



Wytwarzanie nanorurek węglowych metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej CVD

D. Cichocki, W. Wolany, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz^a

^a Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny,
email: dawid.cichocki@polsl.pl, weronika.wolany@polsl.pl

Streszczenie: W pracy przedstawiono charakterystykę metody chemicznego osadzania z fazy gazowej, ze szczególnym uwzględnieniem wytwarzania nanorurek węglowych. Badania własne obejmują syntezę wielościennych nanorurek węglowych z zastosowaniem urządzenia EasyTube® 2000 firmy FirstNano.

Abstract: This article presents the characteristics of chemical vapour deposition method with particular emphasis on the production of carbon nanotubes. The investigations include the synthesis of multi-walled carbon nanotubes EasyTube® 2000.

Słowa kluczowe: chemiczne osadzanie z fazy gazowej, nanomateriały, nanorurki węglowe

1. WSTĘP

Nanoszenie powłok z fazy gazowej jest popularną technologią zwiększającą trwałość powierzchni i polepszającą własności m.in. narzędzi oraz elementów konstrukcyjnych. W praktyce przemysłowej dzięki chemicznemu osadzaniu powłok z fazy gazowej (ang.: Chemical Vapour Deposition - CVD) uzyskuje się warstwy np. węglików lub azotków metali wskutek reakcji chemicznych, zachodzących w reaktorze pomiędzy składnikami atmosfery gazowej a składnikami podłoża. Proces ten przebiega zwykle przy ciśnieniu w zakresie od $1 \cdot 10^{-5}$ - $1.35 \cdot 10^{-3}$ Pa oraz w temperaturze 900-1100 °C. Oprócz klasycznego CVD, wyróżnia się również chemiczne osadzanie z fazy gazowej wspomagane lub aktywowane plazmą, wspomagane mikrofalami, falami radiowymi, aktywowane wiązką promieni UV, realizowane w warunkach ciśnienia atmosferycznego lub pod obniżonym ciśnieniem i inne [1]. Metoda CVD okazała się również wydajną technologią wytwarzania nanorurek węglowych jedno (ang.: Single Walled Carbon Nanotubes - SWCNT's) i wielościennych (ang.: Multi Walled Carbon Nanotubes - MWCNT's).

Nanorurki węglowe od momentu pierwszych publikacji na ich temat do dnia dzisiejszego są intensywnie badane, głównie ze względu na szerokie możliwości ich zastosowania, m.in.: w elektronice, optoelektronice, medycynie, przemyśle tekstylnym i sportowym, są również często dodawane jako wzmocnienie w kompozytach przeznaczonych na elementy konstrukcyjne. Te cylindrycznie zwinięte warstwy grafenowe, zakończone połówkami fulerenów, mogą być modyfikowane w różny sposób, w celu zwiększenia ich możliwości aplikacyjnych [2,3].

2. CHEMICZNE OSADZANIE Z FAZY GAZOWEJ

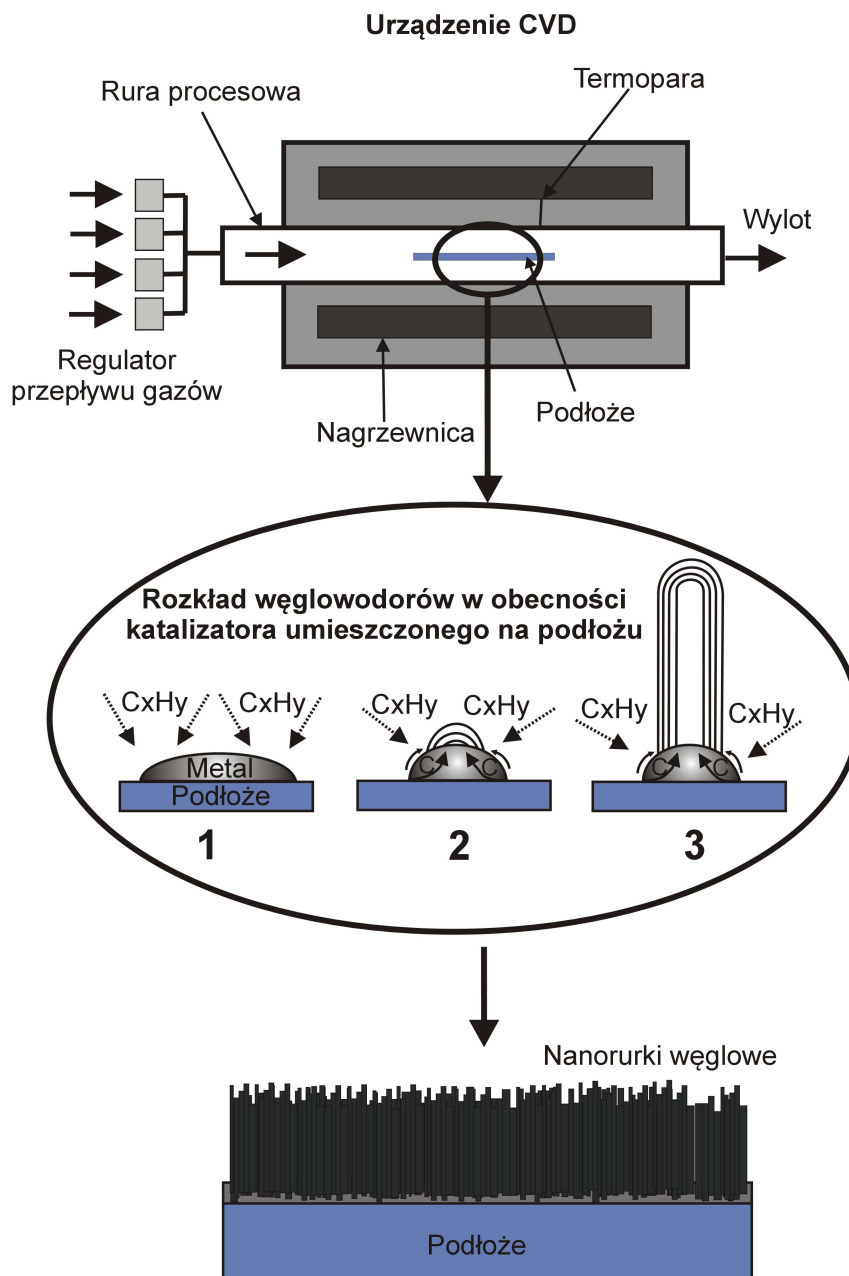
Metoda CVD stała się popularną techniką wytwarzania nanorurek węglowych. W połowie XX wieku w literaturze opisywano mikrowłókna węglowe otrzymane podczas przeprowadzania eksperymentów związanych z termicznym rozkładem węglowodorów w obecności metalicznych katalizatorów. Kolejne przekazy m.in. z 1952 r. wskazują na powstawanie rurkowych włókien węglowych o średnicy 50-100 nm, wskutek termicznego rozkładu tlenku węgla w temperaturze 600 °C, zastosowano wówczas żelazo jako katalizator. Nanostruktury węglowe wzbudzały coraz większe zainteresowanie naukowców, jednak przełom w inżynierii materiałowej i nanotechnologii spowodowała w 1991 r. publikacja Iijimy, który szczegółowo przeanalizował i opisał nanorurki węglowe (wytworzone metodą władowania w łuku elektrycznym) [2-4].

Chemiczna kondensacja z fazy gazowej jest bardzo popularną metodą wytwarzania nanorurek węglowych, głównie ze względów ekonomicznych i możliwości stosowania różnego rodzaju podłoży oraz otrzymywania różnorodnych form materiału węglowego. Nanorurki węglowe mogą kondensować prostopadle do podłoża, tworząc tzw. las, jako splątane pakiety, cienki lub gruby film na podłożu itp. Forma otrzymanego depozytu zależy od odmiany metody CVD, typu substratu i parametrów procesu. Zaletą techniki CVD jest również lepsza kontrola nad parametrami procesu w porównaniu do innych metod wytwarzania CNT's [2,3].

W kontekście produkcji nanorurek węglowych metodę ich wytwarzania określa się jako termiczne (ang.: thermal CVD) lub katalityczne (ang.: catalytic CVD) osadzanie z fazy gazowej. Proces przeprowadza się w temperaturze od 600-1200 °C w obecności gazu ochronnego (np. Ar, He, H₂) oraz metalicznego katalizatora i polega on ogólnie na rozkładzie dozowanych do komory roboczej par związków chemicznych zawierających atomy węgla, z których w kolejnym etapie utworzone zostają nanorurki. Prekursorem węgla są zazwyczaj gazowe węglowodory (np. metan, etylen, acetylen) lub tlenek węgla, ciekłe węglowodory (np. benzen, alkohol), które ogrzewane są w kolbie poza komorą roboczą a następnie ich pary transportowane są do komory reakcyjnej w strumieniu innego gazu (np. Ar). Wykorzystywane są także substancje w stanie stałym typu kamfora lub naftalen - umieszczone w komorze reakcyjnej. Na podstawie źródeł literaturowych można stwierdzić, że nanorurki węglowe jednościenne syntezowane są w wyższych temperaturach tj. do 1250 °C, natomiast średnica nanocząstek katalizatora wynosi najczęściej 1-2 nm. Temperatura właściwa dla procesu wytwarzania wielościennej nanorurek węglowych nie przekracza 900 °C, a metaliczne nanocząstki katalizatora przeznaczone do ich wzrostu są większe niż dla SWCNT's i wynoszą 10-50 nm [4,5].

Wyróżnia się dwa zasadnicze warianty techniki CVD w odniesieniu do wytwarzania nanorurek węglowych, które dotyczą sposobu dostarczenia katalizatora. W pierwszej wersji katalizator jest zawieszonym w komorze roboczej gazowym reagentem (ang.: floated catalyst). Podczas pirolizy następuje reakcja pomiędzy katalizatorem i węglowym prekursorem, natomiast produktem końcowym procesu są skondensowane nanorurki węglowe osadzone na ściankach komory roboczej bądź na przygotowanym wcześniej podłożu. Drugi wariant to katalizator umieszczony bezpośrednio na podłożu wykonanym m.in.: z Ni, Si, SiO₂, Cu, Cu/Ti/Si, ze stali nierdzewnej, szkła, rzadziej z CaCO₃. Przygotowane podłoże z naniesionym katalizatorem zostaje wprowadzone do komory roboczej i stanowi miejsce do wzrostu nanorurek węglowych. Obecnie tylko metoda CVD umożliwia uzyskanie tzw. lasu nanorurek węglowych, czyli ciasno ułożonych prostych nanostruktur węglowych,

wzrastających prostopadle do podłoża, które stanowią interesujący materiał dla nanoelektroniki [5,6]. Schemat procesu wytwarzania nanorurek węglowych metodą CVD został przedstawiony na rysunku 1.



Rysunek 1. Schemat przykładowego procesu wytwarzania nanorurek węglowych metodą CVD z katalizatorem osadzonym na powierzchni podłoża [opracowanie własne na podstawie 2-5]

Figure 1. The scheme of carbon nanotubes fabrication process using CVD technique and catalyst situated on the substrate [based on 2-5]

Do dnia dzisiejszego nie ma jednoznacznej teorii wyjaśniającej mechanizm wzrostu tych węglowych nanostruktur. W literaturze można spotkać opis, tłumaczący wzrost nanorurek w następujących krokach: węglowodór w postaci pary po kontakcie z rozgrzaną nanocząstką

metaliczną rozpada się na atomy węgla i wodoru. W dalszej reakcji wodór nie bierze udziału, natomiast węgiel dyfunduje do metalu i po uzyskaniu w danej temperaturze granicznej rozpuszczalności wytrąca się i krystalizuje w postaci cylindrycznej sieci. W zależności od rodzaju katalizatora oraz kąta zetknięcia się cząstki katalizatora z podłożem wyróżnia się różne formy wzrostu. *Końcówkowy* wzrost nanorurek węglowych (ang.: tip-growth) występuje w momencie, gdy nanocząstka katalizatora oderwie się od podłoża i pozostaje na wierzchu kształtującej się nanorurki. W sytuacji, gdy katalizator pozostaje na podłożu (rys. 1) wzrost nanorurki określa się jako *korzeniowy* (ang.: base-growth). Do syntezy CNT's stosuje się zazwyczaj katalizatory w postaci nanometrycznych warstw lub nanocząstek. Najbardziej powszechne są metale: Fe, Co, Ni ze względu na dużą rozpuszczalność węgla w tych metalach w wysokich temperaturach oraz dużą szybkość dyfuzji węgla. Aktywność katalityczna, sposób naniesienia na podłoże oraz morfologia katalizatora są jednymi z kluczowych parametrów w procesie wytwarzania nanorurek węglowych i jednocześnie bardzo istotne dla osiągnięcia wysokiej wydajności procesu [4-6].

3. WYTWARZANIE NANORUREK WĘGLOWYCH METODĄ CHEMICZNEGO OSADZANIA Z FAZY GAZOWEJ CVD PRZY UŻYCIU URZĄDZENIA EASYTUBE® 2000

W Pracowni Nanorurek i Nanomateriałów w Laboratorium Naukowo-Dydaktycznym Nanotechnologii i Technologii Materiałowych Instytutu Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych do wytwarzania nanorurek węglowych oraz grafenu metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej CVD stosowane jest urządzenie EasyTube® 2000 firmy FirstNano przedstawione na rysunku 2.



Rysunek 2. Urządzenie EasyTube® stosowane do syntezy nanorurek węglowych [7]
Figure 2. EasyTube® device used for carbon nanotubes synthesis [7]

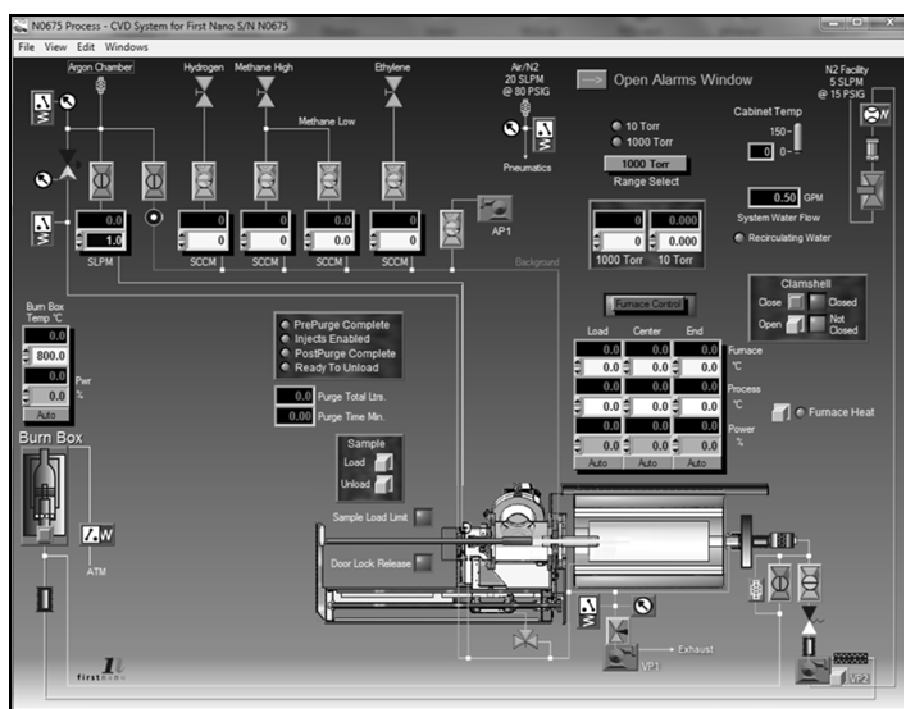
System EasyTube® 2000 umożliwia powtarzalną syntezę nanorurek węglowych wysokiej jakości. Urządzenie składa się z jednostki kontrolnej i procesowej. Kontrola procesu odbywa się za pomocą komputera z zainstalowanym odpowiednim oprogramowaniem CVDWinPrC

służącym m.in. do regulacji temperatury procesu, przepływu gazów procesowych, rejestracji danych oraz przedstawienia ich w postaci graficznej. Na rysunku 3 przedstawiono panel kontrolny umożliwiający przegląd wykonywanych etapów procesu wytwórczego, wprowadzanie zmian do zaprogramowanego procesu produkcyjnego, a także obserwację postępów realizowanego zadania. W tablicy 1 przedstawiono charakterystykę urządzenia EasyTube® wraz z podstawowymi parametrami.

Tablica 1. Charakterystyka urządzenia EasyTube® wraz z podstawowymi parametrami procesu.

Table 1. Characteristics of the device EasyTube® together with the basic parameters of the process.

Maksymalna temperatura procesu	1100 °C
Optymalna temperatura procesu	700-900 °C
Czas procesu	1- 60 min
Gazy procesowe	Ar, N, H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄
Podłoże	wafle krzemowe o średnicy do 50 mm, folia miedziana,
Katalizator	0.5-2 nm Fe, 15 nm Al ₂ O ₃ , 500 nm SiO ₂



Rysunek 3. Panel kontrolny urządzenia EasyTube® 2000

Figure 3. EasyTube® 2000 control panel

Przy użyciu urządzenia EasyTube® 2000 możliwe jest wytwarzanie nanomateriałów, korzystając z podstawowej bazy receptur znajdującej się w systemie (nanorurki jednościenne lub wielościenne), a także ich modyfikacja, sprawdzenie poprawności przygotowanego procesu technologicznego i programowanie autorskich metod syntezy nanorurek węglowych,

wykorzystując oprogramowanie N0675 recipeEditor2. Podstawowa jednostka procesowa urządzenia składa się z pieca oraz z procesowej rury kwarcowej przedstawionej na rysunku 4.

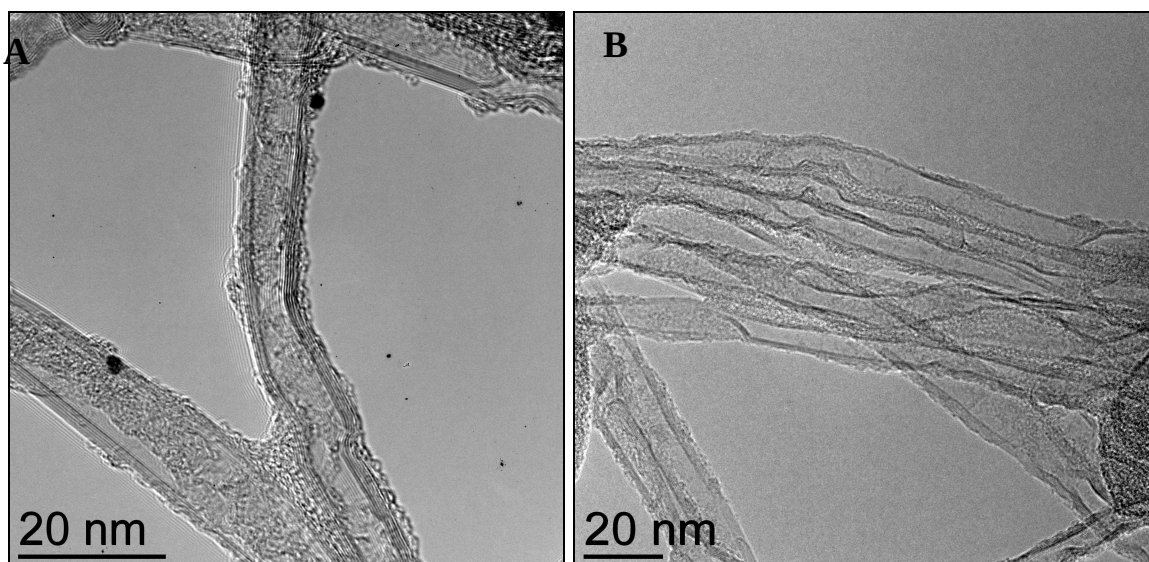


Rysunek 4. Kwarcowa rura procesowa umieszczona w piecu

Figure 4. Quartz process tube located in the furnace

4. WYNIKI BADAŃ

Wielościenne nanorurki węglowe (rys. 5) zostały zsyntezowane metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej CVD przy użyciu urządzenia EasyTube® 2000 na podłożu krzemowym zawierającym katalizator w postaci cienkiego filmu i dwie warstwy buforowe (2 nm Fe, 15 nm Al_2O_3 i SiO_2).



Rysunek 5. Zdjęcia TEM wielościenne nanorurek węglowych wytworzonych przy użyciu urządzenia EasyTube® 2000

Figure 5. TEM images of multi-walled carbon nanotubes fabricated using EasyTube® 2000

Wzrost nanorurek odbywał się w piecu w temperaturze 750 °C w czasie 45 minut z zastosowaniem etylenu (C_2H_4) jako źródła węgla. Do obserwacji otrzymanych nanorurek węglowych zastosowano technikę transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Zdjęcia

TEM zostały wykonane przy pomocy transmisyjnego mikroskopu elektronowego STEM TITAN 80-300 firmy FEI.

5. PODSUMOWANIE

Prace badawczo-rozwojowe dotyczące materiałów nanostrukturalnych rozwijają się obecnie bardzo szybko w wielu ośrodkach naukowych i przemysłowych na całym świecie. Wysokiej jakości nanomateriały (np. nanorurki węglowe) cieszą się obecnie dużym zainteresowaniem, ze względu na różnorodność zastosowań, m.in. jako składnik nanokompozytów. Celowy jest zatem dalszy rozwój i optymalizacja metod produkcyjnych, aby jakość nanorurek była jak najlepsza a proces wytwórczy prosty i wydajny. System EasyTube® 2000 będący na wyposażeniu Instytutu Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych umożliwia kontrolowaną syntezę wysokiej jakości nanorurek węglowych przy zadanych parametrach takich jak: rodzaj i stężenie gazu węglowodorowego, obojętnego, wodoru, temperatura i czas procesu, rodzaj katalizatora. Dodatkowo systemy EasyTube® znajdują obecnie zastosowanie w różnych dziedzinach nauki i przemysłu np.: w nanoelektronice, fotowoltaice, kompozytach i nanopowłokach.

PODZIĘKOWANIA

Prace badawcze realizowane są w ramach naukowo-badawczego projektu NCBiR: „Badania i poznanie mechanizmu zmian konduktywności elektrycznej nanorurek węglowych pokrytych nanokryształami metali szlachetnych w atmosferze gazów uciążliwych dla środowiska” ELCONANO.

Dawid Cichocki i Weronika Wolany są stypendystami projektu „Fundusz stypendialno-stażowy na rzecz rozwoju transferu wiedzy w regionie” realizowany przez Park Naukowo Technologiczny TECHNOPARK Gliwice Sp. z o.o. w partnerstwie z Politechniką Śląską.



LITERATURA

1. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich, Open Access Library 5 (2011) 1-480.
2. A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, D. Łukowiec, D. Cichocki, W. Wolany, Carbon nanotubes manufacturing using the CVD equipment against the background of other methods, Archives of Materials Science and Engineering 64/2 (2013) 103-109.
3. N. Grobert, Carbon nanotubes - becoming clean, Materials Today 10/1-2 (2007) 28-35.
4. A. Huczko, Nanorurki węglowe. Czarne diamenty XXI wieku, BEL Studio, 2004.
5. M. Kumar, Y. Ando, Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production, Journal of Nanoscience and Nanotechnology 10 (2010) 3739-3758.

6. J. Prasek, J. Drbohlavova, J. Chomoucka, J. Hubalek, O. Jasek, V. Adam, R. Kizek, Methods for carbon nanotubes synthesis-review, Journal of Materials Chemistry 21 (2011) 15872-15884.
7. Katalogi informacyjne producenta - firmy FirstNano: <http://www.firstnano.com>.