

05;06

## Дислокационный механизм формирования нанотрубок

© А.В. Покропивный, В.В. Покропивный

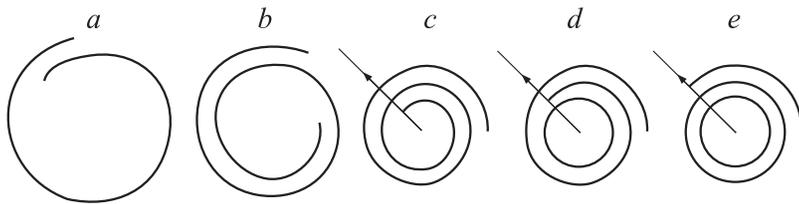
Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича  
НАН Украины, Киев  
E-mail: pokr@ipms.kiev.ua

Поступило в Редакцию 25 декабря 2002 г.

Предложен дислокационный механизм формирования многостенных и одностенных нанотрубок, а также дисклинационный механизм формирования наноконусов. Механизм заключается в том, что в процессе свертывания листа графита создаются упругие напряжения, которые разряжаются скольжением дислокаций с краевой и винтовой компонентой. Каждое замыкание листа происходит по механизму „застежки-молнии“ и приводит к формированию одной нанотрубки. Число скольжений дислокации равняется числу стенок в образованной многостенной нанотрубке.

Механизм формирования нанотрубок и наноконусов до сих пор не ясен. Существует несколько возможных механизмов их образования: рост с открытым и закрытым концом, последовательный или одно-временный рост оболочек, нанотрубок, сворачивание листка графита и др. (см. обзоры [1–4]). На образование дислокаций в многостенной нанотрубке обратили внимание авторы работы [5]. Рассматривался механизм роста нанотрубок, состоящий в наложении графитовых сеток на первую, уже готовую нанотрубку, а дислокациям приписывалась только роль энергетического стабилизатора системы. В этом сообщении предложен один из возможных механизмов образования нанотрубок — дислокационный и наноконусов — дисклинационный.

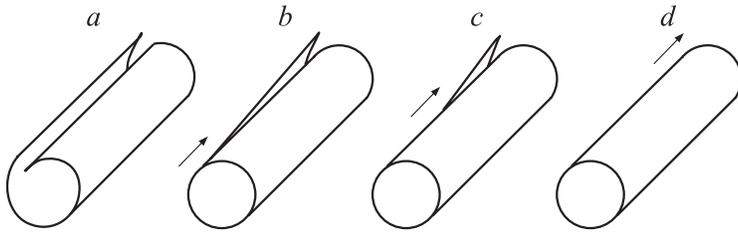
В работе [2] показано, что нанотрубка может быть образована в результате скручивания протяженного фрагмента графита в трубку так, что ее протяженные края соединяются. По-видимому, такой механизм может реализоваться только при формировании одностенных нанотрубок или конусов в присутствии металла, так как адсорбированные на поверхности атомы металла не позволяют листку графита скручиваться дальше.



**Рис. 1.** Последовательные стадии скручивания свитка ( $a-c$ ). Образование одностенной нанотрубки ( $d$ ), двустенной нанотрубки ( $e$ ) при прохождении дислокации ( $c-e$ ).

В рассматриваемом нами механизме лист графита не сразу замыкается (рис. 1,  $a$ ), а продолжает дальше скручиваться (рис. 1,  $b$ ) либо при нагреве, либо под действием внешних напряжений, например при индентировании. В результате слой графита сворачивается в спиралевидный сверток (рис. 1,  $c$ ), удерживаемый вместе силами Ван-дер-Ваальса. Сущность механизма заключается в следующем. Если упругие напряжения превышают напряжение, необходимое для движения дислокации (дисклинации), то происходит проскальзывание дислокации — сдвиг плоскостей графитовых слоев в направлении  $\vec{c}$ , т. е. в радиальном направлении спиралевидного свертка (показано стрелкой на рис. 1,  $c-e$ ). Каждое скольжение дислокации, которая в общем случае может иметь как краевую, так и винтовую составляющую, приводит к формированию одной нанотрубки (рис. 1,  $d$ ). Само замыкание свернутого листа, по-видимому, может происходить по механизму „застежки-молнии“ (рис. 2,  $a-d$ ). Число скольжений дислокации равняется числу стенок в образующейся нанотрубке. Дислокация выходит на поверхность свертка, скольжение прекращается, и многостенная нанотрубка готова (рис. 1,  $e$ ).

Если движение дислокации остановилось, а внутренний торец свертка продолжает сворачивание, то условие скольжения дислокации вновь появится. В результате дислокация выйдет на поверхность свертка, но в другом месте. Если же и движение дислокации, и сворачивание свертка прекратятся, то застройка оболочек прекращается. В этом случае образовавшаяся нанотрубка при охлаждении может „выпасть“ из несвернутой части свертка.



**Рис. 2.** Последовательные стадии механизма „застежки-молнии“: сближение стенок свертка (а), прохождение дислокации (b, c) и образование нанотрубки (d).

Сделаем численные оценки. Упругую энергию свернутого в нанотрубку графитового слоя можно записать как [6]:  $\Delta E = 0.25 \cdot A \cdot (d/R)^2$ , где  $A \sim 10 \text{ eV/atom}$ ,  $d$  — расстояние между слоями,  $R$  — радиус нанотрубки. Проскальзывание дислокации в радиальном направлении произойдет при условии, что энергия натяжения  $\Delta E$  больше энергии Пайерлса  $U$ :  $\Delta E > U$ , где  $U = (1/\pi) \cdot b^2 \cdot \sigma$ ,  $\sigma$  — напряжение Пайерлса. В нашем случае вектор Бюргера дислокации  $\mathbf{b}$  равен межслоевому расстоянию в скрутке:  $b = d$ . Отсюда радиус скрутки, при котором может начаться скольжение и образование нанотрубки, составляет величину порядка 10 nm.

Образовавшаяся по такому механизму многостенная нанотрубка должна состоять из оболочек одной спиральности, но разных хиральностей. Однако если в процессе скольжения дислокации сам сверток вытягивается вдоль оси скручивания, то это может привести к образованию оболочек разной спиральности, что уже наблюдалось экспериментально [7].

При формировании конусов механизм отличается от описанного выше тем, что сворачивается только один конец графитового листа, а именно тот, который подвергается нагреву. В этом случае при свертывании происходит скольжение не дислокаций, а дисклинаций, поэтому такой механизм можно назвать дисклинационным.

При выборе оптимальных условий для образования нанотрубок описанным выше способом необходимо учесть, что нагревание графита должно быть умеренным. Тогда оно позволит разрушить вандер-ваальсовы связи между отдельными слоями графита, образовать

свертки отделяющегося графитового листа и при этом не приведет к разложению испаряемого углеродного листа на отдельные атомы. Такое испарение графита может происходить либо в результате омического нагрева графитового электрода, либо в результате лазерного облучения [1,2]. Причиной возникновения свертков и скольжения дислокаций могут быть также и внешние механические напряжения.

Предлагаемый механизм, по-видимому, является основным при формировании нанотрубок из готовых спиралевидных свертков. Заметим, что авторы обзоров [2] и [3] придерживаются противоположных взглядов по возможности формирования нанотрубок из графитового слоя. Разрешить этот вопрос можно наблюдением процесса формирования нанотрубок *in situ* с помощью высокоразрешающего по времени микроскопа либо с помощью компьютерного моделирования [8].

## Список литературы

- [1] Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // УФН. 1993. Т. 163. В. 2. С. 33.
- [2] Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // УФН. 1995. Т. 165. В. 9. С. 977.
- [3] Лозовик Ю.Е., Попов А.М. УФН. 1997. Т. 167. В. 7. С. 751.
- [4] Ивановский А.Л. // Успехи химии. 1999. Т. 68. В. 2. С. 119.
- [5] Amelinckx S., Bernaerts D., Zhang X.B., van Tendeloo G., van Landuyt J. // Science. 1995. V. 267. P. 1334.
- [6] Cote M., Cohen M.L., Chadi D.J. // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. R 4277.
- [7] Zhang X.F., Zhang X.B., van Tendeloo G., Amelinckx S., Op de Beek M., van Landuyt J. // J. Cryst. Growth. 1993. V. 130. P. 368.
- [8] Pokropivny V.V., Skorokhod V.V., Oleinik G.S., Kurdyumov A.V., Bartnitskaya T.S., Pokropivny A.V., Sisonyuk A.G., Sheichenko D.M. // J. Solid St. Chem. 2000. V. 154. P. 214.