоненты при 1568 cm^{-1} дает значение 1.4 nm для максимума функции распределения УНТ по диаметрам. Пересечения срединного уровня профиля БВФ при 1554 и 1578 cm^{-1} дают значения 0.99 и 2.35 nm , что соответствует ширине функции распределения 1.36 nm . Для получения распределения УНТ по диаметрам в явном виде мы исходя из формулы

(2) представили диаметр как функцию частоты

$$d(\omega_{\text{TO}}) = (B/(A - \omega_{\text{TO}}))^{1/2}. \quad (3)$$

Далее мы использовали выражение (3) в качестве аргумента функции распределения. Мы рассмотрели функции нормального (гауссова) и логнормального распределения, записав на их основе с использованием (3) выражения для аппроксимации $G(\text{TO})$ -компоненты. Значения основных параметров аппроксимации представлены в табл. 2 и на рис. 3. Далее с использованием этих значений построены функции распределения УНТ по диаметрам и проведено их сравнение с гистограммой статистического распределения (вставка на рис. 3). Функция логнормального распределения по сравнению с функцией Гаусса дает лучшее воспроизведение статистических данных со стороны больших значений диаметров УНТ.

Таким образом, в работе показано, что жидкофазный метод подготовки каталитически активированных подложек позволяет синтезировать массивы ВО-УНТ с преимущественной долей одностенных УНТ, а продолжительности отжига КА в восстановительной среде в течение 5 min и содержания газа прекурсора углерода 0.2% вполне достаточно для достижения их роста. Выявление распределения УНТ по диаметрам более корректно, с нашей точки зрения, проводить на основе анализа не РДМ-области спектров КРС, а G -области. Применение здесь функции логнормального распределения УНТ по диаметрам дает наилучшее воспроизведение прямых статистических данных.

Благодарности

Авторы признательны С.Б. Рошалю (ЮФУ) за стимулирующую дискуссию.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 18-29-19043 мк.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Thapa, Y.R. Poudel, R. Guo, K.L. Jungjohann, X. Wang, W. Li, Carbon, **171**, 188 (2021). DOI: 10.1016/j.carbon.2020.08.081
- [2] D.T. Welna, L. Qu, B.E. Taylor, L. Dai, M.F. Durstock, J. Power Sources, **196**, 1455 (2011). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.08.003
- [3] L. Sun, M. Zhu, C. Zhao, P. Song, Y. Wang, D. Xiao, H. Liu, S.H. Tsang, E.H.T. Teo, F. Hu, L. Tu, Carbon, **154**, 503 (2019). DOI: 10.1016/j.carbon.2019.08.001

- [4] M.M. Rahman, H. Younes, G. Ni, T. Zhang, A.A. Ghaferi, *Mater. Res. Bull.*, **77**, 243 (2016). DOI: 10.1016/j.materresbull.2016.01.050
- [5] Y. Luo, X. Wang, M. He, X. Li, H. Chen, *J. Nanomater.*, **2012**, 542582 (2012). DOI: 10.1155/2012/542582
- [6] M. Fouquet, B.C. Bayer, S. Esconjauregui, C. Thomsen, S. Hofmann, J. Robertson, *J. Phys. Chem.*, **118**, 5773 (2014). DOI: 10.1021/jp4085348
- [7] D.N. Futaba, K. Hata, T. Namai, T. Yamada, K. Mizuno, Y. Hayamizu, M. Yumura, S. Iijima, *J. Phys. Chem.*, **110**, 8035 (2006). DOI: 10.1021/jp060080e
- [8] P.T. Araujo, I.O. Maciel, P.B.C. Pesce, M.A. Pimenta, S.K. Doorn, H. Qian, A. Hartschuh, M. Steiner, L. Grigorian, K. Hata, A. Jorio, *Phys. Rev. B*, **77**, 241403 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevB.77.241403
- [9] S. Chiashi, K. Kono, D. Matsumoto, J. Shitaba, N. Homma, A. Beniya, T. Yamamoto, Y. Homma, *Phys. Rev. B*, **91**, 155415 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevB.91.155415
- [10] D.I. Levshov, H.N. Tran, M. Paillet, R. Arenal, X.T. Than, A.A. Zahab, Y.I. Yuzyuk, J.-L. Sauvajol, T. Michel, *Carbon*, **114**, 141 (2016). DOI: 10.1016/j.carbon.2016.11.076
- [11] S. Rochal, D. Levshov, M. Avramenko, R. Arenal, T.T. Cao, V.C. Nguyen, J.-L. Sauvajol, M. Paillet, *Nanoscale*, **11**, 16092 (2019). DOI: 10.1039/C9NR03853A
- [12] D.V. Chalin, S.B. Rochal, *Phys. Rev. B*, **102**, 115426 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevB.102.115426
- [13] G.M. do Nascimento, T. Hou, Y.A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, N. Akuzawa, M.S. Dresselhaus, *Carbon*, **49**, 3585 (2011). DOI: 10.1016/j.carbon.2011.04.061
- [14] H. Telg, J.G. Duque, M. Staiger, X. Tu, F. Hennrich, M.M. Kappes, M. Zheng, J. Maultzsch, C. Thomsen, S.K. Doorn, *ACS Nano*, **6**, 904 (2012). DOI: 10.1021/nn2044356
- [15] А.Г. Редина, М.В. Авраменко, Н.В. Лянгузов, *ЖТФ*, **91** (3), 459 (2021). DOI: 10.21883/JTF.2021.03.50524.193-20 [A.G. Redina, M.V. Avramenko, N.V. Lyanguzov, *Tech. Phys.*, **66** (3), 445 (2021). DOI: 10.1134/S106378422103021X].