

Раздел II. Наноматериалы

УДК 001.89: 539.2 (621.382.132)

О.А. Агеев, Д.В. Золотарев, В.С. Климин, Д.И. Чердниченко

ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РОСТА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ ПЛАЗМЕННО-ХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Произведен расчет критического давления ацетилена, также определена критическая скорость его диссоциации. Рассчитанные параметры необходимы для устойчивого формирования углеродных нанотрубок на никелевых каталитических центрах методом химического осаждения из газовой фазы в индуцированной плазме. Определены закономерности и природа стабилизации роста нанотрубки при подаче в реактор аммиака в смеси с ацетиленом. Показано, что аммиак, связывая кислород, устраняет образование соединений COx, сохраняя критическую концентрацию углерода на каталитическом центре. Установлено, что в течение всего технологического цикла происходит трехкратное обновление газовой атмосферы. Выполнено экспериментальное подтверждение теоретических результатов.

Углеродные нанотрубки; каталитические центры; плазменное химическое осаждение из газовой фазы; термодинамический анализ.

O.A. Ageev, D.V. Zolotarev, V.S. Klimin, D.I. Cherednichenko

STUDYING OF LAWS OF CARBON NANOTUBES GROWTH DURING PLAZMENNO-CHEMICAL SEDIMENTATION FROM THE GAS PHASE

The calculation of the critical pressure of acetylene, as determined by the critical speed of its dissociation. The calculated parameters are necessary for a sustainable form of carbon nanotubes on nickel catalytic centers by plasma enhance chemical vapor deposition. The regularities, and the nature of stabilization of nanotube growth in supply to the reactor in a mixture of ammonia with acetylene. Shown that ammonia, binding oxygen, eliminates the formation of compounds COx, preserving the critical concentration of carbon on the catalytic center. Established that during the entire production cycle is three-fold upgrade of the gas atmosphere. The experimental confirmation of theoretical results.

Carbon nanotubes; catalytic centers; plasma enhance chemical vapor deposition; thermodynamical analysis.

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой протяженные цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной в несколько микрон, которые состоят из одного или нескольких гексагональных графитовых слоев, свернутых в цилиндр. Высокое аспектное отношение, а также уникальные электрические свойства делают УНТ перспективными для широкого использования в вакуумной микро- и нанoeлектронике.

Катоды на базе нанотрубок могут использоваться в дисплеях на основе эффекта полевой автоэмиссии, ионизационных датчиках газа, люминесцентных элементах, рентгеновских трубках с катодом из массива углеродных нанотрубок [1]. Однако на данный момент проблемой является отсутствие контролируемой методики выращивания упорядоченных массивов УНТ в заданном месте подложки.

В настоящее время одним из наиболее перспективных методов получения массивов вертикально-ориентированных УНТ является метод плазменного химического осаждения из газовой фазы [2]. Достоинства данного метода: возможность контроля параметров УНТ, возможность получения массивов вертикально-ориентированных УНТ, проведение процесса в вакууме и низкие рабочие температуры. Особенностью данного метода является выращивание УНТ на каталитических центрах, заранее нанесенных на специально подготовленных подложках [3].

Механизм выращивания УНТ на каталитических центрах из железа достаточно детально описывается в работе [4], где указывалось, что на разных гранях кристалла железа диссоциация ацетилена протекает с различной скоростью. Поскольку реакция диссоциации сильно экзотермична, между гранями устанавливается перепад температуры, который вызывает диффузионный перенос через объем кристалла, освободившегося при диссоциации углерода. Поверхность грани, на которую ориентирован поток углерода, дает начало росту УНТ.

Экспериментально установлено [5], что процесс формирования УНТ на каталитических центрах из железа отличается от роста УНТ на никелевых каталитических центрах. Рост УНТ на никелевых каталитических центрах наблюдается только при условии, когда ацетилен в реактор подается в смеси с добавкой аммиака. Целью данной работы является определение и экспериментальное подтверждение закономерностей формирования УНТ на никелевых каталитических центрах и выявления природы влияния аммиака на процессы роста.

1. Теоретический анализ процессов. Критическое давление ацетилена в реакторе. Используя усредненные размеры, определим объем нанотрубки [4]:

$$V = \frac{\pi \cdot l}{4} (d_2^2 - d_1^2), \quad (1)$$

где l – длина нанотрубки, d_1 , d_2 – внутренний и внешний диаметры нанотрубки. Внешний диаметр нанотрубки принимается равным размеру каталитического центра d_k . Для расчета количества атомов, из которых можно составить УНТ данного объема, определим молярный объем нанотрубки

$$V_M = (V/V_C) \quad (2)$$

и её массу

$$M_N = V_M \cdot M_C. \quad (3)$$

Число атомов, из которых состоит УНТ, найдем по формуле

$$N_H = \frac{M_N}{M_C} \cdot N_A, \quad (4)$$

где V_C – молярный объем углерода и M_C молярная масса углерода; N_A – число Авогадро.

Определим молярную концентрацию углерода, который, освобождаясь при диссоциации ацетилена, растворяется на поверхности катализатора:

$$\Delta C = 10^{-6} \frac{n_C}{V_{Ni}} \cdot \frac{M_{Ni}}{M_C}, \quad (5)$$

где V_{Ni} – молярный объем никеля; M_{Ni} – молярная масса никеля; n_C – предельная концентрация углерода, который, не вступая в химическое взаимодействие, растворяется в никеле при температуре роста УНТ 1023 К [6]. Зная концентрацию

углерода, растворенную на поверхности диссоциации, молярный поток углерода к основанию растущей нанотрубки можно оценить по формуле [4]

$$F \cong D \cdot \frac{\Delta C}{L_D}, \quad (6)$$

где D – коэффициент диффузии углерода в никеле и $L_D \cong d/2$ – диффузионная длина.

Используя (2) и (6), время формирования нанотрубки можно оценить как

$$\tau = V_M / F \cdot A, \quad (7)$$

где $A \cong \pi \cdot d^2/4$ – площадь катализатора, через который диффундирует углерод к основанию нанотрубки, полагая, что каталитический центр имеет сферическую форму [4]. Тогда скорость роста УНТ можно оценить по формуле

$$\omega = l/\tau, \quad (8)$$

где ω – количество атомов углерода, поступающих к основанию нанотрубки за единицу времени, можно оценить по следующей формуле:

$$\omega_A = D \cdot \frac{\Delta C}{L_D} \cdot N_A \cdot A, \quad (9)$$

где площадь основания нанотрубки равна площади катализатора: $A_H = A$.

Критическая скорость диссоциации ацетилена. Для устойчивого роста УНТ необходимо, чтобы с рассчитанной выше скоростью осуществлялась диссоциация молекул ацетилена на поверхности каталитического центра. Учитывая, что в результате реакции разложения ацетилена $C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2$ освобождается два атома углерода, устойчивый рост УНТ будет сохраняться, если скорость диссоциации будет уравнивать отток углерода к основанию УНТ:

$$\omega_d = \omega_A/2. \quad (10)$$

Отсюда следует, что на единице площади поверхности катализатора за единицу времени при диссоциации ацетилена появляется

$$\omega^* = \omega_d/A \quad (11)$$

атомов углерода. Согласно [4] диссоциация молекулы ацетилена осуществляется на площади четырех атомов поверхности катализатора, равной $A_* = (2 \cdot a)^2$, где a – постоянная кристаллической решётки). Тогда общее число центров диссоциации на поверхности каталитического центра будет равным

$$N^* = A/A^*. \quad (12)$$

В этом случае на поверхности каталитического центра в единицу времени будет происходить

$$v_d = \omega_d/N^* \quad (13)$$

диссоциаций и через каждый промежуток времени

$$\tau_d = 1/v_d \quad (14)$$

будут появляться два новых атома углерода.

В свою очередь, устойчивый рост УНТ будет сохраняться, если в соответствии с уравнением (10) диссоциация ацетилена и отток атомов углерода к основанию нанотрубки непрерывно компенсируется равным потоком молекул, адсорбированных поверхностью каталитического центра из газовой фазы. Поток молекул ацетилена на поверхность катализатора можно вывести из уравнения Кнудсена:

$$F_k = \frac{P}{\sqrt{2\pi \cdot m \cdot kT}}, \quad (15)$$

где m – масса молекулы C_2H_2 ; P , T – давление и температура в реакционной камере.

Из формулы (15) видно, что по мере уменьшения давления ацетилена в газовой фазе, а стало быть, и на поверхности катализатора, скорость роста УНТ будет убывать. При этом, учитывая равенство (11), можно оценить критическую величину давления ацетилена, ниже которой рост нанотрубки перестает быть устойчивым:

$$P^* = \frac{\omega}{2} \cdot \sqrt{2\pi \cdot m \cdot kT}. \quad (16)$$

Расчеты с использованием исходных данных, представленных в табл. 1, показали, что для устойчивого роста УНТ плазменно-химическим осаждением из газовой фазы критическое давление ацетилена должно быть не меньше 1,1 Па.

Таблица 1

Исходные данные, используемые в расчетах

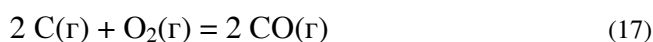
Параметр	Значение
Длина УНТ	5 мкм
Внешний диаметр УНТ	20 нм
Внутренний диаметр УНТ	10 нм
Объем углерода в молярных долях	$4,85 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$
Молярная масса углерода	12 г/моль
Молярная масса никеля	58,7 г/моль
Растворимость углерода в никеле	6,5 ppm
Объем никеля в молярных долях	$6,6 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$
Коэффициент диффузии углерода в никеле при 1023 К	$2,2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$
Температура в реакционной камере	1023 К
Постоянная решетки никеля (bcc)	$3,542 \cdot 10^{-10} \text{ м}$

Таблица 2

Результаты численных оценок

Число диссоциаций молекул ацетилена в единицу времени на единице площади КЦ	$1,777 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
Время формирования УНТ	130,982 с
Критическое давление ацетилена	1,1 Па
Масса молекулы ацетилена	$4,324 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$

2. Химическое взаимодействие компонент газовой смеси в реакторе. Ранее экспериментально установлено, что в модуле для выращивания УНТ методом ПХОГФ нанотехнологического комплекса НАНОФАБ НТК-9 рост УНТ не наблюдается, если среди компонент в рабочей смеси газов отсутствует необходимое количество аммиака [5]. Если предположить что при откачке в реакторе остается некоторое количество кислорода, то при температуре роста возможно протекание химических реакций



в результате которых концентрация свободного углерода может оказаться ниже критической. На рис. 1 представлены температурные зависимости изменения свободной энергии Гиббса, рассчитанные для обеих реакций с использованием пакета прикладных программ FactSage 6.1 [8].

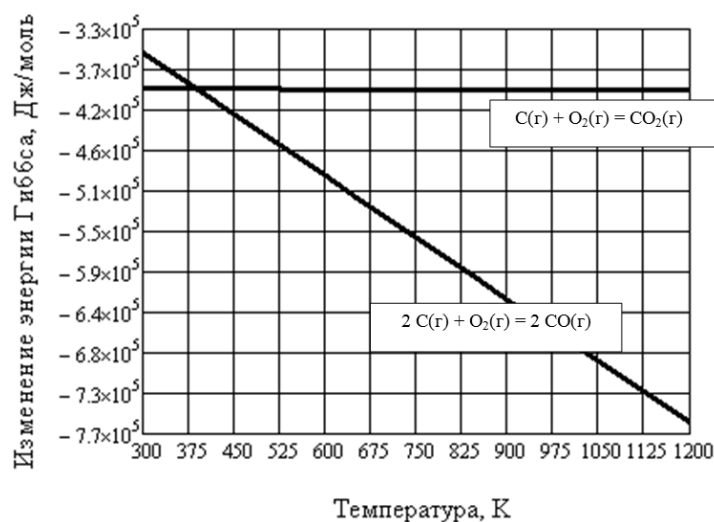
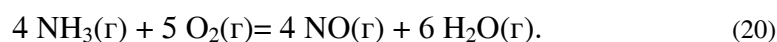
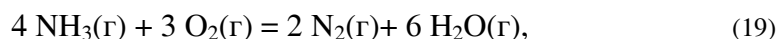


Рис. 1. Изменение свободной энергии Гиббса для реакций взаимодействия кислорода с углеродом

Из зависимостей следует, что во всем диапазоне температур обе реакции реализуются и могут существенно влиять на ход процесса роста УНТ. Наличие в реакторе аммиака может инициировать другие химические реакции:



Изменение свободной энергии Гиббса при протекании реакций (19)–(20) показано на рис. 2.

Характер изменения свободной энергии Гиббса (рис. 2) показывает, что в том же диапазоне температуры реакции (19) и (20) также реализуются. Однако в последнем случае выигрыш свободной энергии более заметный, поэтому реакции взаимодействия кислорода с аммиаком являются предпочтительными. Аммиак, диссоциируя при температуре роста, связывает кислород, после чего образовавшиеся пары воды удаляются из камеры, что создает благоприятные условия для роста УНТ.

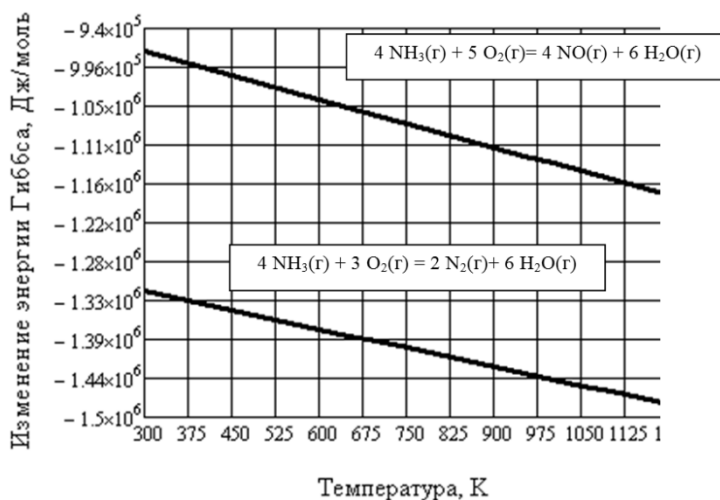


Рис. 2. Изменение свободной энергии Гиббса для реакций взаимодействия аммиака с кислородом

3. Методика проведения эксперимента. Формирование рабочей атмосферы газов в реакторе. Эксперименты проводились в реакторе модуля для выращивания УНТ методом ПХОГФ нанотехнологического комплекса НАНОФАБ НТК-9 на подложках, которые представляют собой пластину кремния с нанесенными на неё пленками металлов V(20 нм)/Ni(10 нм). После включения установки, реактор откачивается до рабочего давления 3,5 Торр, которое впоследствии поддерживается постоянным в течение всего процесса роста. На начальной стадии откачки состав остаточной атмосферы в камере определяется главным образом компонентным составом воздуха, содержащим 0,21 части кислорода. Как уже указывалось, присутствие в газовой смеси кислорода исключает возможность роста УНТ, поэтому продувка и заполнение реактора установки рабочей смесью газов происходит в несколько этапов. На первом этапе камера прогревается в течение 20 минут до температуры 1023 К с целью обезгаживания образцов, оснастки и внутренней поверхности камеры роста. На этом этапе подается аргон со скоростью 40 см³/мин и аммиак со скоростью 15 см³/мин при общем давлении в камере 3,5 Торр, которое впоследствии поддерживается постоянным на всех этапах подготовки камеры, включая и стадию роста УНТ. На этапе активации в течение одной минуты при температуре 1023 К аммиак подается со скоростью 210 см³/мин и зажигается плазма. На стадии роста в камеру на протяжении 20 минут подается углеродосодержащий газ (ацетилен) со скоростью 70 см³/мин и продолжается поставка аммиака со скоростью 210 см³/мин, при этом общее давление и температура в камере поддерживаются на том же уровне 3,5 Торр и 1023 К [5].

Общий объем поступивших в камеру газов за время работы установки равен

$$V = \sum_{i=1}^c \left(\sum_{j=1}^a v_j \right) t_i, \quad (21)$$

где v_j – скорости подаваемых газов на соответствующем этапе i ; t_i – продолжительность этапа; c – количество стадий, a – количество компонент газовой смеси на данном этапе.

Если сделать оценку общего количества газовой смеси, поступающей в камеру на каждом этапе, то можно показать, что остаточная атмосфера воздуха практически полностью вытесняется поступающими газами. Скорость входа и выхода газов из камеры контролируется регулятором расхода газов таким образом, что в камере поддерживается постоянное давление. Это значит, что скорость поступления и скорость оттока газов из камеры равны. В течение первого этапа через реакционную камеру проходит 1200 см^3 смеси газов аммиака и аргона, а в ходе стадии активации поступает еще 210 см^3 аммиака. Общий расход смеси ацетилена и аммиака на стадии роста равен 5600 см^3 . В течение всего процесса через реактор проходит 7010 см^3 газовой смеси, что эквивалентно 3,143 объема реакционной камеры. Таким образом, в течение всего технологического цикла получения массива УНТ на подложке газовая атмосфера камеры трижды полностью обновляется. На основании этого можно заключить, что на этапе роста рабочая смесь в реакторе состоит из ацетилена и аммиака закритической концентрации, что определяет устойчивый рост и итоговое качество выращенного массива УНТ, РЭМ-изображение которого представлено на рис. 3.

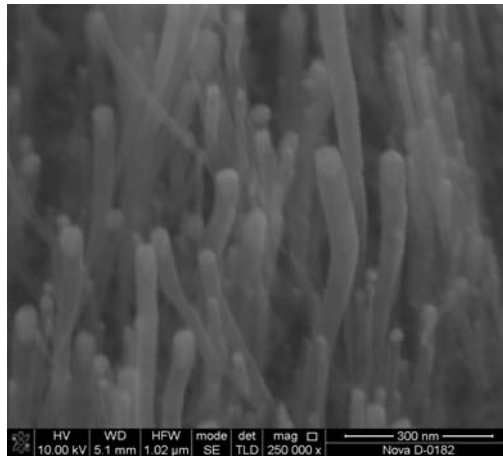


Рис. 3. РЭМ-изображение выращенного массива углеродных нанотрубок

Таким образом, проведен расчет критического давления ацетилена, необходимого для формирования нанотрубок заданного размера на никелевых каталитических центрах, методом плазменно-химического осаждения из газовой фазы.

Установлена природа стабилизации процесса роста нанотрубки при подаче в реактор аммиака в смеси с атмосферой ацетилена.

Показано, что аммиак, связывая остаточный кислород, устраняет образование соединений CO_x и сохраняет критическую концентрацию атомарного углерода на поверхности каталитического центра.

Троекратное обновление газовой атмосферы при поэтапной продувке реактора в течение технологического цикла определяет оптимальный состав смеси ацетилена и аммиака закритической концентрации, что обуславливает устойчивый рост и однородное распределение на подложке выращенного массива нанотрубок.

Результаты термодинамического анализа могут быть использованы при разработке технологических процессов выращивания углеродных нанотрубок по месту их использования в качестве активных элементов вакуумной микроэлектроники, микро- и наносистемной техники.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Brintlinger T., Fahrer M. et.al.* Nanotubes are high mobility semiconductors // *Phys.Rev.Lett.* – 2000. – Vol. 84. – P. 6082-6085.
2. *Kraetschmer W.* Mechanical properties of carbon nanotubes // *Nature (London).* –1997. – Vol. 388. – P. 756-758.
3. *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* Фуллерены // *Успехи физических наук.* – 1995. – № 4. – С. 47-68.
4. *Christian Klinke.* Analysis of catalytic growth of carbon nanotubes // *Lausanne, EPFL.* – 2003. – С. 44-89.
5. *Агеев О.А., Коломийцев А.С., Михайличенко А.В., и др.* Получение наноразмерных структур на основе нанотехнологического комплекса НАНОФАБ НТК-9 // *Известия ЮФУ. Технические науки.* – 2011. – № 1 (114). – С. 109-116.
6. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1971. – С. 101.
7. *Турова Н.Я.* Неорганическая химия в таблицах. – М.: Высший химический колледж академии наук, 1997. – С. 94.
8. <http://www.factsage.com/>.

Статью рекомендовал к опубликованию д.т.н. А.С. Кужаров.

Агеев Олег Алексеевич

Технологический институт федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Южный федеральный университет» в г. Таганроге.

E-mail: ageev@fep.tti.sfedu.ru.

347928, г. Таганрог, ул. Шевченко, 2.

Тел.: 88634371611.

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; заведующий кафедрой; д.т.н; профессор.

Чердниченко Дмитрий Иванович

E-mail: cheredni@fep.tti.sfedu.ru.

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; профессор.

Золотарев Денис Владиславович

E-mail: ZDen12@yandex.ru.

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; магистрант.

Климин Виктор Сергеевич

E-mail: KliminV.S@mail.ru.

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; аспирант.

Ageev Oleg Alexeevich

Taganrog Institute of Technology – Federal State-Owned Autonomy Educational Establishment of Higher Vocational Education “Southern Federal University”.

E-mail: ageev@fep.tti.sfedu.ru.

2, Shevchenko Street, Taganrog, 347928, Russia.

Phone: +78634371611.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Head the Department; Dr. of Eng. Sc., Professor.

Cherednichenko Dmitry Ivanovich

E-mail: cheredni@fep.tti.sfedu.ru.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Professor.

Zolotaryov Denis Vladislavovich

E-mail: ZDen12@yandex.ru.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Undergraduate Student.

Klimin Victor Sergeevich

E-mail: KliminV.S@mail.ru.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Postgraduate Student.