

УДК 54.057539.219.3

## МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ РОСТА ВЕРТИКАЛЬНЫХ МАССИВОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ПЛАНАРНЫХ ПОДЛОЖКАХ И АЛГОРИТМА ВЫЧИСЛЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДАННОГО ПРОЦЕССА

© 2021 г. С. В. Булярский<sup>1</sup>\*, А. В. Лакалин<sup>1</sup>, М. С. Молоденский<sup>1</sup>, А. А. Павлов<sup>1</sup>, Р. М. Рязанов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук,  
Ленинский пр., 32А, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Научно-производственный комплекс “Технологический центр”,  
пл. Шокина, 1, стр. 7, Зеленоград, Москва, 124498 Россия

\*e-mail: bulyar2954@mail.ru

Поступила в редакцию 01.04.2020 г.

После доработки 10.09.2020 г.

Принята к публикации 10.09.2020 г.

Разработана физико-математическая модель роста углеродных нанотрубок и проведено сопоставление расчетов по этой модели с экспериментом. Экспериментальное выращивание массивов углеродных нанотрубок осуществлялось CVD-методом в потоке ацетилена, аммиака и аргона при температурах от 550 до 950°C. В качестве катализатора использовалась пленка никеля толщиной 4 нм на поверхности нитрида титана. Модель учитывает пиролиз углеводородов на поверхности наночастицы катализатора, формирование барьерного слоя на его поверхности, который замедляет и останавливает рост массива нанотрубок, взаимодействие вещества буферного слоя с углеродом в наночастице катализатора. При разработке модели рассмотрены механизмы протекания отдельных процессов и получены температурные зависимости кинетических коэффициентов, которые описывают рост нанотрубок. Именно эти зависимости обусловили хорошее совпадение расчетов с экспериментом.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, наночастица катализатора, кинетика роста, физико-математическая модель

**DOI:** 10.31857/S0002337X21010012

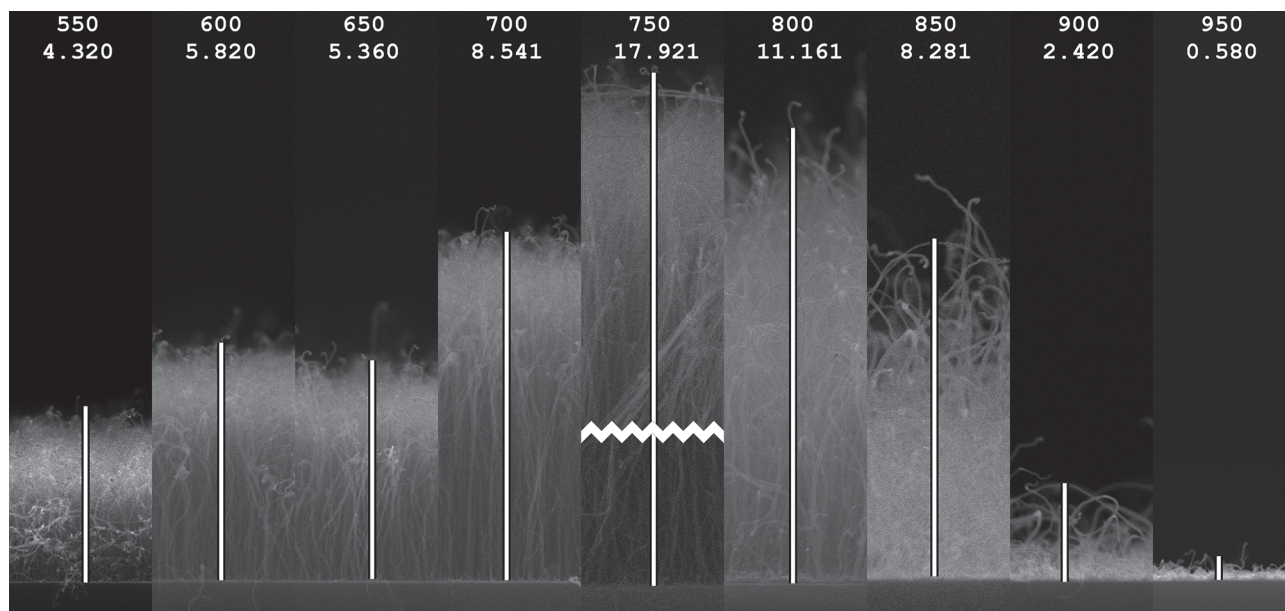
### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время широко ведутся работы по синтезу вертикальных массивов углеродных нанотрубок (УНТ) на кремниевых подложках, подготовленных методами планарной технологии [1]. Это связано с перспективами создания на их основе устройств нанoeлектроники. Многочисленные эксперименты показывают тесную связь технологии синтеза со свойствами синтезированного массива УНТ и устройств на их основе. Поэтому надо понимать физико-химические механизмы, которые сопровождают рост массивов УНТ на кремниевых подложках.

Для синтеза используются подложки кремния, покрытые буферным слоем толщиной от 10 до 50 нм. Буферный слой чаще всего состоит из титана или нитрида титана, которые обладают проводящими свойствами [2]. В качестве катализатора используются, как правило, переходные металлы, которые наносятся на буферный слой в виде однокомпонентных или многокомпонент-

ных покрытий [2–4]. Источником углерода являются ацетилен, метан, закись углерода и другие углеводороды. Таким образом, термодинамическая система, в которой растет массив УНТ, насчитывает большое количество компонентов, которые в процессе синтеза находятся в различных фазовых состояниях: газообразном, жидком и твердом. Соответственно, сам процесс синтеза состоит из ряда физико-химических процессов: пиролиза углеводородов, диффузии в газовой и жидкой фазах, растворения атомов в материале катализатора, пересыщения катализатора углеродом с последующим распадом твердого раствора на поверхности катализатора в виде растущей УНТ и других не менее важных процессов, которые оказывают влияние на кинетику роста нанотрубок [5, 6].

Обсуждение механизмов, которые сопровождают синтез УНТ, проводится достаточно широко [7–11]. Однако в большинстве случаев приводятся данные об условиях роста и результаты, к которым они приводят. Явления, сопровождающие рост нанотрубок, обсуждаются, как правило,



**Рис. 1.** Изображения массивов вертикальных нанотрубок, полученных при различных температурах синтеза (в верхней части каждого изображения указаны температура в °C и высота массива в μм).

в общем плане без необходимых вычислений. Существенно меньше работ посвящено моделированию механизмов роста [5, 6, 12–16]. Наиболее подробный анализ кинетики роста проведен в [5, 6, 16]. Однако и в этих работах некоторые параметры процессов подбираются путем сопоставления теоретической модели с экспериментальными результатами, что не всегда обосновано в полной мере.

Целью данной работы являются разработка и апробация модели роста массивов УНТ на планарных подложках с тонкопленочными катализаторами, которая опирается на систему кинетических уравнений, описывающих процесс синтеза нанотрубок, а также нахождение алгоритмов определения кинетических коэффициентов этих процессов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ВЫРАЩИВАНИЕ ВЕРТИКАЛЬНЫХ МАССИВОВ УНТ

Для анализа кинетики синтеза выбрана типовая система роста вертикальных массивов, а именно: тонкая пленка катализатора на кремниевой проводящей подложке с проводящим буферным слоем, которая является основой создания планарных нанoeлектронных устройств с применением УНТ.

Формирование наночастиц катализатора и синтез многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) проводились на установке Nanofab 800 Agile. Пленки нитрида титана и никеля толщиной 20 и 4 нм наносились последовательно магне-

тронным способом на окисленные кристаллы кремния SiO<sub>2</sub>/Si (толщина слоя оксида кремния 200 нм). Установка позволяла контролируемо изменять общее давление в реакционной камере и потоки рабочих газов, причем каждого газа в отдельности. Эксперименты по росту вертикальных массивов нанотрубок проводились при следующих условиях. Формирование наночастиц катализатора осуществлялось при температуре 700°C в течение 20 мин в потоке аргона и аммиака. Синтез УНТ проходил в потоке смеси аргона, ацетилена и аммиака без включения плазмы в диапазоне температур от 550 до 950°C через каждые 50°C. В каждом случае длительность синтеза составляла 10 мин. Изображения массивов вертикальных нанотрубок, полученных при различных температурах синтеза, показаны на рис. 1.

На рис. 2 представлена морфология растущих нанотрубок в виде изображений просвечивающего электронного микроскопа.

Наиболее совершенная структура нанотрубок наблюдается при температурах синтеза 700 и 750°C, при более низких температурах нанотрубки содержат большое количество дефектов, а при 800 и 850°C наблюдаются процессы двойникования.

На рис. 3 показаны зависимости высоты массива и объема массива УНТ от температуры роста при общем давлении в реакторе 2 мм рт. ст. и потоках газов ацетилена, аргона, аммиака  $J_{C_2H_2} = J_{Ar} = J_{NH_3} = 100 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Максимальные высоты массивов и количество углерода в них достигаются в области температур от 720 до 780°C.

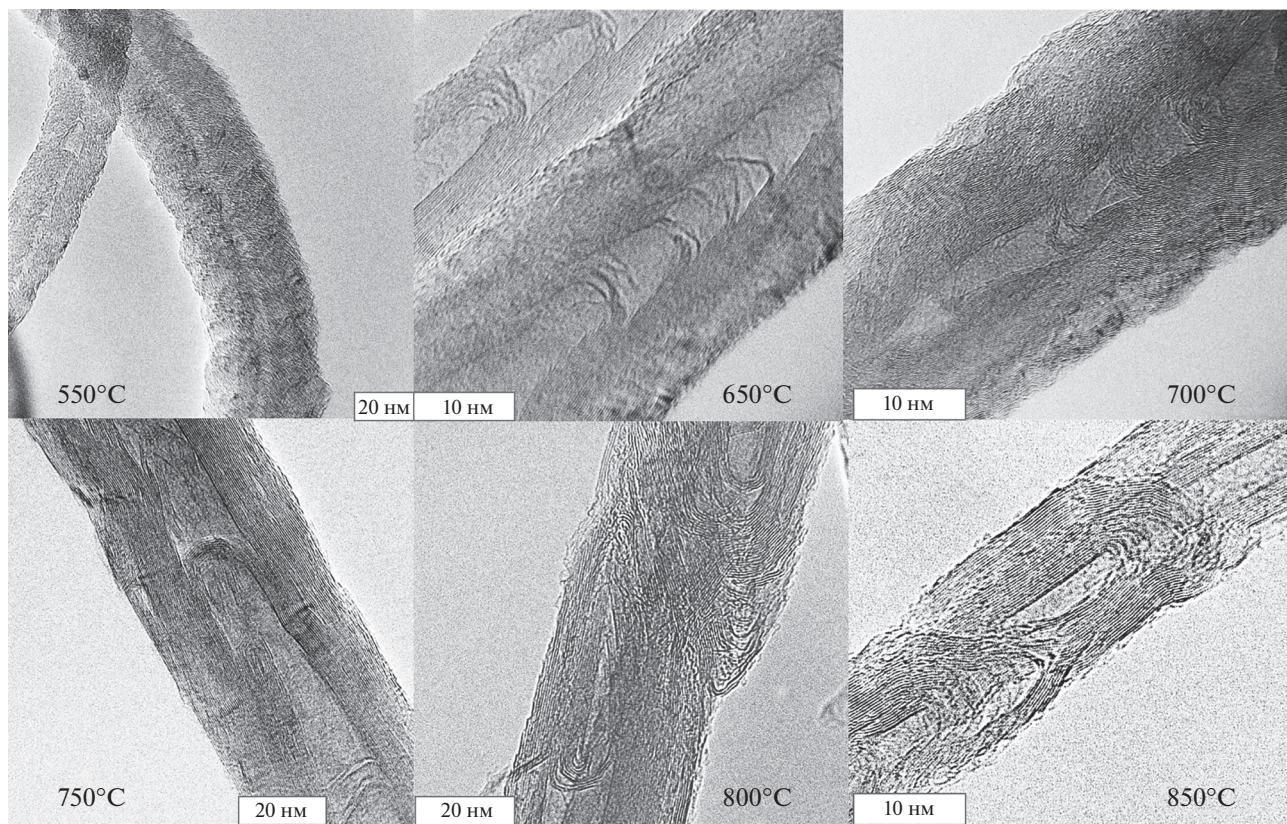


Рис. 2. Морфология синтезированных УНТ, полученных при различных температурах синтеза.

На рис. 4 представлена зависимость диаметра нанотрубок от температуры синтеза. С ростом температуры диаметр нанотрубок растет, что обусловлено увеличением количества углерода, поступающего в катализатор. При температурах выше 800°C буферный слой, состоящий из аморфного углерода и карбида титана, нарастает быстрее. Это тормозит поступление углерода в расплав катализатора и растущую трубку, поэтому ее диаметр уменьшается.

Представленные базовые эксперименты сравнивались с расчетами, которые приведены ниже.

#### МОДЕЛЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА УНТ

При разработке модели процессов каталитического синтеза УНТ принимались во внимание процессы, происходящие в газовой фазе, на поверхности наночастицы катализатора, растворение углерода в поверхностном расплавленном слое наночастицы катализатора, пересыщение расплава с распадом твердого раствора, приводящим к росту УНТ на поверхности катализатора, взаимодействие углерода с титаном, который находится в расплаве наряду с никелем, с образованием

карбида титана. На рис. 5 схематично показаны основные процессы, протекающие на поверхности и внутри каталитической наночастицы, рассматриваемые в предлагаемой модели. Эти процессы описываются системой уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dN_{C_2H_2}^S}{dt} = & \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_{C_2H_2}}} n_{C_2H_2} \exp\left(-\frac{E_{aC_2H_2}}{k_B T}\right) \times \\ & \times S_0 \left( 1 - \frac{N_{C_2H_2}^S}{\alpha_{C_2H_2} S_0 n_{mC_2H_2}} - \frac{N_{C_4H_4}^S}{\alpha_{C_4H_4} S_0 n_{mC_4H_4}} - \right. \\ & \left. - \frac{N_{TiC}^S}{\alpha_{TiC} S_0 n_{mTiC}} - \frac{N_L}{\alpha_L S_0 n_{mL}} - \frac{N_C}{\alpha_C S_0 n_{mC}} \right) - \\ & - k_{C_2H_2}^{cat} N_{C_2H_2}^S; \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_{C_4H_4}^S}{dt} = & \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_{C_4H_4}}} n_{C_4H_4} \exp\left(-\frac{E_{aC_4H_4}}{k_B T}\right) \times \\ & \times S_0 \left( 1 - \frac{N_{C_2H_2}^S}{\alpha_{C_2H_2} S_0 n_{mC_2H_2}} - \frac{N_{C_4H_4}^S}{\alpha_{C_4H_4} S_0 n_{mC_4H_4}} - \right. \\ & \left. - \frac{N_{TiC}^S}{\alpha_{TiC} S_0 n_{mTiC}} - \frac{N_L}{\alpha_L S_0 n_{mL}} - \frac{N_C}{\alpha_C S_0 n_{mC}} \right) - \\ & - k_{C_4H_4}^{cat} N_{C_4H_4}^S; \end{aligned} \quad (2)$$

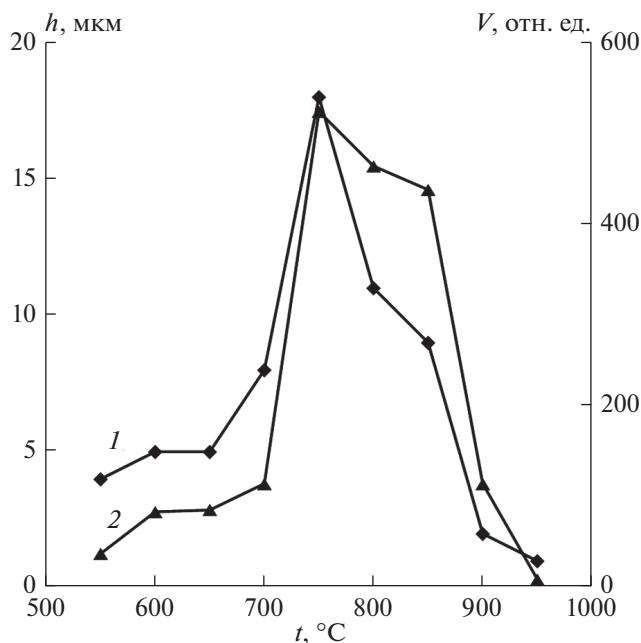


Рис. 3. Зависимости высоты (1) и объема (2) массива УНТ от температуры синтеза.

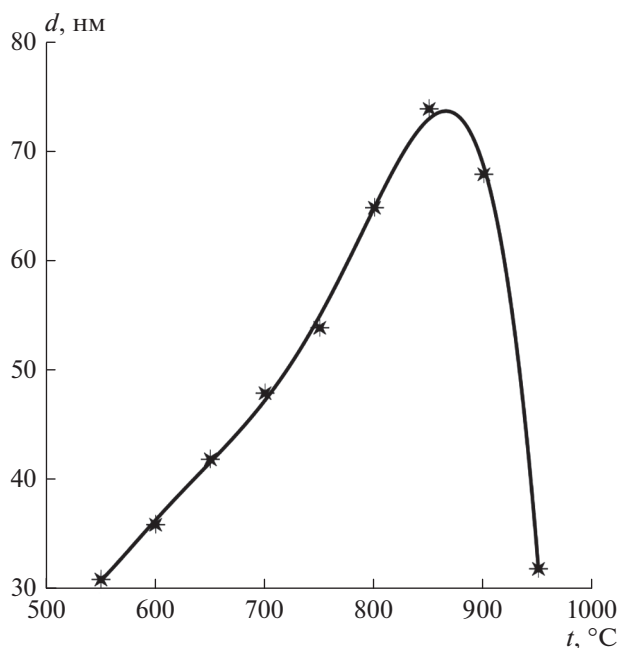


Рис. 4. Зависимость диаметра УНТ от температуры синтеза: точки – эксперимент, сплошная линия – аппроксимация.

$$\frac{dN_C}{d\tau} = k_{C_2H_2}^{cat} N_{C_2H_2}^S + k_{C_4H_4}^{cat} N_{C_4H_4}^S - k_{cl} N_C - k_{sb} N_C; \quad (3)$$

$$\frac{dN_L}{d\tau} = k_{cl} N_C; \quad (4)$$

$$\frac{dN_B}{d\tau} = k_{sb} N_C - k_r N_B - k_{TiC} N_B N_{Ti}; \quad (5)$$

$$\frac{dN_{TiC}^S}{d\tau} = k_{TiC} N_B N_{Ti}; \quad (6)$$

$$\frac{dN_T}{d\tau} = k_r N_B; \quad (7)$$

$$N_{Ti}(\tau) = N_{Ti}^0 - N_{TiC}^S(\tau); \quad (8)$$

с начальными условиями:

$$\begin{aligned} N_{C_2H_2}^S(0) = 0, \quad N_{C_4H_4}^S(0) = 0, \quad N_{TiC}^S(0) = 0, \\ N_C(0) = 0, \quad N_L(0) = 0, \quad N_B(0) = 0, \\ N_T(0) = 0, \quad N_{Ti}(0) = N_{Ti}^0. \end{aligned}$$

Здесь  $N_{C_2H_2}^S$  – число молекул ацетилена  $C_2H_2$ , осевших на поверхности каталитической наночастицы;  $N_{C_4H_4}^S$  – число молекул винилацетилена  $C_4H_4$ , осевших на поверхности каталитической наночастицы;  $N_{Ti}$  – количество атомов титана внутри каталитической наночастицы;  $N_{Ti}^0$  – начальное количество атомов титана внутри каталитической наночастицы;  $N_{TiC}^S$  – количество молекул карбида титана TiC в твердой фазе на поверхности каталитической наночастицы;  $k_{TiC}$  – коэффициент образования молекул карбида титана;  $N_C$  – число атомов углерода на поверхности каталитической наночастицы, появившихся в результате каталитического разложения молекул ацетилена и винилацетилена;  $N_L$  – число атомов углерода, попавших в углеродистый слой на поверхности каталитической наночастицы;  $N_B$  – количество атомов углерода в неупорядоченном поверхностном слое толщиной  $\Delta_m$ ;  $N_T$  – число атомов углерода, попадающих в нанотрубку из неупорядоченного поверхностного слоя;  $n_{mC_2H_2}$  – поверхностная плотность монослоя молекул ацетилена на поверхности каталитической наночастицы (количество атомов на  $1 \text{ cm}^2$ );  $\alpha_{C_2H_2}$  – число монослоев (полагается  $\alpha_{C_2H_2} = 1$ );  $n_{mC_4H_4}$  – поверхностная плотность монослоя молекул винилацетилена  $C_4H_4$  на поверхности каталитической наночастицы;  $\alpha_{C_4H_4}$  – число монослоев (полагается  $\alpha_{C_4H_4} = 1$ );  $n_{mTiC}$  – поверхностная плотность монослоя молекул карбида титана на поверхности каталитической наночастицы;  $\alpha_{TiC}$  – число монослоев (полагается  $\alpha_{TiC} = 1$ );  $n_{mC}$  – поверхностная плотность монослоя атомов свободного углерода на поверхности каталитической наночастицы,  $\alpha_C$  – число монослоев (полагается  $\alpha_C = 1$ );  $n_{mL}$  – поверхностная плотность монослоя атомов углерода в углеродистом слое на поверхности каталитической наночастицы,  $\alpha_L$  – число монослоев (полагается  $\alpha_L = 1$ );  $S_0 = 2\pi R^2$  – площадь поверх-

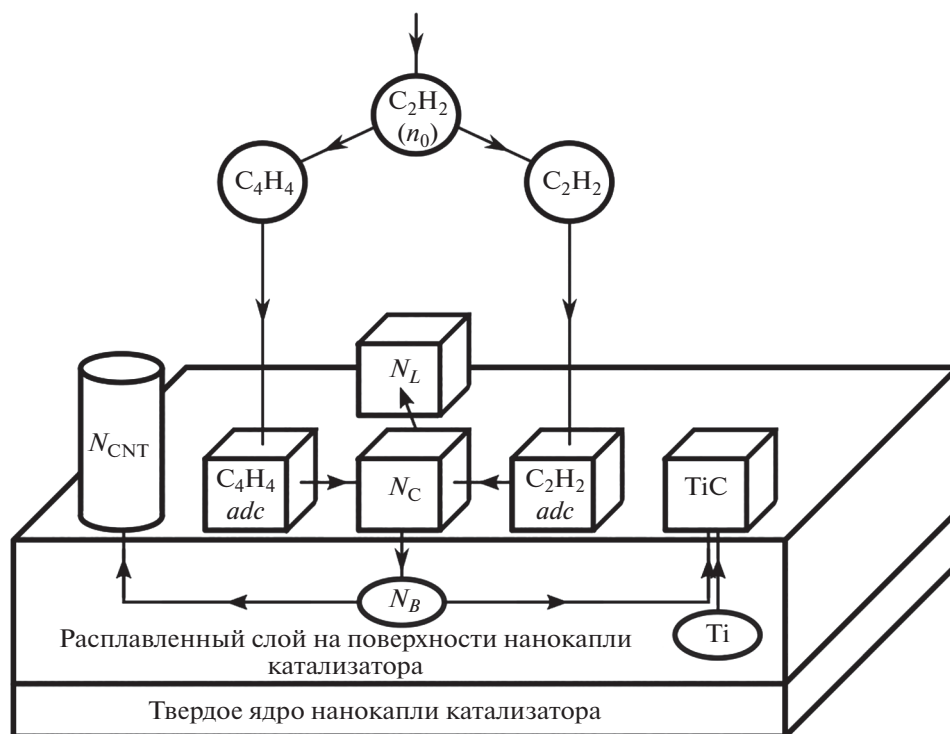


Рис. 5. Основные процессы, протекающие на поверхности и внутри каталитической наночастицы при синтезе УНТ, рассматриваемые в предлагаемой модели.

ности каталитической наночастицы (полусферы);  $R$  – радиус каталитической наночастицы;  $k_{TiC} N_B N_{Ti}$  – скорость образования карбида титана из атомов титана и углерода;  $k_{C_2H_2}^{cat} N_{C_2H_2}^S$  – скорость каталитического разложения молекул ацетилена;  $k_{C_4H_4}^{cat} N_{C_4H_4}^S$  – скорость каталитического разложения молекул винилацетилена.

Уравнения (1) и (2) системы описывают образование на поверхности катализатора буферного слоя, который состоит из ацетилена и винилацетилена, адсорбированных на поверхности катализатора, карбида титана ( $N_{TiC}^S$ ), который образуется из атомов титана и углерода, растворенных в катализаторе, аморфного углерода ( $N_L$ ) и свободного углерода ( $N_C$ ), образующихся в результате пиролиза углеводородов на поверхности катализатора. Адсорбированные углеводороды и свободный углерод способствуют росту УНТ, а аморфный углерод и карбид титана постепенно покрывают всю поверхность катализатора и препятствуют проникновению свободного углерода с поверхности в объем. В результате рост УНТ начинает замедляться.

Уравнение (3) описывает кинетику образования свободного углерода на поверхности катализатора, ур-е (4) – переход свободного углерода в

аморфный слой на поверхности катализатора, ур-е (5) описывает изменение количества углерода в расплаве катализатора, (6) – образование карбида титана, (7) – захват углерода из катализатора в нанотрубку, ур-е (8) – баланс титана между его расплавом и карбидом.

Рассмотрим более подробно смысл кинетических коэффициентов, которые входят в уравнения, и оценим их величину.

В расплаве никеля растворяется углерод, который образуется при пиролизе ацетилена на поверхности катализатора. Расплав никеля взаимодействует с буферным слоем из нитрида титана, в результате чего титан растворяется в нем. Доля растворенного титана в расплаве никеля может достигать 10% [17]. Растворимость азота в твердом и жидком никеле незначительна, и его доля в расплаве составляет менее 0.0018% [17]. Поэтому последний процесс не учитывается.

Ацетилен в газовой фазе демонстрирует высокую склонность к полимеризации продуктов пиролиза [18]. При этом эффективность термического разложения ацетилена существенно ниже, чем эффективность пиролиза на катализаторе, энергия активации которого 0.6 эВ [19]. Она меньше энергии пиролиза в газовой фазе практически в три раза. Поэтому при расчетах мы будем принимать во внимание только пиролиз на ката-

лизаторе. В продуктах термического пиролиза в газовой фазе преобладают полимерные молекулы [18]. Как показывают экспериментальные результаты работы [18], концентрация винилацетилена в газовой смеси реактора при температурах синтеза УНТ не превышает 10% от концентрации ацетилена. Ацетилен и винилацетилен, которые в газовой фазе содержатся в наибольших количествах [18], адсорбируются на поверхности катализатора. Они участвуют в выделении свободного углерода и росте нанотрубок, поэтому в дальнейшем будем называть их реакционными. Энергии адсорбции составляют  $E_{aC_2H_2} = 0.2$  эВ для ацетилена и  $E_{aC_4H_4} = 0.5$  эВ [20] для винилацетилена. Газы в реакторе можно считать идеальными, так как общее давление в системе не превышает 2 мм рт. ст. Поэтому число столкновений молекул газов с поверхностью катализатора рассчитывается на основании формул классической молекулярной физики. Тогда вероятность адсорбции молекул на наночастице катализатора принимает вид

$$P_{C_2H_2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_{C_2H_2}}} n_{C_2H_2} \exp\left(-\frac{E_{aC_2H_2}}{k_B T}\right),$$

$$P_{C_4H_4} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_{C_4H_4}}} n_{C_4H_4} \exp\left(-\frac{E_{aC_4H_4}}{k_B T}\right), \quad (9)$$

где  $T$  – абсолютная температура,  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $m_{C_2H_2}$ ,  $m_{C_4H_4}$  – массы молекулы ацетилена и винилацетилена соответственно;  $n_{C_2H_2}$ ,  $n_{C_4H_4}$  – концентрации этих молекул в газовой фазе.

Вероятность адсорбции  $\frac{1}{4} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_{C_2H_2}}} n_{C_2H_2} \times \exp\left(-\frac{E_{aC_2H_2}}{k_B T}\right)$  имеет следующий физический смысл. Как известно, в идеальном газе количество ударов молекул о стенку в единицу времени на единицу поверхности равно  $v = \frac{n \langle v \rangle}{4}$ , где  $n$  – концентрация молекул в газе,  $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$  – средняя скорость теплового движения молекулы. Поэтому произведение  $\frac{1}{4} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_{C_2H_2}}} n_{C_2H_2}$  равно количеству ударов молекул ацетилена на единицу поверхности каталитической наночастицы в единицу времени. Множитель  $\exp\left(-\frac{E_{aC_2H_2}}{k_B T}\right)$  характеризует вероятность адсорбции одной молекулы ацетилена на каталитической наночастице. Таким образом, вероятность адсорбции равна количеству молекул ацетилена, “прилипающих” к единице поверхности каталитической наночастицы в еди-

ницу времени. Умножив вероятность адсорбции на площадь открытой части поверхности каталитической наночастицы  $S_0 \left(1 - \frac{N_{C_2H_2}^S}{\alpha_{C_2H_2} S_0 n_{mC_2H_2}} - \frac{N_{C_4H_4}^S}{\alpha_{C_4H_4} S_0 n_{mC_4H_4}} - \frac{N_{TiC}^S}{\alpha_{TiC} S_0 n_{mTiC}} - \frac{N_L}{\alpha_L S_0 n_{mL}} - \frac{N_C}{\alpha_C S_0 n_{mC}}\right)$ , получим количество молекул ацетилена, “прилипающих” ко всей наночастице катализатора в единицу времени. Аналогичные соотношения имеют место и для молекул винилацетилена.

Рассмотрим процессы на поверхности катализатора. В первую очередь происходит дегидрогенизация молекул ацетилена и винилацетилена в результате их каталитического разложения, кинетические коэффициенты которых имеют вид:

$$k_{C_2H_2}^{cat} = k_{C_2H_2}^{0cat} \exp\left(-\frac{E_{C_2H_2}^{cat}}{k_B T}\right),$$

$$k_{C_4H_4}^{cat} = k_{C_4H_4}^{0cat} \exp\left(-\frac{E_{C_4H_4}^{cat}}{k_B T}\right), \quad (10)$$

где  $k_{C_2H_2}^{0cat}$ ,  $k_{C_4H_4}^{0cat}$  – предэкспоненциальные множители;  $E_{C_2H_2}^{cat}$ ,  $E_{C_4H_4}^{cat}$  – энергии пиролиза реакционных газов на катализаторе. Для ацетилена  $E_{C_2H_2}^{cat} = 0.6$  эВ [20], а для винилацетилена  $E_{C_4H_4}^{cat} = 1.6$  эВ.

Предэкспоненциальный множитель  $k_{C_2H_2}^{0cat}$  можно оценить исходя из изменения энтропии реакции образования атома углерода. Он пропорционален количеству адсорбированных атомов ацетилена, умноженному на энтропийный фактор. Константа равновесия реакции [21] выражается как

$$k_{C_2H_2}^{0cat} = \exp(-\Delta S_{C_2H_2}/k_B) n_{mC_2H_2} 2\pi R^2, \quad (11)$$

где  $\Delta S_{C_2H_2}$  – изменение энтропии в результате протекания химической реакции на катализаторе,  $2\pi R^2$  – свободная полусферическая площадь поверхности каталитической наночастицы радиуса  $R$  [22].

Реакцию с участием катализатора можно записать в виде  $C_2H_2 + 3Ni \leftrightarrow Ni_3C + C + H_2$ , энтропию химической реакции при средней температуре синтеза можно вычислить с помощью справочника [23]. Расчеты дают величину для энтропийного множителя  $\exp(-\Delta S_{C_2H_2}/k_B) = 6 \times 10^6$ , для аналогичного множителя винилацетилена получена величина  $2 \times 10^3$ .

Часть свободного углерода, который образовался на поверхности катализатора, растворяется в его объеме, а часть собирается в виде островков, которые образуют на поверхности аморфный уг-

леродистый слой. Кинетический коэффициент этого процесса

$$k_{cl} = A_{cl} \exp\left(-\frac{E_{cl}}{k_B T}\right), \quad (12)$$

где  $A_{cl}$  – предэкспоненциальный множитель кинетического коэффициента,  $E_{cl}$  – энергия миграции свободного углерода по поверхности катализатора и присоединения его к барьерному слою. В данной модели предполагается, что аморфный углеродистый слой является нерастворимым. Значение предэкспоненциального множителя  $A_{cl}$  было взято из [5]. Согласно данным этой работы, при  $T = 575^\circ\text{C}$  коэффициент равен  $k_{cl} = 3 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$  для  $E_{cl} = 0$ , отсюда  $A_{cl} = k_{cl}$ .

Для того чтобы вычислить коэффициент распределения ( $k_{rc}$ ), будем считать, что на границе между слоем свободного углерода и катализатором существует равновесие. В этом случае имеет место равенство химических потенциалов в твердой (слой углерода) и жидкой фазах (расплав на поверхности катализатора):

$$\begin{aligned} \mu_C^S &= \mu_C^0 + kT \ln\left(\frac{N_C}{N_C^{sat}}\right) = \\ &= \mu_C^L = \mu_C^0 + kT \ln(\gamma_C x_C^L), \end{aligned} \quad (13)$$

где  $\mu_C^0$  – химический потенциал углерода при равновесных условиях,  $\mu_C^S$  – химический потенциала свободного углерода на поверхности катализатора,  $\mu_C^L$  – химический потенциал углерода в расплаве,  $N_C^{sat}$  – максимальное число мест для размещения углерода на поверхности катализатора,  $\gamma_C$  – коэффициент активности, который характеризует взаимодействие атомов в регулярном растворе,  $x_C^L$  – доля атомов углерода в расплаве на поверхности катализатора. Максимальное число мест  $N_C^{sat}$  находим путем деления площади полусферы поверхности катализатора, контактирующей с газовой фазой, на площадь эффективного сечения атома углерода. Долю атомов углерода находим, разделив количество атомов углерода в расплаве на общее количество атомов:

$$x_C^L = \frac{a^3 N_B}{2\pi R^2 \Delta_m}, \quad (14)$$

где  $a$  – среднее расстояние между атомами в расплаве (для никелевого расплава  $a = 0.35 \text{ нм}$ ),  $\Delta_m$  – толщина расплавленного слоя на поверхности каталитической наночастицы [24] (полагалось  $\Delta_m = 10a$ ),  $R$  – средний радиус каталитической наночастицы.

Коэффициент активности вычисляется из ликвидуса двойной диаграммы С–Ni в области 0–10% углерода. В этой области уравнение ликвидуса имеет вид [25, 26]:

$$T_L = \frac{\Delta H_m^{Ni} + \theta(1 - x_C^L)^2}{\Delta S_m^{Ni} - R \ln(x_C^L) + b(1 - x_C^L)^2}, \quad (15)$$

где  $T_L$  – температура кривой ликвидуса расплава состава  $x_C^L$ ,  $\Delta H_m^{Ni}$  – энтальпия плавления никеля,  $\Delta S_m^{Ni}$  – энтропия плавления никеля,  $\theta$  и  $b$  – коэффициенты параметра взаимодействия атомов в расплаве,  $\Omega_C = \theta - bT$ . Этот параметр определяется из кривой ликвидуса расплава углерода в никеле:  $\Omega_C = -0.000691 T + 1.2 \text{ эВ}$ . Коэффициент активности вычисляется по формуле [25]:  $\ln \gamma_C = (1 - x_C^L)^2 \Omega_C / k_B T$ .

Из формул (13)–(15) получаем коэффициент распределения углерода в расплаве никеля

$$k_{rc} = \frac{N_B}{N_C} = \frac{\Delta_m}{n_{mC} a^3} \exp\left(-\frac{\Omega_C}{k_B T}\right), \quad (16)$$

где  $n_{mC} = 1/\sigma_C = 1.34 \times 10^{15} \text{ ат./см}^2$  – максимальная поверхностная плотность атомов углерода на поверхности каталитической наночастицы. Для того чтобы вычислить вероятность перехода частицы в объем катализатора  $k_{sb}$ , необходимо принять во внимание следующие факторы влияния поверхности на процесс растворения углерода. Во-первых, на растворимость углерода в наночастицах катализатора оказывает влияние поверхностная энергия наночастиц катализатора. В связи с этим выражение (16) необходимо умножить на вероятность преодоления атомом углерода поверхности кластера [27]. Во-вторых, атомы углерода колеблются с частотой, близкой к частоте фонона. Углерод на поверхности катализатора чаще всего находится в виде димеров. Поэтому для оценки частоты колебаний можно использовать модель колебаний одномерной цепочки одинаковых атомов  $\nu_C = \nu_0 / (2a_C) \approx 1 \times 10^{13} \text{ c}^{-1}$ .

Кроме того, для растворения атома углерода в никеле без учета взаимодействия с поверхностью надо преодолеть энергию  $E_{rb} = 0.88 \text{ эВ}$ , которую можно вычислить из кривой солидуса двойной диаграммы Ni–С в области малых концентраций углерода. Окончательно для вероятности перехода частицы в объем катализатора получаем

$$\begin{aligned} k_{sb} &= \nu_C \frac{\Delta_m}{n_{mC} a^3} \exp\left(-\frac{\Omega_C}{k_B T}\right) \times \\ &\times \exp\left(-\frac{2a^3 \sigma}{R} \frac{1}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_{rb}}{k_B T}\right), \end{aligned} \quad (17)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение каталитической наночастицы.

Помимо углерода, в расплавленном слое катализатора также присутствуют атомы титана, которые попадают в расплав из буферного слоя нитрида титана [2]. Углерод, проникая в катализатор, формирует карбиды никеля и титана. Карбид титана обладает высокой температурой плавления и является очень стабильным соединением, о чем свидетельствует большая теплота образования ( $-183$  кДж/К) и большое изменение свободной энергии при образовании из элементов ( $-236$  кДж/(К моль)) [28, 29]. Образование таких соединений идет активно и до полного истощения одного из компонентов. В отличие от карбида титана для карбида никеля эти величины 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. Эти островки входят в состав барьерного слоя, который препятствует дальнейшему поступлению углерода в каплю катализатора

$$k_{TiC} = v_{Ti} \frac{\Delta_m}{n_{mTi} a^3} \exp\left(-\frac{\Omega_{Ti}}{k_B T}\right) \times \exp\left(-\frac{2a^3 \sigma}{R k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_{TiC}}{k_B T}\right). \quad (18)$$

Количество растворенного титана можно определить с помощью коэффициента распределения, который рассчитывается по двойной диаграмме Ni–Ti аналогично коэффициенту растворения углерода в никеле по формулам (13)–(15). Параметр взаимодействия, который вычислен из ликвидуса этой диаграммы, равен  $\Omega_{Ti} = -0.0001 T + 1.9$  эВ, энергия  $E_{TiC} = 2.8$  эВ.

Рост УНТ осуществляется в результате пересыщения расплава углеродом и распада раствора, снимающего состояние пересыщения, с выделением углерода на поверхности, где его атомы агрегируются в УНТ. Величина кинетического коэффициента, описывающего рост нанотрубки, имеет вид

$$k_i = 4\pi a D_C \frac{2\pi R / (1.5d_0)}{2\pi R^2 \Delta_m} \times \exp\left(-\frac{2a^3 \sigma}{R k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_{CNT}}{k_B T}\right), \quad (19)$$

где  $D_C = 18.1 \exp\left(-\frac{0.62}{k_B T}\right)$  см<sup>2</sup>/с – коэффициент диффузии атомов углерода в никеле [30],  $d_0 = 0.144$  нм – расстояние между атомами углерода в УНТ, энергия присоединения углерода к растущей нанотрубке  $E_{CNT} = 2.45$  эВ. Отноше-

ние  $2\pi R / (1.5d_0)$  есть количество мест в УНТ, на которые могут встроиться атомы углерода, а  $\frac{2\pi R / (1.5d_0)}{2\pi R^2 \Delta_m}$  есть количество таких мест в единице объема расплава. Множитель 1.5 соответствует УНТ типа “кресло”. Для УНТ типа “зигзаг” этот множитель равен  $\sqrt{3} \approx 1.7$ , а для остальных типов УНТ он принимает значения из интервала между этими предельными случаями.

### РАСЧЕТ КИНЕТИКИ РОСТА НАНОТРУБОК

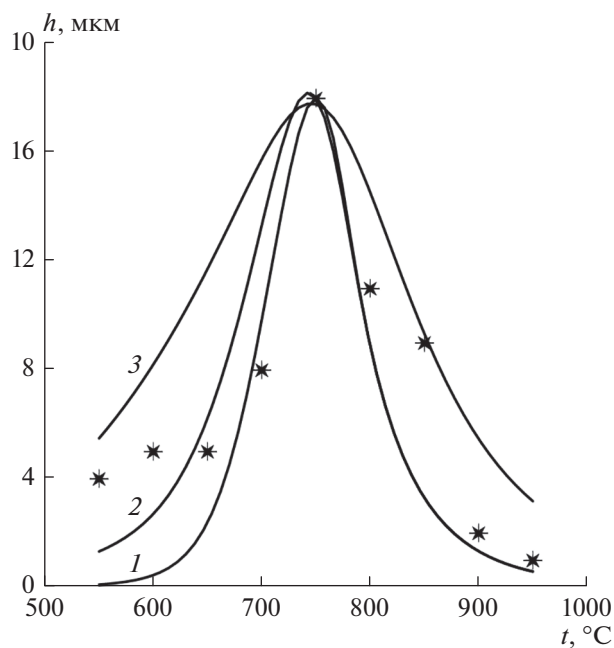
Для вычисления количества углерода, которое поступает в растущую трубку, надо решить систему уравнений (1)–(8).

В выражениях (1)–(9) присутствуют концентрации молекул ацетилена  $n_{C_2H_2}$  и винилацетилен  $n_{C_4H_4}$  в газовой фазе. Эти концентрации зависят от условий проведения синтеза УНТ и определяются технологическими параметрами: общим давлением смеси газов в реакторе  $p_{total}$  и расходами компонентов смеси  $J_{C_2H_2}, J_{Ar}, J_{NH_3}$  (см<sup>3</sup>/мин). Можно показать, что парциальное давление  $i$ -го компонента на входе в реактор  $p_{0i}^g$  можно оценить по выражению  $p_{0i}^g = \frac{M_i J_i}{\sum_{k=1}^m M_k J_k} p_{total}$ , где  $M_i$  – молярная масса  $i$ -го компонента ( $i = C_2H_2, NH_3, Ar$ ). Тогда концентрация молекул ацетилена на входе реактора будет

$$n_{0 C_2H_2} = \frac{p_{0 C_2H_2}^g}{k_B T} = \frac{M_{C_2H_2} J_{C_2H_2}}{M_{C_2H_2} J_{C_2H_2} + M_{NH_3} J_{NH_3} + M_{Ar} J_{Ar}} \frac{p_{total}}{k_B T}. \quad (20)$$

В результате пиролитического разложения ацетилена в газовой фазе образуются различные соединения, например,  $C_4H_4, C_6H_6, C_2H_4, CH_4$  и др. [18]. В рассматриваемом диапазоне температур наибольшее количество углерода (до 5%) содержится в молекулах винилацетилен  $C_4H_4$ , а в остальных молекулах его значительно меньше. Поэтому из всех продуктов пиролиза в газовой фазе будем рассматривать только винилацетилен, пренебрегая остальными. Пусть в результате пиролиза доля атомов углерода во всех молекулах винилацетилен  $\eta_{C_4H_4} = 0.05$ . Соответственно, в оставшихся молекулах ацетилен  $\eta_{C_2H_2} = 0.95$  ( $\eta_{C_2H_2} + \eta_{C_4H_4} = 1$ ). В одной молекуле ацетилен  $z_{C_2H_2} = 2$  атома углерода, а в одной молекуле винилацети-





**Рис. 6.** Сравнение рассчитанных зависимостей высоты массива УНТ от температуры синтеза: 1 – расчет согласно предложенной модели по формулам (1)–(8), (10)–(12), (17)–(22); 2 – расчет согласно предложенной модели, когда предэкспоненциальные множители кинетических коэффициентов постоянны (значения зафиксированы при температуре 750°C); 3 – расчет согласно модели [5]; точки – экспериментальные данные.

лена –  $z_{C_4H_4} = 4$  атома. Тогда концентрация ацетилена в реакторе вблизи катализатора будет

$$n_{C_2H_2} = \frac{(2n_0 C_2H_2)\eta_{C_2H_2}}{z_{C_2H_2}}, \quad (21)$$

а концентрация винилацетилена –

$$n_{C_4H_4} = \frac{(2n_0 C_2H_2)\eta_{C_4H_4}}{z_{C_4H_4}}. \quad (22)$$

Формулы (20)–(22) позволяют рассчитать концентрации  $n_{C_2H_2}$  и  $n_{C_4H_4}$  в зависимости от значений параметров  $p_{total}$ ,  $J_{C_2H_2}$ ,  $J_{Ar}$ ,  $J_{NH_3}$ , которые задаются в процессе синтеза УНТ.

Формирование наночастиц катализатора на поверхности буферного слоя зависит от температуры. Поэтому в расчетах учитывалась экспериментальная зависимость диаметра каталитической наночастицы от температуры синтеза. Многочисленные результаты показывают, что средний диаметр нанотрубки примерно равен диаметру наночастицы катализатора [31–34]. В связи с этим при расчетах диаметр нанотрубки принимался равным диаметру каталитической наночастицы. Экспериментальная зависимость этого диаметра приведена на

рис. 4. Она аппроксимировалась аналитической функцией  $d(T)$ , которая учитывает поступление углерода в катализатор и его диффузию к месту образования нанотрубки, а затем применялась для вычисления радиуса нанотрубки.

На рис. 6 проведено сопоставление экспериментальной зависимости высоты массива УНТ от температуры синтеза в интервале температур 550–950°C и результатов расчетов. Кривая 1 – расчет согласно предлагаемой модели по формулам (1)–(8), (10)–(12), (17)–(22) в случае, когда предэкспоненциальные множители кинетических коэффициентов зависят от температуры. Для сравнения на рис. 6 приводится график, когда предэкспоненциальные множители кинетических коэффициентов постоянны (значения зафиксированы при температуре 750°C), – кривая 2. Видно небольшое различие в области низких температур, а в при высоких температурах кривые 1 и 2 практически совпадают. На рис. 6 также показаны расчеты высоты УНТ согласно модели Пурецкого [5] – кривая 3. Видно, что модель Пурецкого недостаточно точно описывает экспериментальные точки. По сравнению с кривыми 1 и 2 кривая 3 имеет бóльшую ширину на половине высоты.

Сопоставление расчетов с экспериментом позволяет сделать вывод, что температурные зависимости всех физических величин, входящих в уравнения модели, играют существенную роль для описания кинетики роста нанотрубок.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана физико-математическая модель роста УНТ. В отличие от моделей предыдущих авторов она включает взаимодействие вещества буферного слоя с углеродом в наночастицах катализатора, которое приводит к увеличению скорости образования барьерного слоя на поверхности катализатора и остановке роста массива нанотрубок. Кроме того, учтен ряд важных факторов, которые оказывают доминирующее влияние на рост нанотрубок. Это касается значений кинетических коэффициентов. Например, в работе [5], в которой разработана достаточно адекватная модель роста нанотрубок, большинство кинетических коэффициентов подбирались таким образом, чтобы расчеты наилучшим образом соответствовали экспериментальным результатам. Однако количество коэффициентов большое. Практика моделирования показывает, что этого согласия можно добиться различным сочетанием значений коэффициентов. Кроме того, механизмы протекания процессов, влияние различных факторов в реакционной камере остаются недостаточно ясными. Поэтому в данной работе последовательно применялся подход расчета кинетических коэффициентов исходя из модели протекающего процесса. При дальнейших расчетах коэффициенты не подгонялись. Та-

кой подход не только позволил вскрыть механизмы отдельных процессов, но и дал возможность выяснить температурные зависимости кинетических коэффициентов. В конечном итоге именно эти зависимости позволили достичь наилучшего согласия расчетов и экспериментов, что доказывают результаты, приведенные на рис. 6.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России, проект № 0004-2019-0001, с использованием УНУ КУТГИ ИНМЭ РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bulyarskiy S., Saurov A.* Doping of Carbon Nanotubes. Cham: Springer International Publishing, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-55883-7>
2. *Булярский С.В., Зенова Е.В., Лакалин А.В., Молоденский М.С., Павлов А.А., Тагаченков А.М., Терентьев А.В.* Влияние буферного слоя на формирование катализатора на основе тонкой пленки никеля для синтеза углеродных нанотрубок // ЖТФ. 2018. Т. 88. № 12. С. 1873–1879. <https://doi.org/10.21883/JTF.2018.12.46791.50-18>
3. *Hu M.H., Murakami Y., Ogura M., Maruyama S., Okubo T.* Morphology and Chemical State of Co-Mo Catalysts for Growth of Single-walled Carbon Nanotubes Vertically Aligned on Quartz Substrates // J. Catal. 2004. V. 225. № 1. P. 230–239. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.04.013>
4. *Громов Д.Г., Булярский С.В., Дубков С.В., Павлов А.А., Скорик С.Н., Трифонов А.Ю., Шулятьев А.С., Шамаман Ю.П., Кицюк Е.П., Дудин А.А., Сиротина А.П., Гаврилов С.А.* Встраиваемый в технологию процесс CVD-роста УНТ с использованием каталитических тонких пленок  $\text{Sn-Me-N-O}$  // Микроэлектроника. 2017. Т. 46. № 2. С. 83–90. <https://doi.org/10.7868/S054412691702003X>
5. *Puretzky A.A., Geohagan D.B., Jesse S., Ivanov I.N., Eres G.* In Situ Measurements and Modeling of Carbon Nanotube Array Growth Kinetics During Chemical Vapor Deposition // Appl. Phys. A. 2005. V. 81. P. 223–240. <https://doi.org/10.1007/s00339-005-3256-7>
6. *Булярский С.В., Лакалин А.В., Павлов А.А., Дудин А.А., Кицюк Е.П., Еганова Е.М., Сиротина А.П., Шаманаев А.А.* Модель ограничения скорости роста углеродных нанотрубок на тонкопленочных катализаторах // ПЖТФ. 2017. Т. 43. № 8. С. 3–9. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2017.08.44528.16328>
7. *Dasgupta K., Joshi J.B., Banerjee S.* Fluidized Bed Synthesis of Carbon Nanotubes – A review // Chem. Eng. J. 2011. V. 171. P. 841–869. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.038>
8. *Kumar M., Ando Y.* Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: a Review on Growth Mechanism and Mass Production // J. Nanosci. Nanotechnol. 2010. V. 10. № 6. P. 3739–3758. <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2939>
9. *Tessonnier J.P., Su D.S.* Recent Progress on the Growth Mechanism of Carbon Nanotubes: A Review // Chem. Sus. Chem. 2011. V. 4. P. 824–847. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100175>
10. *Saraswat S.K., Sinha B., Pant K., Gupta R.B.* Kinetic Study and Modeling of Homogeneous Thermocatalytic Decomposition of Methane over a Ni–Cu–Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for the Production of Hydrogen and Bamboo-shaped Carbon Nanotubes // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55. P. 11672–11680. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b03145>
11. *Krasnikov D.V., Bokova-Sirosh S.N., Tsendsuren T.O., Romanenko A.I., Obraztsova E.D., Volodin V.A., Kuznetsov V.L.* Influence of the Growth Temperature on the Defective Structure of the Multi-walled Carbon Nanotubes // Phys. Status. Solidi. (B). 2018. V. 255. P. 1700255-6. <https://doi.org/10.1002/pssb.201700255>
12. *Snoeck J.-W., Froment G.F., Fowles M.* Kinetic Study of the Carbon Filament Formation by Methane Cracking on a Nickel Catalyst // J. Catal. 1997. V. 169. P. 250–262. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1635>
13. *Becker M.J., Xia W., Xie K., Dittmer A., Voelskow K., Turek Th., Muhler M.* Separating the Initial Growth Rate from the Rate of Deactivation in the Growth Kinetics of Multi-walled Carbon Nanotubes from Ethane over a Cobalt-based Bulk Catalyst in a Fixed-bed Reactor // Carbon. 2013. V. 58. P. 107–115. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.02.038>
14. *Gommes C., Blacher S., Bossuot Ch., Marchot P., Nagy J.B., Pirard J.-P.* Influence of the Operating Conditions on the Production Rate of Multi-walled Carbon Nanotubes in a CVD Reactor // Carbon. 2004. V. 42. P. 1473–1482. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.063>
15. *Shukrullah S., Mohamed N.M., Shaharun M.S., Naz M.Y.* Parametric Study on Vapor-Solid-Solid Growth Mechanism of Multi-walled Carbon Nanotubes // Mater. Chem. Phys. 2016. V. 176. P. 32–43. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.03.013>
16. *Douven S., Pirard S.L., Heyen G., Toye D., Pirard J.-P.* Kinetic Study of Double-Walled Carbon Nanotube Synthesis by Catalytic Chemical Vapor Deposition over an Fe–Mo/MgO Catalyst Using Methane as the Carbon Source // Chem. Eng. J. 2011. V. 175. P. 396–407. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.066>
17. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 3. Кн. I / Под общ. ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 2001. 872 с.
18. *Khan R.U., Bajohr S., Graf F., Reimert R.* Modeling of Acetylene Pyrolysis under Steel Vacuum Carburizing Conditions in a Tubular Flow Reactor // Molecules. 2007. V. 12. № 3. P. 290–296. <https://doi.org/10.3390/12030290>
19. *Song Y., Laursen S.* Control of Surface Reactivity towards Unsaturated CAC Bonds and H over Ni-based Intermetallic Compounds in Semi-hydrogenation of Acetylene // J. Catal. 2019. V. 372. P. 151–162. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.02.018>
20. *Fahmi A., Santen R.A.* Density Functional Study of Acetylene and Ethylene Adsorption on Ni (111) // Surf.

- Sci. 1997. V. 371. P. 53–62.  
[https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(96\)00974-0](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(96)00974-0)
21. Жуховицкий А.А., Шварман Л.Ф. Физическая химия. М.: Металлургия, 1968. 550 с.
  22. Булярский С.В. Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение. Ульяновск: Стрежень, 2011. 478 с.
  23. Волков А.И., Жареный И.М. Большой химический справочник. М.: Современная школа, 2005. 608 с.
  24. Samsonov V.M., Malkov O.A. Thermodynamic Model of Crystallization and Melting of Small Particles // *Centr. Eur. J. Phys.* 2004. V. 2. № 1. P. 90–103.  
<https://doi.org/10.2478/BF02476274>
  25. Свелин Р.А. Термодинамика твердого состояния. М.: Металлургия, 1968. 316 с.
  26. Булярский С.В., Светухин В.В. Физические основы управления дефектообразованием в полупроводниках. Ульяновск: УлГУ, 2002. 386 с.
  27. Булярский С.В., Кицюк Е.П., Лакалин А.В., Павлов А.А., Рязанов Р.М. Растворимость углерода в никелевом катализаторе при росте углеродных нанотрубок // *Микроэлектроника*. 2020. Т. 49. № 1. С. 27–32.  
<https://doi.org/10.31857/S0544126920010056>
  28. Смитлз К.Д. Металлы. Справочник. М.: Металлургия, 1980. 447 с.
  29. Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах. М.: Мир, 1966. 292 с.
  30. Siegel D.J., Hamilton J.C. Computational Study of Carbon Segregation and Diffusion within a Nickel Grain Boundary // *Acta Mater.* 2005. V. 53. P. 87–96.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.09.006>
  31. Самсонов В.М., Хашин В.А. Термодинамические подходы к проблеме фазового состояния наночастиц // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2007. Т. 9. № 4. С. 387–391.  
[http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_09\\_4\\_2007\\_010.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_09_4_2007_010.pdf)
  32. Seah C.-M., Chai S.-P., Ichikawa S., Mohamed A.R. Growth of Uniform Thin-walled Carbon Nanotubes with Spin-Coated Fe Catalyst and the Correlation between the Pre-Growth Catalyst Size and the Nanotube Diameter // *J. Nanopart. Res.* 2013. V. 15. № 1. P. 1371–10.  
<https://doi.org/10.1007/s11051-012-1371-x>
  33. Steplewska A., Borowiak-Palen E. Study on the Effect of the Metal-support (Fe-MgO and Pt-MgO) Interaction in Alcohol-CVD Synthesis of Carbon Nanotubes // *J. Nanopart. Res.* 2011. V. 13. № 5. P. 1987–1994.  
<https://doi.org/10.1007/s11051-010-9952-z>
  34. Boskovic G., Ratkovic S., Kiss E., Geszti O. Carbon Nanotubes Purification Constrains Due to Large Fe-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Particles Encapsulation // *Bull. Mater. Sci.* 2013. V. 36. № 1. P. 1–7.  
<https://www.ias.ac.in/article/fulltext/boms/036/01/0001-0007>