

УДК 539.219.3;620.3

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ НА ДИФФУЗИЮ УГЛЕРОДА В НАНОЧАСТИЦУ КАТАЛИЗАТОРА

© 2021 г. С. В. Булярский^{а, *}, Е. П. Кицюк^{б, **}, А. В. Лакалин^а,
А. А. Павлов^а, Р. М. Рязанов^б

^аИнститут нанотехнологий микроэлектроники РАН, Москва, 119991 Россия

^бНаучно-производственный комплекс “Технологический центр”, Москва, 124498 Россия

*e-mail: bulyar2954@mail.ru

**e-mail: kitsyuk.e@gmail.com

Поступила в редакцию 11.04.2020 г.

После доработки 25.06.2020 г.

Принята к публикации 30.06.2020 г.

В работе изучается синтез углеродных нанотрубок методом химического парофазного осаждения с использованием тонкопленочного катализатора на основе никеля. Проведено сопоставление распределений всех наночастиц катализатора по размерам с распределением частиц, из которых наблюдался рост углеродных нанотрубок. Установлено, что в данном режиме нанотрубки растут преимущественно из частиц размерами от 7 до 19 нм, из частиц других размеров нанотрубки практически не растут. Разработана термодинамическая модель растворимости углерода в наночастице никеля. Показано, что для каждого набора параметров процесса синтеза существует критический минимальный размер наночастицы катализатора, в которой углерод может раствориться.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, тонкопленочные катализаторы, энергия поверхности, растворимость углерода в наночастицах катализатора.

DOI: 10.31857/S1028096021020035

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки (УНТ) занимают важное место в нанoeлектронике [1]. Они обладают многими уникальными свойствами, среди которых поглощение и испускание электромагнитного излучения. Это открывает перспективу создания приемно-передающих устройств на основе УНТ в широком диапазоне длин волн: от радиочастотного до оптического [2, 3]. Явление автоэлектронной эмиссии из УНТ [4] используется для создания холодных катодов, СВЧ-переключателей и катодов рентгеновских трубок. Для реализации указанных выше устройств необходимо выращивать вертикальные массивы углеродных нанотрубок длиной 1–4 мкм и диаметром не больше 30–40 нм. Причем, чем меньше диаметр нанотрубки, тем больше ее аспектное отношение и больше усиление электрического поля у конца нанотрубки, что ведет к увеличению плотности эмиссионных токов.

В настоящее время рост углеродных нанотрубок осуществляется методами химического парофазного осаждения (CVD) [1], в том числе в плазменном разряде (PECVD). В качестве катализатора для синтеза УНТ используют Fe, Co и Ni [5]. Механизмы роста достаточно хорошо изучены [6],

в том числе с применением статистических методов [7]. Размер частиц катализатора четко коррелирует с диаметром, а, следовательно, и числом стенок УНТ. Для синтеза нанотрубок малого диаметра на планарной подложке необходимо формирование массива наночастиц катализатора требуемой морфологии. На синтез УНТ оказывают влияние различные технологические факторы формирования катализатора [1, 5]: толщина пленок катализатора [8], температура формирования наночастиц катализатора [9]. Отжиг в окислительной и восстановительной атмосфере перед ростом углеродных нанотрубок также сказывается на процессе их синтеза [1, 5]. Многочисленные исследования позволили сформировать последовательность технологических операций при росте УНТ методами CVD на тонкопленочных катализаторах: нанесение на подложку тонких пленок буферного и каталитического слоя, окисление их в кислородной среде, восстановление в среде водорода и/или аммиака.

Важной задачей является снижение температуры выращивания УНТ с целью приближения условия роста УНТ к условиям протекания технологических процессов при планарной технологии. Снижения этой температуры можно доби-

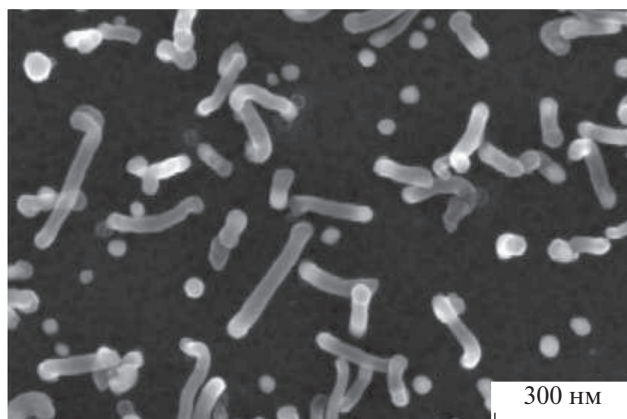


Рис. 1. Рост нанотрубок из наночастиц никелевого катализатора различного диаметра.

ваться путем применения катализаторов, имеющих малое поверхностное натяжения, например, добавлением Ni [10], 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 [10, 11]. Ведутся работы по нанесению монометаллических пленок катализаторов на SiO₂ [12], который также уменьшает поверхностную энергию [13].

Одним из направлений снижения температуры и улучшения условий роста является исследование влияния на поверхность катализатора окисляющей атмосферы [13]. Присутствие аммиака в составе газа носителя увеличивает размер частиц и ускоряет рост УНТ. Такое же влияние оказывает создание на поверхности медного катализатора (закуси меди) [14]. Имеется патент [15], в котором предлагается ускорять рост УНТ путем отжига образцов в кислородной среде в диапазоне температур от 200 до 400°C до проведения синтеза нанотрубок. Таким образом, подготовка поверхности катализатора перед ростом углеродных нанотрубок является важным технологическим этапом.

В то же время, растворимость углерода в наночастице катализатора исследована пока недостаточно. Оказывается, что нанотрубки растут не из каждой наночастицы катализатора. Чаще всего рост происходит из наночастиц среднего для данного распределения размера. При этом понятие “средний размер” зависит от условий формирования наночастиц катализатора, в том числе толщины слоя катализатора, который наносится на буферный слой, самого буферного слоя, температур отжига как в окислительной, так и восстановительной атмосферах. При толщине пленки катализатора порядка 2 нм и температуре восста-

новления 500°C, средний размер определяют наночастицы с диаметром 4–18 нм практически для любого времени отжига. При этом из частиц размером менее, чем 7 нм, нанотрубки не растут, а при диаметре большем, чем 20 нм, растут с много меньшей вероятностью.

Целью настоящей работы является разработка и проверка термодинамической модели растворимости углерода в наночастицах катализатора, которая бы учитывала влияние энергии поверхности частицы определенного размера и температуру синтеза углеродных нанотрубок на растворение атомов примеси.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез углеродных нанотрубок проводился на установке “Nanofab 800 Agile”, разработанной на основе серии “Plasma Lab System 100” фирмы “Oxford Instruments”. В качестве подложки использовался окисленный монокристаллический кремний. На эту подложку методом электронно-лучевого напыления были нанесены пленки титана и никеля толщиной 10 и 2 нм соответственно. Синтез углеродных нанотрубок проводился в три стадии: окисление при температуре 280°C в течение 10 мин, восстановление в потоке аммиака при температуре 500°C в течение 1 мин и рост при этой же температуре в потоке аргона, ацетилена и аммиака в течении 30 с. Результаты синтеза анализировались с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) FEI Helios NanoLab 650i. Прибор способен получать изображения с разрешением не хуже 0.7 нм при ускоряющем напряжении не более 1 кВ. На рис. 1 показано РЭМ-изображение приповерхностной области образца после синтеза. Как следует из рис. 1, рост нанотрубок происходит преимущественно из наночастиц среднего размера среди данного распределения. Для того, чтобы убедиться в существовании этой закономерности, были построены диаграмма распределения наночастиц по размеру, а также диаграмма распределения растущих из них нанотрубок по диаметру, которые представлены на рис. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как будет показано ниже, учитывать поверхность кристаллов больших размеров нет необходимости, так как вклад поверхности в этом случае невелик. Однако поверхностные эффекты становятся заметными для наноразмерных кристаллов, в том числе для наночастиц катализаторов.

Для решения задачи воспользуемся методом минимизации свободной энергии Гиббса, разработанным в [16, 17]. Рассмотрим систему из наноразмерной частицы катализатора, находящегося в равновесии с углеродом, который высвободился

из углеводородов в результате каталитических процессов на поверхности катализатора. Объем системы ограничен объемом, в котором происходит выращивание углеродных нанотрубок. В такой системе нет обмена частиц с внешней средой, но есть обмен энергией, поэтому к ней можно применить метод поиска минимума свободной энергии.

Будем считать, что в первом приближении в этой системе есть только два сорта атомов (C и Ni), и рассчитаем растворимость углерода в катализаторе. При этом используются следующие обозначения: N^{Ni} – число мест, на которых могут размещаться атомы, из которых состоит наночастица катализатора, N_C^{Ni} – число атомов углерода, которые растворены в катализаторе, N_{Ni}^{Ni} – число атомов никеля в наночастице катализатора, N_{Ni}^g , N_C^g – число атомов сорта Ni и C, которые находятся во внешней фазе.

Свободная энергия такой системы запишется в виде [1, 17]:

$$G = G^g(N_{Ni}^g, N_C^g) + g_C^{Ni} N_C^{Ni} + (g_{Ni}^{Ni} N_{Ni}^{Ni} - G^S(N_{Ni}^{Ni})) - kT \ln \frac{N^{Ni}!}{N_C^{Ni}! N_{Ni}^{Ni}!} \quad (1)$$

Здесь $G^g(N_{Ni}^g, N_C^g)$ – свободная энергия внешней фазы, g_C^{Ni} – свободная энергия растворимости атомов углерода в наночастице катализатора, g_{Ni}^{Ni} – свободная энергия, выделяющаяся при переходе атомов Ni из внешней фазы в катализатор, G^S – свободная энергия поверхности катализатора, величина которой зависит от размеров наночастицы катализатора, а, следовательно, от N_{Ni}^{Ni} , k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Последнее слагаемое в (1) является конфигурационной энтропией кристалла.

При минимизации свободной энергии необходимо учитывать законы сохранения (уравнения связи) для количества частиц никеля N_{Ni} и углерода N_C , а также общего числа атомов в наночастице катализатора N^{Ni} :

$$\begin{aligned} \varphi_C &\equiv N_C - N_C^{Ni} - N_C^g = 0, \\ \varphi_{Ni} &\equiv N_{Ni} - N_{Ni}^{Ni} - N_{Ni}^g = 0, \\ \varphi^{Ni} &\equiv N^{Ni} - N_C^{Ni} - N_{Ni}^{Ni} = 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Минимум свободной энергии (1) с дополнительными условиями (2) можно найти методом Лагранжа. Термодинамическое равновесие кристалла соответствует минимуму функционала:

$$\Psi = G + \lambda_C \varphi_C + \lambda_{Ni} \varphi_{Ni} + \lambda^{Ni} \varphi^{Ni}. \quad (3)$$

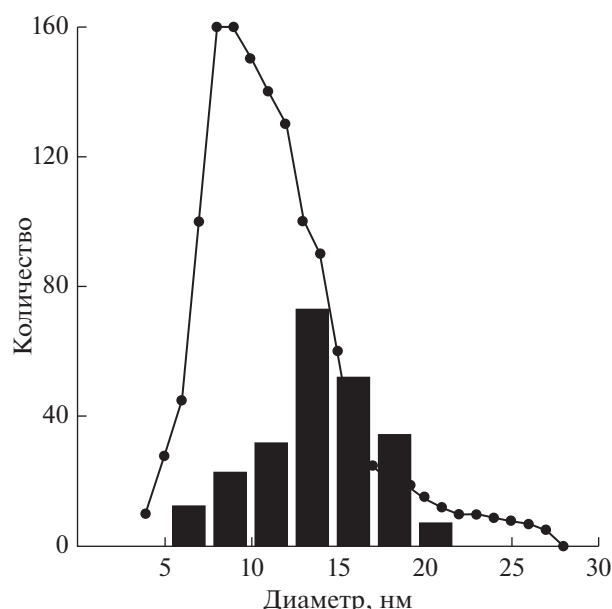


Рис. 2. Распределение наночастиц и УНТ по диаметрам. Точечный график – распределение размеров наночастиц никеля после окислительного ($T = 280^\circ\text{C}$, 10 мин) и восстановительного ($T = 500^\circ\text{C}$, 1 мин) отжига; гистограмма – распределение диаметров углеродных нанотрубок, которые выросли из данных наночастиц.

Здесь $\lambda_C, \lambda_{Ni}, \lambda^{Ni}$ – неопределенные множители Лагранжа. Минимизация данного функционала позволяет получить следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} \mu_C - \lambda_C = 0, \\ \mu_{Ni} - \lambda_{Ni} = 0, \\ g_C^{Ni} + kT \ln N_C^{Ni} - \lambda_C - \lambda^{Ni} = 0, \\ g_{Ni}^{Ni} + kT \ln N_{Ni}^{Ni} - \lambda_{Ni} - \lambda^{Ni} - \frac{\partial G^S}{\partial N_B^B} = 0, \end{cases} \quad (4)$$

здесь использовано стандартное определение химического потенциала:

$$\mu_C = \frac{\partial G^g}{\partial N_C^g}, \quad \mu_{Ni} = \frac{\partial G^g}{\partial N_{Ni}^g}. \quad (5)$$

Решая систему уравнений (4) с учетом определений химических потенциалов (5), получаем растворимость углерода в наночастице никеля:

$$N_C^{Ni} = N_{Ni}^{Ni} \exp \left\{ - \frac{(g_C^{Ni} + \mu_{Ni} - \mu_C)}{kT} \right\} \times \exp \left\{ - \left(\frac{\partial G^S(N_{Ni}^{Ni})}{\partial N_{Ni}^{Ni}} \right) \frac{1}{kT} \right\}, \quad (6)$$

где $g_C^{Ni} + \mu_{Ni} - \mu_C$ – изменение свободной энергии атома углерода при его растворении в наночасти-

це катализатора. Предэкспоненциальный член, умноженный на первую экспоненту, дает растворимость углерода в массивном кристалле никеля (N_{C0}^{Ni}). Вторая экспонента формулы (6) учитывает влияние поверхностной энергии наночастицы. Можно записать:

$$N_C^{Ni} = N_{C0}^{Ni} \exp \left\{ - \left(\frac{\partial G^S(N_{Ni}^{Ni})}{\partial N_{Ni}^{Ni}} \right) \frac{1}{kT} \right\}. \quad (7)$$

Таким образом, на количество растворенного в наночастице никеля углерода оказывает влияние поверхностная энергия. Ниже будет показано, что это влияние тем сильнее, чем меньше размеры кристалла.

Поверхностную энергию сферического кристалла можно представить в виде:

$$G^S = N_{Ni}^S \Delta H_{Ni}^S, \quad (8)$$

где N_{Ni}^S – количество атомов никеля на поверхности наночастицы, ΔH_{Ni}^S – изменение энергии атома никеля при его переходе на поверхность.

Из простых геометрических соображений, считая, что наночастица катализатора сферическая, можно получить следующее выражение:

$$S = 4\pi R^2 = a^2 (4\pi)^{1/3} (3N_{Ni}^{Ni})^{2/3}, \quad (9)$$

где S – площадь поверхности кристалла; a – среднее расстояние между атомами никеля в наночастице катализатора; $R = a \left(\frac{3N_{Ni}^{Ni}}{4\pi} \right)^{1/3}$ – радиус наночастицы катализатора.

Используя формулы (8) и (9), получаем выражение для поверхностной энергии:

$$G^S = \sigma S = a^2 \sigma (3N_{Ni}^{Ni})^{2/3} (4\pi)^{1/3}, \quad (10)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения наночастицы катализатора.

Из (10) с учетом выражения для радиуса наночастицы, получаем:

$$\frac{\partial G^S}{\partial N_{Ni}^{Ni}} = \frac{2a^3 \sigma}{R}. \quad (11)$$

Тогда с учетом (11), выражение (7) для количества растворенных в наночастице катализатора атомов углерода принимает вид:

$$N_C^{Ni} = N_{C0}^{Ni} \exp \left\{ - \frac{2a^3 \sigma}{R} \frac{1}{kT} \right\}. \quad (12)$$

При увеличении радиуса кристалла R показатель степени экспоненты стремится к нулю, а растворимость углерода принимает равновесные значения для массивных кристаллов. Поэтому эффекты, связанные с поверхностью, исчезают.

Чем меньше радиус наночастицы катализатора, тем меньше атомов углерода в ней растворяется. Критический радиус наночастицы катализатора, при котором растворится один атом углерода, равен:

$$R_{\min} = \frac{2a^3 \sigma}{kT \ln(N_{C0}^{Ni})}. \quad (13)$$

Наночастицы катализатора меньшего размера в данных условиях растворить углерод не могут, поэтому из таких частиц нанотрубки не растут. Коэффициент поверхностного натяжения расплавленного никеля равен 2.3×10^{-3} Дж/м² при температуре 1450°C. При таком коэффициенте поверхностного натяжения радиус минимальной наночастицы составляет порядка 10 нм. При более низких температурах коэффициент поверхностного натяжения растет и критический радиус наночастицы еще больше. Как следует из литературных данных [1], рост более тонких трубок наблюдается при повышении температуры синтеза.

Однако поверхностное натяжение существенно меньше в оксидах. Поэтому на синтез нанотрубок может оказывать влияние наличие атомов кислорода на поверхности катализатора или использование буферного слоя на основе оксида. С другой стороны, если наночастица состоит только из оксида никеля NiO, то рост нанотрубок невозможен. Во-первых, температура плавления оксида никеля составляет 1955°C, поэтому его наночастица при температурах синтеза находится в твердом состоянии (без жидкого слоя на поверхности), а поверхностная энергия твердой фазы в несколько раз превышает поверхностную энергию расплава, поэтому углерод в малых наночастицах оксида не растворяется. Во-вторых, коэффициент диффузии углерода в твердом теле на несколько порядков меньше, чем в расплаве, что затрудняет поступление углерода к месту роста нанотрубки и замедляет ее рост. Таким образом, использование предваряющих синтез технологических приемов, а именно режимов окисления и восстановления катализатора, является важным этапом при синтезе нанотрубок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как следует из полученных экспериментальных результатов, рост углеродных нанотрубок в выбранных условиях с большей вероятностью проходит из наночастиц катализатора среднего для данного распределения размера (7–19 нм). Мы считаем, что это связано с влиянием поверхностного натяжения на растворимость углерода в наночастице. При температуре 500°C приведенные выше размеры никелевых наночастиц являются оптимальными для роста углеродных нанотрубок, что доказывается совпадением распре-

ления размеров наночастиц с диаметром УНТ, синтезируемых на данном катализаторе.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проекты № 0004-2015-0001 и № 16.9007.2017/8.9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Булярский С.В. Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение. Ульяновск: Стрелень, 2011. 432 с.
2. Rutherglen C., Burke P. // *Nano Lett.* 2007. V. 7. № 11. P. 3296. <https://doi.org/10.1021/nl0714839>
3. Jensen K., Weldon J., Garcia H., Zettl A. // *Nano Lett.* 2007. V. 7. № 11. P. 3508. <https://doi.org/10.1021/nl0721113>
4. Chernozatonskii L.A., Gulyaev Y.V., Kosakovskaja Z.J. et al. // *Chem. Phys. Lett.* 1995. V. 233. P. 63. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(94\)01418-U](https://doi.org/10.1016/0009-2614(94)01418-U)
5. Булярский С.В., Басаев А.С. // *ЖЭТФ.* 2009. Т. 134. № 4. С. 788.
6. Krasnikov D.V., Kuznetsov V.L., Romanenko A.I., Shmakov A.N. // *Carbon.* 2018. V. 139. P. 105. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.06.033>
7. Mengqi Fan, Su Wu, Chi Xu. // *Appl. Phys. A.* 2018. V. 124. P. 790. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-1916-7>
8. Lee M.W., Haniff M.A., Sh.M., Teh A.Sh., Bien D.C.S., Chen S.K. // *J. Experimental Nanoscience.* 2015. V. 10. № 16. P. 1232. <https://doi.org/10.1080/17458080.2014.994679>
9. Zhang K., Lin X., Xu W., Miao Y., Hu K., Zhang Y. // *Optoelectronics Letters.* 2011. V. 7. № 2. P. 85. <https://doi.org/10.1007/s11801-011-0169-x>
10. Zhang H., Cao G., Wang Z., Yang Y., Gu Z. // *Carbon.* 2008. V. 46. P. 822. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.02.015>
11. Lucia K.N., Norberto S.G., Antoninho V. et al. // *J. Mater Sci.* 2007. V. 42. P. 914. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0009-8>
12. Terrado E., Tacchini I., Benito A.M. // *Carbon.* 2009. V. 47. P. 1989. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.03.045>
13. Булярский С.В. // *ЖТФ.* 2011. Т. 81. С. 64.
14. Vanhaecke E., Huang F., Yu Y., Rønning M., Holmen A., Chen D. // *Top. Catal.* 2011. V. 54. P. 986. <https://doi.org/10.1007/s11244-011-9720-z>
15. Liu L., Fan S.-S. US Pat. 2004/0109815A1, 2004.
16. Bulyarskiy S.V., Oleynikov V.P. // *Phys. Stat. Sol.* 1987. V. 141. P. K7. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221410137>
17. Булярский С.В., Фистуль В.И. Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках. М.: Наука, 1997. 352 с.

The Effect of Surface Tension on the Carbon Diffusion into a Catalyst Nanoparticle

S. V. Bulyarskiy^{1,*}, E. P. Kitsyuk^{2,**}, A. V. Lakalin¹, A. A. Pavlov¹, R. M. Ryazanov²

¹*Institute of Nanotechnology of Microelectronics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

²*Scientific-Manufacturing Complex "Technological Centre", Moscow, 124498 Russia*

*e-mail: bulyar2954@mail.ru

**e-mail: kitsyuk.e@gmail.com

The authors of the work study the synthesis of carbon nanotubes by CVD using a thin-film nickel-based catalyst. An analysis of the size distributions of catalyst nanoparticles was carried out and compared with the distribution of particles from which the growth of carbon nanotubes was observed. The experiment showed that carbon nanotubes grow mainly from particles with sizes from 7 to 19 nm, Nanotubes do not grow from particles of other sizes. A thermodynamic model of the solubility of carbon in a nickel nanoparticle has been developed. This theoretical model is based on minimizing the Gibbs free energy of a system of nanoparticles that appear after the catalyst film melts. A critical minimum size of a catalyst nanoparticle exists for each set of parameters of the synthesis process, such that, under these conditions, it is able to dissolve a carbon atom.

Keywords: carbon nanotubes, synthesis, carbon solubility in the catalyst, surface tension.