

# ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК (УНТ) И ИХ МАССИВОВ НА УСТАНОВКЕ УНТ-2

**Б**лагодаря уникальным электрическим, магнитным, оптическим и механическим свойствам УНТ вызывают огромный интерес как перспективные кандидаты в качестве базовых элементов нанотехнологии и нанoeлектроники. Как следствие, наблюдается скачок патентной активности в области синтеза и приложения УНТ. Перспективы создания на основе УНТ нового поколения нанoeлектронных устройств непосредственно связаны с успехами в области разработки технологии управляемого и воспроизводимого синтеза унифицированных УНТ, а также с их контролируемой ориентацией и локализацией в определенной позиции подложки.

Разработано несколько основополагающих методов синтеза УНТ (дуговой разряд, лазерная абляция, химическое парофазное осаждение). Однако, как правило, полученный материал неоднороден и содержит примеси различной природы (углеродные волокна, остатки катализатора, аморфный углерод, фуллерены и другие наночастицы), а сами нанотрубки спутаны, что не позволяет получить отдельные УНТ, пригодные для использования в качестве элементов функциональных устройств.

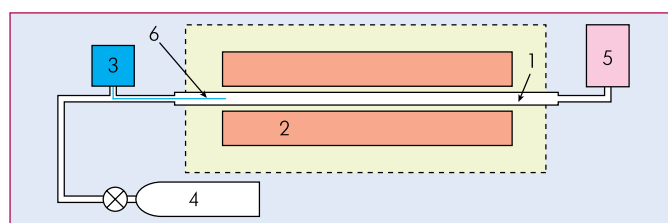
Для большинства упомянутых выше приложений требуется разработка технологии синтеза унифицированных ориентированных массивов УНТ с минимальным количеством примесей и дефектов, с высокими показателями воспроизводимости процессов, удобства использования, ряда других параметров.

Один из ключевых методов, отвечающий вышеперечисленным условиям, — метод химического парофазного осаждения (ХПО или CVD). В статье рассмотрены ключевые особенности и определяющие факторы самого метода, характер получаемых структур, а также разработанная коллективом авторов установка, служащая для изучения ХПО процессов применительно к синтезу массивов УНТ и мультиграфеновых слоев.

## ОСОБЕННОСТИ УСТАНОВКИ УНТ-2

Метод ХПО УНТ заключается в разложении углеводородов до углерода и последующего синтеза углеродных наноструктур на различных носителях (подложках). Установки CVD-синтеза в большинстве своем обладают схожей конструктивной базой. Схема макетной установки УНТ-2 для исследования процесса синтеза углеродных структур показана на рис.1.

Основной рабочий объем установки представлен кварцевым реактором (1) длиной от 80 до 100 см, помещенным в термоблок (2). Конструкция оснащена электронным блоком контроля и регулирования температуры нагрева термоблока. Термопара, фиксировано установленная в непосредственной близости к основной зоне протекания синтеза, позволяет точно оценивать температуру протекающих технологических процессов, а также выявлять некоторые особенности, например, небольшой рост или падение температуры реактора в начале процесса. Следует отметить наличие трапецевидного распределения градиента температуры по длине термоблока: на небольшом участке в начале температура плавно повышается и снижается в конце, а в продолжительной основной зоне, предназначенной для протекания процесса пиролиза углеводородов и синтеза углеродных структур, стабилизируется до заданного значения. Подобный градиент позволяет с высокой точностью определять место расположения кончика иглы инжектора (6) для создания оптимальных условий образования



**Рис.1** Схема установки каталитического пиролиза жидких и газообразных углеводородов: 1 – трубчатый кварцевый реактор; 2 – основной термоблок; 3 – инжектор; 4 – баллон с аргоном; 5 – вытяжка для удаления продуктов пиролиза; 6 – игла инжектора



**Рис.2** Установка каталитического пиролиза углеводородов УНТ-2

парогазовой смеси. Высокоточные регуляторы расхода газов с электронными блоками управления, установленные на линиях подачи газа-носителя (4) в реактор и инжектор предоставляют возможность прецизионно проводить процессы при малых расходах реагентов. Специально разработанная система подключения реакторной трубки сделала подготовку установки к процессу относительно быстрой и удобной, а также позволила избежать попадания атмосферного кислорода в реакторную зону. Для регулирования положения конца иглы относительно температурных зон термоблок установлен на подвижных салазках, что обеспечивает возможность работы с реагентами с различной температурой сублимации/испарения без смены оснастки с иглой. Для достижения высокой ламинарности потоков газов внутри реакторной трубки конец иглы изготовлен в форме раструба, что значительно повысило стабильность характеристик процессов и, соответственно, воспроизводимость результатов в целом.

Установка химического парофазного синтеза углеродных наноструктур УНТ-2 приведена на рис.2.

К основным достоинствам установки УНТ-2 можно отнести:

- большую точность задания, поддержания и определения температуры процесса в реальном времени благодаря точному позиционированию термодопы в горячей зоне и высокому качеству термоблока и блока контроля и регулирования температуры;
- высокую точность задания расходов реагентов и газов-носителей;
- высокую ламинарность потока парогазовой смеси в реакторе благодаря оригинальной конструкции инжектирующей иглы;
- широкий спектр возможных экспериментальных исследований благодаря наличию трех зафиксированных зон термоблока, а также подвижности самого термоблока по длине реактора;
- удобство эксплуатации: быструю подготовку установки к работе, легкий доступ ко всем трактам для промывки, использование простой конструкции реактора, применение кварцевых реакторных трубок стандартного сечения.

### СИНТЕЗ УНТ

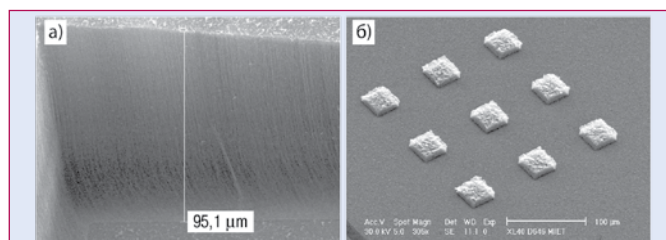
Процесс можно разделить на несколько этапов. В первой зоне реактора при 100–200°C газ-носитель насыщается реагентами, состоящими из раствора катализатора (металлорганика) и углеводорода, который, разлагаясь, служит источником углерода для синтеза. Насыщенный реагентами газ поступает во вторую высокотемпературную зону (600–1050°C), где углеводороды разлагаются до углерода, а катализатор – до металла. В этой зоне протекает собственно синтез УНТ.

Механизмы роста и роль катализатора в настоящее время недостаточно ясны. Предполагается, что атомы металла катализатора, перемещаясь по кромке растущей нанотрубки, способствуют захвату атомов углерода – так называемый механизм "скутера". Либо кластеры металла остаются на поверхности образцов и стенок реактора, и рост УНТ происходит из них.

При синтезе УНТ методом ХПО используется типовая оснастка с незначительными доработками, однако существенное различие заключается в способе формирования каталитических центров (кластеров). Условно, можно выделить два принципа формирования кластеров: а) непосредственно в процессе синтеза УНТ из химических соединений, содержащих каталитически активный материал ("летучий" катализатор); б) предварительное формирование каталитически активных центров ("локализованный" катализатор). Выбор метода получения каталитических частиц напрямую определяется требуемым результатом, и нельзя выделить оптимальный вариант для всех задач.

Были проведены работы с использованием разных источников углерода, катализаторов синтеза УНТ и газа-носителя, в качестве которого в большинстве случаев применялся чистый аргон либо с небольшой примесью водорода (до 5%). В качестве катализаторов использованы соединения, содержащие железо, никель и кобальт. Регулируемыми параметрами роста были скорость потока газов-носителей, температура и расход реагентов, изменяющиеся в широких пределах. В таблице приводятся примеры реализации метода ХПО на установке УНТ-2 и результаты, полученные другими научными группами.

Одно из главных преимуществ CVD-процессов – синтез ориентированных массивов УНТ на носителе. При этом возможно создание таких условий синтеза, при которых обеспечивается высокоселективный рост УНТ на одном материале подложки относительно другого (например, SiO<sub>2</sub>/Si и др.)



**Рис.3** Пример селективного роста массивов УНТ при использовании разного типа катализаторов: а) "летучий"; б) "локализованный"

**Таблица.** Режимы роста УНТ методом ХПО

№	Тип катализатора	Материал катализатора	Источник углерода	Газ-носитель	T, °C
1	"Летучий"	Ферроцен	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Ar	850
3	"Летучий" с "локализованным"	Ферроцен и частицы Co на подложке SiO <sub>2</sub>	Ферроцен	Ar	975–1050
4	"Летучий"	Ферроцен	Ксилол	Ar	650
5	"Локализованный"	Fe/SiO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Ar, N <sub>2</sub>	600–1050
6	"Локализованный"	Fe, Co, Ni на различных носителях	Различные углеводороды	Ar, N <sub>2</sub>	700
7	"Летучий"	Ферроцен	Ферроцен	Ar	950–1050
8	"Локализованный"	Ni/SiO <sub>2</sub>	Различные углеводороды	Ar и Ar/H <sub>2</sub>	850–1000
10	"Локализованный"	Fe/Ni/Ti	Различные углеводороды	Ar и Ar/H <sub>2</sub>	600, 700

CVD-процессы позволяют получать избирательное осаждение не только с использованием "локализованных", но и "летучих" катализаторов. На рис.3 приведены примеры массивов, синтезированных с использованием как "летучего" (а), так и "локализованного" (б) катализаторов. Этот факт, вместе с возможностью проведения синтеза с использованием данной методики при достаточно низких температурах, дает возможность предположить, что именно CVD-метод и его производные обладают наибольшей перспективностью в плане производства коммерчески успешных продуктов на основе УНТ и их массивов.

Стоит отметить также, что основным продуктом CVD-методов являются многостенные УНТ большого диаметра, однако при точном подборе параметров процесса возможно получение массивов с усредненным диаметром трубок порядка 5–8 нм. При этом чистота массива остается на высоком уровне, что сводит к минимуму необходимые процессы очистки.

1. ХПО-методы, по сравнению с методами выращивания из дугового разряда и лазерного напыления, имеют определенные преимущества:

- рост УНТ происходит при меньшей температуре, для производства требуется меньше энергии, полученные УНТ имеют лучшие физико-химические свойства;
- метод позволяет выращивать упорядоченно расположенные УНТ, например, перпендикулярно подложке, что важно для применения в приборах, основанных на холодной эмиссии и в других технических применениях;
- высокий выход готового продукта.

2. Определена существенная роль катализатора при синтезе УНТ, однако в целом механизм участия катализатора в процессах роста УНТ остается не ясным.

3. Важную роль играет природа атомов катализатора и его подготовка, однако и переходные (Fe, Co, Ni), и редкоземельные металлы (Y) работают достаточно эффективно.

4. При синтезе УНТ необходимо учитывать кинетику пиролиза углеводородов. Исходя из справочных данных по энергии разрыва связей в молекулах углеводородов, при 600–800°C определенные преимущества имеют ароматические углеводороды и ацетилен. Метан подвергается пиролизу с большим трудом. Кроме того, при пиролизе метана и окислении СО образуются атомы углерода, а рост трубок предположительно

более эффективен из радикалов C<sub>2</sub>\* и C<sub>3</sub>\*; но, вместе с тем, при избытке описанных выше элементов существует возможность дезактивации каталитических центров роста УНТ вследствие их капсулирования в графитовую оболочку.

5. Для каждого процесса существует оптимальная температура, связанная с кинетикой пиролиза и роста ОУНТ, причем рост ОУНТ для "летучего" катализатора происходит преимущественно при более высоких температурах, а в случае "локализованного" катализатора наблюдается противоположная тенденция.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kuzmany H., Fink J., Mehring M., Roth S. (Springer, Berlin, Heidelberg 1999) 486 237–240p.
2. Kanchan M. Samant, Santosh K. Haram, Sudhir Kapoor: Synthesis of carbon nanotubes by catalytic vapor decomposition (CVD) method : Optimization of various parameters for the maximum yield. Pramana (Journal of physics). Indian Academy of Sciences. Vol.68.No.1, January 2007, 51–60p.
3. Kqzhuharova R., Ritschel M., Elefant D., Graff A., Leonhardt A., Monch I., Muhl T., Schneider C.M. : Synthesis and characterization of aligned Fe-filled carbon nanotubes on silicon substrates. Journal of materials science: Materials in electronics, 14, 2003, 789–791p.
4. Kowalska E. , Kowalczyk P., Radomska J., Czerwosz E., Wronka H. and Bystrejewski M.: Influence of high vacuum annealing treatment on some properties of carbon nanotubes. – Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2006, vol. 86. – 115–119 p.
5. Li W.Z., Wen J.G., Ren Z.F.: Effect of temperature on growth and structure of carbon nanotubes by chemical vapor deposition – Appl.Phys. A 74, 2002, p. 97–402/Digital Object Identifier(DOI).
6. Vesselenyi I., Kriszian N., Siska A., Konya Z., Heimadi K., Nagy J.B. and Kiricsi I.: Production of carbon nanotubes on different metal supported catalysts. React. Kinet. Catal. Lett., 2001, vol. 74; №, 2, p. 329–336.
7. Izaskun Bustero, Garcia Ainara, Obieta Isabel, Munoz Roberto Rincon Ines and Artech: Control of the Properties of Carbon Nanotubes Synthesized by CVD for Application in Electrochemical Biosensors. Amaya Microchim Acta 152, 2006, p. 239–247.
8. Didik A.A., Kodolov V.I., Volkov A.Yu., Volkova E.G., Hallmeier K.H. :Low-Temperature Growth of Carbon Nanotubes. Inorganic Materials, 2003, vol. 39, №. 6, p. 583–587.
9. Fazle Kibria A.K.M., Mo Y.H., Nahm K.S.: Synthesis of carbon nanotubes over nickel-iron catalysts supported on alumina under controlled conditions. –Catalysis Letters, 2001, 71, p. 3–4.
10. Qin L.C.: CVD synthesis of carbon nanotubes. – Journal of materials science letters, 1997, 16, p. 457–459.
11. Dikonimos Makris Th., Giorgi I., Giorgi R., Lisi N., Salernitano E., Alvisi M., Rizzo A.: CVD synthesis of carbon nanotubes on different substrates. Popov V.N. and Lambin P. (eds.), Carbon Nanotubes, 2006, 59–60.