

О морфологии углеродных нанотрубок, растущих из каталитических частиц: формулировка модели

© Н.И. Алексеев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: aleks@mail.ioffe.ru, NIAlekseyev@ilip.itc.etu.ru

(Поступила в Редакцию 18 августа 2005 г.)

Построена модель роста углеродных нанотрубок из каталитических частиц металла, пересыщенных углеродом. Зародышем для образования нанотрубок разных морфологий является островок графеновой плоскости на поверхности катализатора. Получена зависимость типа возникающей из островка нанотрубки от размера частицы катализатора и минимального числа параметров взаимодействия углерод–металл, определяемых на основе полуэмпирических методов квантовой химии. Модель сопоставляется с экспериментальными данными работ, в которых наблюдается несколько типов нанотрубок одновременно.

PACS: 61.46.Fg, 61.46.-w

1. Введение

Механизм роста нанотрубок пар–жидкость–капля (ПЖК или VLS — vapor–liquid–solid [1]) лежит в основе CVD-метода выращивания углеродных нанотрубок (УНТ) [2,3]. Суть CVD-метода (chemical vapor decomposition — химическое разложение углеродосодержащего пара) состоит в нанесении на подложку наночастиц катализатора, последующем разложении углеродного носителя на этих частицах, в результате чего они пересыщаются углеродом и „выбрасывают“ углерод в виде нановолокон, наночастиц или графеновых капсул.

Метод CVD менее производителен, чем дуговой, однако он позволяет использовать наночастицы непосредственно в точке их роста, что особенно существенно для приложений. Например, CVD-метод выращивания нанотрубок использовался для обеспечения эффективной конверсии метана в водород, когда металлические частицы на концах растущих УНТ обеспечивают как рост УНТ, так и конверсию [4].

Известно, что свойства УНТ, получаемых с помощью CVD-метода, существенно зависят от того, являются ли они однослойными (ОНТ) или многослойными (МНТ), а также от хиральности УНТ. Между тем универсальной теории роста УНТ по механизму ПЖК, лежащему в основе CVD-метода, как впрочем и по другим механизмам, не существует. После фундаментальной работы Тиббетса [5] наиболее серьезной попыткой теоретического моделирования являются работы Кэнзо [6,7], однако и в них рассуждения носят в основном качественный характер.

В [8] была сделана попытка рассчитать численно области существования УНТ разных типов в зависимости от пересыщения и размеров каталитической наночастицы. К сожалению, результат расчета зависел от большого числа параметров, известных не слишком достоверно. В настоящей работе использована более простая параметризация изменения свободной энергии Гиббса при „рождении“ нанотрубки, в результате чего

оказалось возможным сопоставление расчета с большим количеством экспериментальных данных.

Выделение атомов углерода в форме нанотрубки включает ряд одновременно протекающих процессов, описанных весьма давно (например, в [9]): выделение углерода на поверхности каталитической частицы (КЧ) в результате разложения углерода, формирование внутри наночастицы поля концентраций углерода и соответственно поля пересыщений расплава углеродом, диффузия атомов углерода в область минимального химического потенциала.

Для понимания характера возникающего объекта рассмотрение естественно начинать с простейшей задачи, когда пересыщение наночастицы постоянно по всему ее объему и до начала выделения УНТ не зависит от времени. Такая постановка задачи отвечает дуговому или лазерному методу получения УНТ; кроме того, многое в ней становится понятным в рамках чисто термодинамического подхода. Следующими шагами могут быть рассмотрение кинетического фактора и, наконец, переход к задаче с реальной геометрией системы, в которой образуются УНТ (например, каталитическая наночастица в поре на поверхности подложки). Тот факт, что механизм ПЖК реализуется при дуговом синтезе УНТ, как и в случае CVD-методов, принимался в данной работе без обоснования и будет подробно обсуждаться в одной из последующих публикаций.

Чтобы увидеть разницу между ОНТ и МНТ, мы выбрали в качестве представителя класса МНТ двухслойные нанотрубки (ДНТ). Как видно из дальнейшего, это упрощение оказалось удачным; тем более что МНТ с действительно большим числом слоев исчерпывающе описаны в работе [5], ставшей классической. Хотя ДНТ и являются специфическим и самостоятельным объектом со своим кругом свойств и приложений [10–12], предложенные далее модель и формализм четко определяют диапазон внешних параметров, стимулирующих развитие и „настоящих“ МНТ с числом слоев > 2 .

2. Модель зарождения УНТ

Суть модели, предложенной в [8], состоит в следующем. Зародыш, из которого могут формироваться разные типы УНТ, представляет собой фрагмент графеновой плоскости или фуллереноподобной поверхности — островок *1* на границе наноклапты металлического расплава (или КЧ), пересыщенного углеродом (рис. 1, *a*). Центральная часть островка связана с атомами расплава в КЧ силами Ван-дер-Ваальса. Атомы на краю островка, связанные лишь с двумя соседними атомами островка, соединены химически с атомами металла из расплава (рис. 1, *b*). В условиях зарождения островка, рассматриваемого как химическая реакция, эти связи могут разрушаться и заменяться связями с атомами углерода, находящимися в расплаве. При этом атом углерода извлекается из расплава и оказывается связанным с тремя атомами углерода, как в графитовой ячейке. В ходе роста островка наряду с гексагональными ячейками (или гексагонами) могут формироваться и пентагоны. Как показано в [8], пентагоны на кромке островка останавливают его развитие в данном направлении, так что в любой момент роста большинство пентагонов распределено по периметру островка. Максимальное разрешенное число

пентагонов внутри островка должно соответствовать кривизне КЧ и площади островка. Как только общее число пентагонов достигает шести, возможен отрыв островка от поверхности, если только барьер энергии Гиббса, преодолеваемый при отрыве, успел снизиться за время роста островка до приемлемой величины. При этом формируется зародыш ОНТ (поверхность 2 на рис. 1, *a*). Однако, если в расчете на данное число атомов углерода, отрываемых от поверхности КЧ, более выгодно выделение последующих слоев, связанных вандер-ваальсовыми силами, возникает зародыш ДНТ (и, возможно, МНТ) (слои 2 и 3 на рис. 1, *a*). В дальнейшем в качестве представителя класса МНТ будут рассматриваться лишь ДНТ.

Для произвольного островка существует по крайней мере три возможности: дальнейшее расширение островка (SP — spreading), отрыв островка от наноклапты в виде ОНТ (SW — single-wall), отрыв в виде ДНТ (DW — double-wall). Для островка, покрывающего почти полусферу КЧ, остается, по сути, единственная возможность — капсулировать эту КЧ внутри себя и сформировать нанокapsулу — фуллереноподобную поверхность, вбирающую в себя КЧ. Если ограничиться рассмотрением КЧ не слишком большого размера (например, с диаметром не более 50–80 Å), выбор всего трех перечисленных вариантов вполне обоснован: нановолокна с характерным диаметром порядка 10 Å на таких КЧ возникать не могут; не могут эти КЧ и капиллярно втягиваться внутрь образующихся нанотрубок, поскольку неизбежное при втягивании уменьшение радиуса КЧ на таких масштабах приводит к резкому росту коэффициента поверхностного натяжения жидкого металла.

При описании расширения островка в [8] использовался следующий формализм. В случае плоской границы с расплавом считалось, что гексагоны островка кольцами сгруппированы вокруг центрального элемента — гексагона (хотя в качестве такого элемента с тем же успехом можно выбрать и связь С–С, и трехсвязный атом углерода), и размер островка определяется числом внутренних колец *m*, в которых заключены одни лишь гексагоны. Пентагоны в случае плоской границы с расплавом расположены в (*m* + 1)-м кольце, минимальный островок из семи многоугольников имеет размер *m* = 1. Для островка на сферической поверхности допускается некоторое количество пентагонов во внутренних кольцах, в остальном формализм остается тем же. Связь размера островка *m* с числом атомов в нем *g* определяется чисто геометрическими соотношениями и выписана в п. 1 Приложения.

Выбор возможности (SP, SW, DW) определяется оптимальным характером изменения свободной энергии Гиббса *G* для подсистемы атомов расплава, выделившихся дополнительно в количестве $\Delta g = g - g_0$ из островка размером *m*₀, т.е. величиной $G_{g_0+\Delta g} - G_{g_0}$. При этом приращение числа атомов Δg и соответствующее ему $\Delta m = m - m_0$ должны задаваться так, чтобы однозначно был зафиксирован тип возникшего объекта.

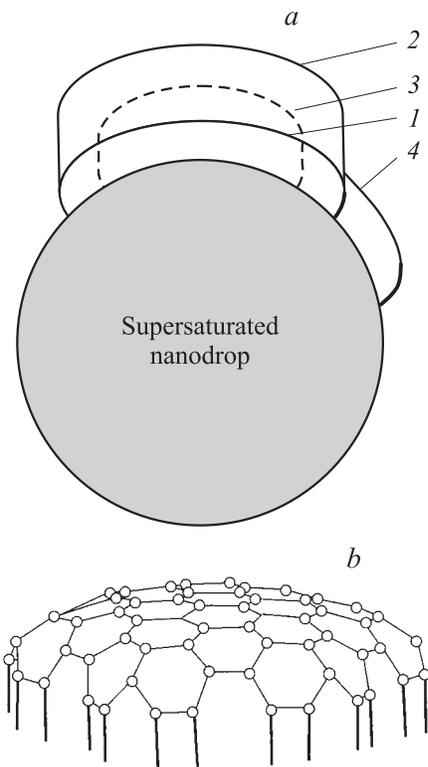


Рис. 1. *a* — графитовый островок на поверхности КЧ, пересыщенного углеродом (*1*), зародыш однослойной (поверхность 2) или многослойной (содержащей слои 2 и 3) нанотрубки. 4 — островок большего размера. *b* — островок на поверхности КЧ; связи атомов островка друг с другом (тонкие линии) и с атомами расплава в КЧ (жирные линии). Кружки — атомы углерода.

Наибольшее Δg требуется, чтобы задать образование ДНТ, так как в этом случае нужно дополнительно сформировать еще не существующий у островка внутренний слой атомов углерода. Изменения параметров двух других объектов сравнения на основе островка m_0 — ОНТ и островка большего размера — нетрудно „подстроить“ под величину Δg . Соответствующие формулы выписаны в п. 2 Приложения.

Поскольку выражение для $G_{g=g_0+\Delta g} - G_{g_0}$ весьма громоздко, а сдвиг на постоянную G_{g_0} ничего не меняет, для трех объектов с конечным числом атомов g проще сравнивать изменения свободной энергии ΔG_g от „нуля“ — уровня пересыщенного расплава — в зависимости от g_0 . При этом характеристики атомов углерода в расплаве можно выразить через свойства гипотетического расплава, который находится в равновесии с графитом. Отсюда

$$\Delta G_g \approx \Delta E_g - T\Delta S_g - gTw, \quad (1)$$

где ΔE_g — проигрыш в абсолютной величине энергии связи атомов островка по сравнению с тем же числом атомов в бесконечном графите (определенный как положительная величина); ΔS_g — то же для энтропии; $w = \ln \xi$; $\xi = n/n_S(T)$ — пересыщение расплава углеродом, т. е. отношение концентрации углерода в расплаве n к концентрации насыщения при данной температуре n_S . Последнее слагаемое в (1) для всех случаев перехода от g_0 к g одинаково и поэтому далее не учитывалось. Все остальные слагаемые в (1), как показано далее, зависят от пересыщения ξ очень слабо для всех трех объектов (SP, SW, DW).

В предложенной в [8] модели величина ΔE_g приближенно разделялась на несколько независимых слагаемых, имеющих простой физический смысл. В случае ОНТ

$$\Delta E_g = \Delta E_g^{(1)} + \Delta E_g^{(2)} + \Delta E_g^{(3)} + \Delta E_g^{(4)}. \quad (2)$$

Здесь $\Delta E_g^{(1)} = \alpha$ совокупно учитывает сфероидальные участки поверхности УНТ и искажение валентных углов при подгибе поверхности ОНТ к поверхности КЧ таким образом, что связи атомов углерода на границе ОНТ с атомами из расплава перпендикулярны поверхности (рис. 2). В отличие от [8] величина $\Delta E_g^{(1)}$ отождествлялась теперь с $1/4$ энергии искажения валентных углов в умозрительно достроенном тороиде — свернутой нанотрубке с большим радиусом, равным радиусу островка R_i , и собственным радиусом, равным разности длин $h' = h - l_{\text{Me-C}}$ ван-дер-ваальсовой связи графит-расплав h и химической связи Me-C (рис. 2). Нетрудно видеть, что для островка радиуса R_i $\alpha = \frac{1}{4} \alpha_{\text{NT}}(h') \frac{4\pi R_i}{3a}$, где a — длина связи C-C в графите, $\alpha_{\text{NT}}(h')$ — энергия искажения, приходящаяся на один поперечный ярус гексагонов в прямой нанотрубке радиуса h' , $4\pi R_i/3a$ — число ярусов в предположении, что тороид имеет тип „zigzag“ [13]. Термин „ярус“ имеет для трубчатой части УНТ тот же смысл, что и кольцо гексагонов для плоского островка.

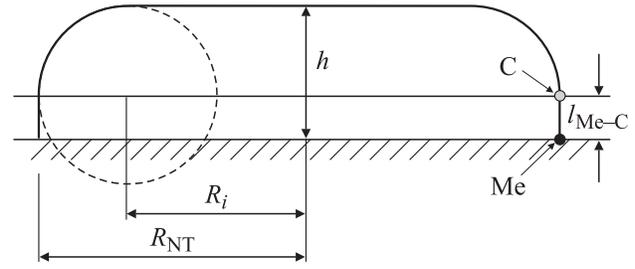


Рис. 2. Моделирование области подгиба островка к плоской поверхности КЧ сегментом тороидальной поверхности (штриховая линия), ассоциируемой с нанотрубкой, скрученной в тороид.

В рамках расчета с помощью методов молекулярной механики α_{NT} почти не зависит от радиуса R_i . Тогда $\alpha \approx \alpha_{\text{NT}} \frac{\pi R_i}{3a}$ пропорционально числу слоев m (по крайней мере, при $m > 2$), а α_{NT} составляет $\alpha_{\text{NT}} \approx 1 \text{ eV}$. Аналогичным образом $\Delta E_g^{(1)}$ задавалось и в случаях SP и DW. Ясно, что подобное определение весьма упрощенное, так как в зависимости от кривизны КЧ соотношение между числом пентагонов и числом гексагонов в области подгиба к поверхности КЧ может быть разным (например, в островке 4 и в ОНТ 1 на рис. 1, а, где области подгиба выделены жирными линиями). Для их моделирования секторами тороидов необходимо, строго говоря, задавать тороиды с разными постоянными α_{NT} . Расчет, учитывающий различие параметров поверхности подгиба на КЧ разной кривизны, был проведен и не привел к сильному изменению даже количественных результатов по сравнению с изложенными далее. Кроме того, что условие ортогональности связей поверхности КЧ в точке их пересечения, предложенное Ноланом в [14], не всегда согласуется с данными детального изучения контактов графеновых плоскостей с КЧ [15]. Поэтому приближение постоянства коэффициента α_{NT} представляется вполне достаточным. Слагаемое

$$\Delta E_g^{(2)} \approx \rho_{m_0} \Delta E_{\text{Me-C}} \quad (3)$$

учитывает те атомы углерода на кромке островка, которые в отличие от графита соединены лишь с двумя другими атомами углерода и двумя (или одним) атомами в расплаве. В [8] они условно названы радикалами. Зависимость числа радикалов ρ_{m_0} от m_0 выписана в п. 2 Приложения. Величина $\Delta E_{\text{Me-C}}$ определена в общем случае как разность энергий связи (отрицательных величин) между радикалом островка и атомом углерода в графите. Если же энергию связи атома углерода в графеновой плоскости графита E_{CC} и энергию связи радикал-атом расплава $E_{\text{melt-C}}$ определять уже как положительные величины, то $\Delta E_{\text{Me-C}} \approx 3E_{\text{CC}} - (2E_{\text{C-C}} + E_{\text{melt-C}})$. В пределе малых мольных долей углерода $X \rightarrow 0$ имеем $\Delta E_{\text{Me-C}} \rightarrow \Delta E_{\text{Me-C}}^{(0)} \approx E_{\text{CC}} - 2E_{\text{Me-C}}$. Более точное выражение, как показано в п. 3 Приложения, имеет вид

$$\Delta E_{\text{Me-C}} = \Delta E_{\text{Me-C}}^{(0)} + X(3E_{\text{Me-C}} - E_{\text{CC}}). \quad (4)$$

Численное значение величины $\Delta E_{\text{Me-C}}$ существенно меньше каждого из значений $E_{\text{CC}} \approx 6-6.5 \text{ eV}$ и $2E_{\text{Me-C}} \approx 5-7 \text{ eV}$, определяемых из квантово-химических методов AM1 и PM3 для чисто углеродных кластеров в ZINDO-1 для молекул Me-C [8].

Слагаемое $\Delta E_g^{(3)}$ учитывает искажения связей в трубчатой части УНТ по сравнению с графитом и выражается через m_L — число ярусов гексагонов в трубчатой части УНТ: $\Delta E_g^{(3)} = \alpha_{\text{NT}} m_L$. Слагаемое $\Delta E_g^{(4)}$ связано с разрывом ван-дер-ваальсовых связей атомов углерода в островке с атомами расплава в момент образования УНТ и может быть выражено через энергию ван-дер-ваальсового взаимодействия $A > 0$ одного атома металла данного сорта с бесконечной графеновой плоскостью

$$\Delta E_g^{(4)} \approx A g. \quad (5)$$

В случае продолжающегося расширения островка (случай SP) члены $\Delta E_g^{(3)}$, $\Delta E_g^{(4)}$ в ΔG_g отсутствуют. В случае DW $\Delta E_g^{(1)}$ и $\Delta E_g^{(4)}$ нужно учитывать для каждого из слоев. Полностью формулы для ΔG_g во всех трех вариантах (SP, SW, DW) развития исходного островка размером m_0 выписаны в п. 4 Приложения.

3. Результаты расчета

Результаты расчета для зависимостей изменения энергии Гиббса от m_0 приведены на рис. 3–5. Вместо функций $\Delta G_g^{(\text{SP})}$, $\Delta G_g^{(\text{SW})}$, $\Delta G_g^{(\text{DW})}$ на вертикальных осях этих рисунков даны величины $\Delta \tilde{G}_g(g_0) = \Delta G_g + gTw$, которые при температурах $T \leq 1500 \text{ K}$ (и соответственно малых X) почти не зависят от X . Качественная картина результатов определяется тогда всего тремя параметрами: $\Delta E_{\text{Me-C}}$, A и радиусом КЧ $R_{\text{КЧ}}$. Приведенные в [8] зависимости A от положения элемента в Периодической таблице, показывают, что A минимально именно для тех элементов, которые являются катализаторами роста УНТ: металлов группы железа и далее

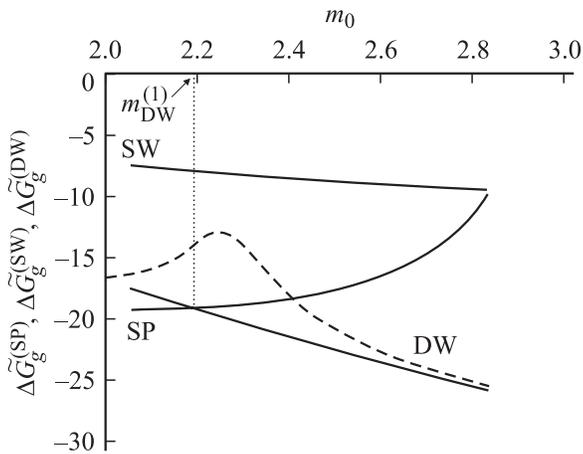


Рис. 3. Зависимости $\Delta \tilde{G}_g^{(\text{SP})}$, $\Delta \tilde{G}_g^{(\text{SW})}$, $\Delta \tilde{G}_g^{(\text{DW})}$ от m_0 . Радиус КЧ $R_{\text{КЧ}} = 5 \text{ \AA}$, $\Delta E_{\text{Me-C}} = -2.0 \text{ eV}$.

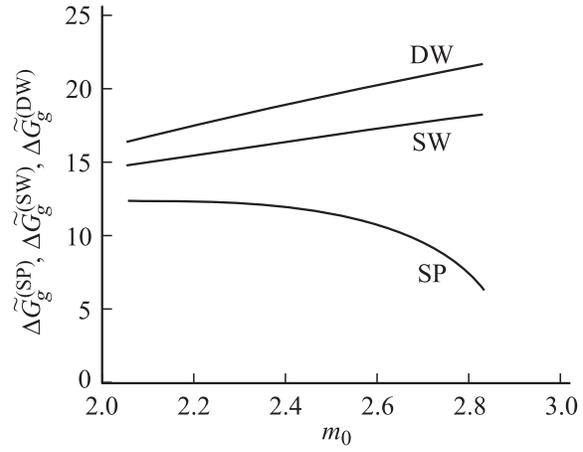


Рис. 4. Зависимости $\Delta \tilde{G}_g^{(\text{SP})}$, $\Delta \tilde{G}_g^{(\text{SW})}$, $\Delta \tilde{G}_g^{(\text{DW})}$ от m_0 . $R_{\text{КЧ}} = 5 \text{ \AA}$. $\Delta E_{\text{Me-C}} = 0$.

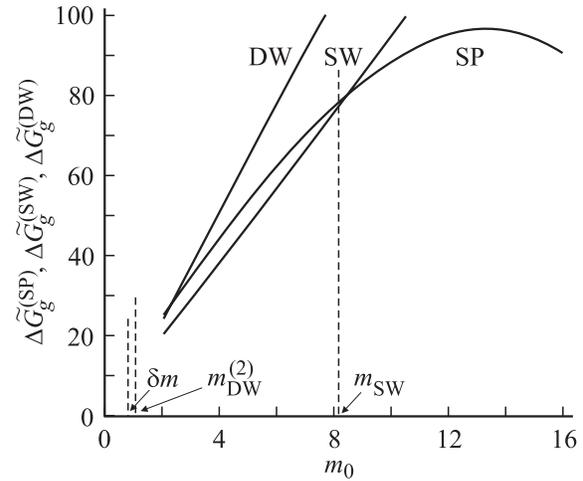


Рис. 5. Зависимости $\Delta \tilde{G}_g^{(\text{SP})}$, $\Delta \tilde{G}_g^{(\text{SW})}$, $\Delta \tilde{G}_g^{(\text{DW})}$ от m_0 . $R_{\text{КЧ}} = 40 \text{ \AA}$. $\Delta E_{\text{Me-C}} = 0.4 \text{ eV}$.

платиноидов. В настоящей работе принято $A \approx 0.035 \text{ eV}$, что примерно соответствует атомам группы железа.

Важно отметить, что ни одна из кривых $\Delta \tilde{G}_g^{(\text{SP})}$, $\Delta \tilde{G}_g^{(\text{SW})}$, $\Delta \tilde{G}_g^{(\text{DW})}$ не описывает реальную историю островка (даже кривая $\Delta \tilde{G}_g^{(\text{SP})}$). Это связано с тем, что непосредственно перед отрывом нанотрубки островок должен иметь в точности шесть пентагонов. Возможность же его распространения по поверхности предусматривает, чтобы число пентагонов было меньше шести. Приведенные кривые нужны лишь для определения типа возникающего объекта. Можно полагать, что в действительности рост островка идет „методом проб и ошибок“: при размере островка, недостаточном для отрыва УНТ от КЧ, „лишние“ пентагоны разрушаются и дают островку возможность увеличиться в размере.

На рис. 3 показаны зависимости для большого по абсолютной величине отрицательного $\Delta E_{\text{Me-C}}$ при $R_{\text{КЧ}} = 5 \text{ \AA}$. Видно, что может возникать только ДНТ с размером внешнего слоя $m_0 > m_{\text{DW}}^{(1)}$ (рис. 3). Физически

такой результат соответствует случаю, когда выделение на границе островка каждого отдельного атома углерода, еще связанного с расплавом химически, энергетически выгодно, и чем больше таких атомов, тем выгоднее ситуация в целом. Очевидно тогда, что начиная с некоторого достаточно большого размера островка более выгодным, чем дальнейшее увеличение островка, является качественный скачок — почти мгновенное удвоение числа таких атомов. С этим и связано условие $m_0 > m_{DW}^{(1)}$.

Следует заметить, что образование ДНТ, безусловно выгодное при больших отрицательных ΔE_{Me-C} с термодинамической точки зрения, связано с преодолением некоторого потенциального барьера при формировании каждого нового кольца гексагонов (штриховая линия на рис. 3). Действительно, если данное кольцо с минимальным числом радикалов сформировано, рост следующего кольца начинается с появления гексагонального выступа и сопровождается значительной деформацией поверхности островка. Предложенная термодинамическая модель этого обстоятельства, естественно, не учитывает.

Описанное поведение кривых наблюдается, если ΔE_{Me-C} меньше некоторой отрицательной величины $\Delta E_{Me-C}^{(1)}$, зависящей от радиуса КЧ, причем с ростом ΔE_{Me-C} минимальный размер ДНТ растет (кривые 1–4 на рис. 6).

При ΔE_{Me-C} больше $\Delta E_{Me-C}^{(1)}$, но меньше некоторого $\Delta E_{Me-C}^{(2)}$ ничего, кроме капсулирования, происходить не может: кривые $\Delta G_g^{(SW)}$ и $\Delta G_g^{(DW)}$ всегда лежат выше кривой $\Delta G_g^{(SP)}$ (рис. 4).

При $\Delta E_{Me-C} > \Delta E_{Me-C}^{(2)}$ ситуация становится неоднозначной. Возможно образование как ОНТ с числом

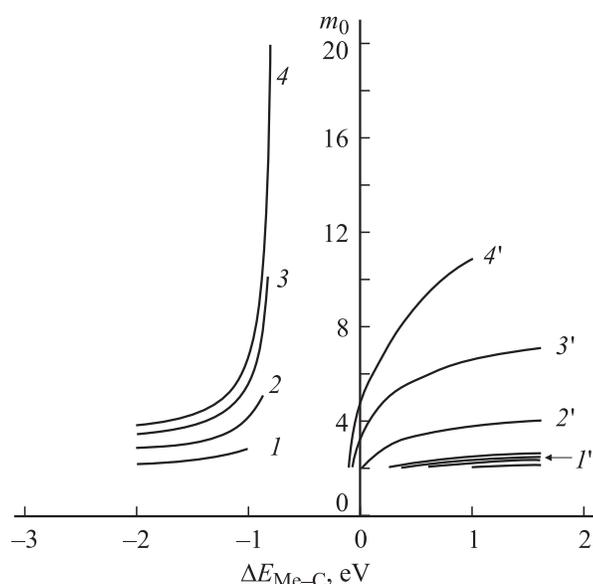


Рис. 6. Зависимости минимальных и максимальных размеров однослойных и двухслойных нанотрубок от величины $\Delta E_{Me-C}^{(1)}$ и радиуса КЧ R_{KP} . R_{KP} , Å: 1 — 5, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 40 (пояснения в тексте).

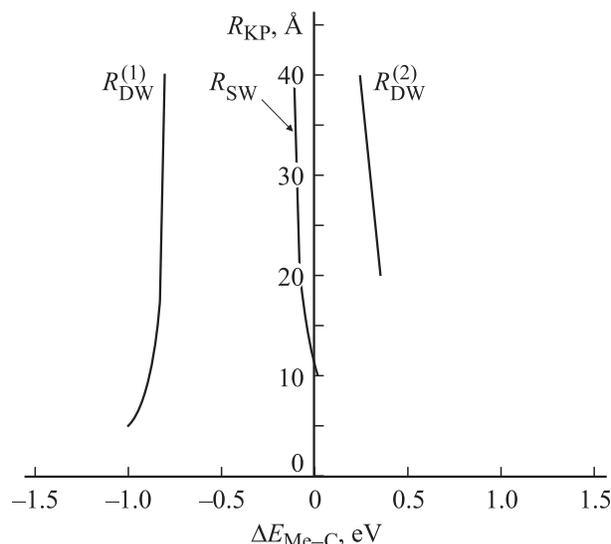


Рис. 7. Область значений ΔE_{Me-C} , R_{KP} , при которых возможно возникновение ОНТ и ДНТ.

колец $m < m_{SW}$, так и ДНТ в узком интервале малых размеров δm : $m < m_{DW}^{(2)}$ (рис. 5). Это и понятно: все слабые $\Delta G_g^{(SW)}$, выражающие возможное преимущество варианта SW по сравнению с SP, линейны по m_0 и могут проявиться лишь при небольшом размере. При этом максимально разрешенный размер ОНТ растет вместе с ΔE_{Me-C} и несколько уменьшается по мере роста размера КЧ (кривые 1'–4' на рис. 6). Образование ДНТ возможно лишь для капли размером не менее 8–10 Å (иначе ей просто негде на этой КЧ разместиться) и ограничено весьма максимальным размером $m_{DW}^{(2)}$, который почти не зависит от размера капли: кривые $m_{DW}^{(2)}(\Delta E_{Me-C})$ на рис. 6 группируются вблизи кривой 1'.

Вся область значений ΔE_{Me-C} , R_{KP} , при которых возможно возникновение ОНТ и ДНТ, показана на рис. 7. Левее кривой $R_{DW}^{(1)}$ возможно образование ДНТ с размером более $m_{DW}^{(1)}(\Delta E_{Me-C})$, правее R_{SW} — ОНТ с размером менее $m_{SW}(\Delta E_{Me-C})$, правее $R_{DW}^{(2)}$ — ДНТ с размером менее $m_{DW}^{(2)}(\Delta E_{Me-C})$.

Картина на рис. 7 иллюстрирует возможность описания в рамках модели и „настоящих“ МНТ с $m \gg 2$. На правой половине рисунка места для МНТ нет, но они без труда могут конкурировать с ДНТ на левой его половине, т. е. при $\Delta E_{Me-C} < \Delta E_{Me-C}^{(1)}$.

Как уже отмечалось, в нулевом приближении описанная картина не зависит от пересыщения. Достаточность этого упрощения определяется возможностью сопоставления с экспериментом. Фактически выбор альтернативы SP–SW–DW определяется дополнительными условиями, требующими достижения некоторого минимального уровня пересыщения.

1) Развитию УНТ, возникшей после отрыва островка от границы расплава, должно быть термодинами-

чески выгодно. Поэтому выигрыш от извлечения дополнительного числа атомов углерода в каждом ярусе трубчатой части УНТ должен перекрывать проигрыш в энергии связи, обусловленный ростом области дополнительного напряжения, т.е. должно выполняться условие $\rho_m T w - \alpha_{\text{НТ}} > 0$. Оно устанавливает минимальный радиус нанотрубки (с учетом формулы (П7) в п. 2 Приложения) при каждом w

$$m_{\text{min}} = \alpha_{\text{НТ}} / 12 T w, \quad (6)$$

этот результат не зависит от радиуса КЧ и дает при значениях $w \leq 1$, оцененных в [16], величину $m_{\text{min}} \approx 2-3$.

2) Характерный размер перехода с кривой SP на кривые SW, DW должен приходиться на область размеров УНТ правее максимума кривой SP, который с ростом пересыщения сдвигается в сторону малых размеров. С помощью (П10) в п. 4 Приложения нетрудно показать, что это условие по сути близко к (6).

Очевидно, что выполнимость (6) в процессе роста островка определяется быстротой роста пересыщения, которое можно найти лишь из решения кинетической задачи. Такому решению и посвящена работа [16]. Результатами этой работы будем по мере необходимости пользоваться далее.

4. Сопоставление результатов расчета с экспериментом

Перечислим основные экспериментальные результаты, которые могут быть проверены в рамках предложенной модели.

1) При выращивании нанотрубок как CVD- [11,12], так и дуговыми [10] методами в режимах, когда формируются в основном двухслойные (а не многослойные) нанотрубки, наблюдается два вида ДНТ: большие (с диаметром 3–6 nm и не связанные в пучки) и узкие (диаметром 2–3 nm).

2) С ростом температуры доля ДНТ увеличивается по сравнению с долей ОНТ [12].

3) С ростом температуры диаметры ОНТ растут для одних и тех же катализаторов как при использовании CVD-метода [12], так и при лазерном испарении [17].

4) Диаметр дуговых ОНТ растет вместе с давлением [18].

В рамках предложенной модели результат 1 связан с тем, что в условиях одного эксперимента параметры A и разность $\Delta E_{\text{Me-C}}^{(0)}$ (представляющая собой по определению малую разность двух больших величин) могут меняться в весьма широких пределах и зависеть от размера КЧ. Поэтому два типа ДНТ просто соответствуют правому и левому семействам графиков на рис. 6.

Результат 2 естественным образом следует из рассмотрения ансамбля островков с $\Delta E_{\text{Me-C}} > \Delta E_{\text{Me-C}}^{(2)}$: доля островков, ставших ДНТ в интервале δn , экспоненциально растет с ростом T и уменьшает долю островков, превращающихся в ОНТ большего размера.

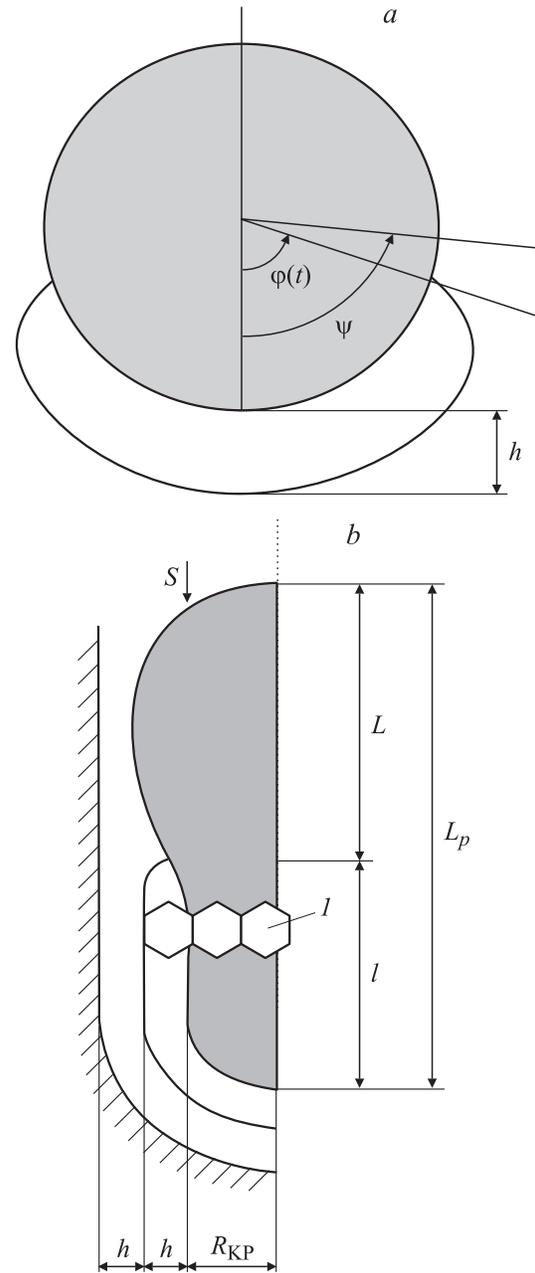


Рис. 8. Сфероидальная КЧ с растущим на ее поверхности островком (a) и моделирующая эту ситуацию задача о длинной и узкой КЧ расплава в поре подложки [16] (b). I — ориентация гексагонов в УНТ типа „zigzag“ по отношению к направлению перемещения границы островка.

Результат 2 связан с тем, что с увеличением температуры величина $X \approx X_{\text{Sat}}(T)$ резко растет, а с ней растет и величина $\Delta E_{\text{Me-C}}$, определяемая из (6). При этом, как видно из рис. 6, размер возникающей УНТ также увеличивается. В случае $\Delta E_{\text{Me-C}} < \Delta E_{\text{Me-C}}^{(1)}$ этот размер является возможным, и соответствие результату 2 очевидно. При $\Delta E_{\text{Me-C}} > \Delta E_{\text{Me-C}}^{(2)}$ кривые на рис. 6 дают, напротив, лишь верхнюю границу размера трубки. Для определения же нижней границы необходимо исследо-

вать, как меняется величина w при расширении островка по поверхности КЧ в зависимости от координаты границы островка (угловой или линейной; рис. 8, *a*). При этом информацию о сложном двумерном объекте — островке на поверхности КЧ — можно почерпнуть из рассмотрения более простого модельного объекта — длинной и узкой КЧ расплава, находящейся в поре подложки (радиус частицы $R_{\text{КР}} \ll L_p$; L_p — длина поры). Такое рассмотрение проведено в [16] и вполне применимо к нашей ситуации, так как диффузия углерода в область стока фактически идет вдоль поверхности КЧ, которую можно считать одномерным объектом. Его необходимо лишь дополнить учетом распределенного источника атомов углерода при $x > l$ (рис. 8, *b*), считая, что при $x < l$ цилиндрический островок, охватывающий расплав, уже сформирован. Очевидно, область $x > l$ моделирует диапазон углов $\psi > \varphi(t)$ (рис. 8, *a*), область $x < l$ — сегмент КЧ, уже прикрытый островком ($\psi < \varphi(t)$). Как отмечено в [16], существует два предельных случая расширения островка: медленное, когда во всем объеме КЧ успевает сформироваться квазистационарное распределение концентрации углерода, и быстрое, когда концентрация на линии стока не успевает заранее „узнать“ о перемещении этой линии. В первом случае концентрация на линии стока $x = l$ меняется как

$$n^{(\text{slow})} \approx n_S + \left(\frac{t}{\tilde{l}} + \frac{l}{2D} \right) \frac{l^\Phi}{l^\Phi + L^\Phi} \times \frac{\Gamma(R_{\text{КР}} + 2L_p) - \Gamma_1 R_{\text{КР}}}{R_{\text{КР}}}, \quad 1 < \Phi < 2,$$

во втором — как

$$n^{(\text{fast})} \approx n_S + \frac{\Gamma}{L_p R_{\text{КР}}} \left(t(2L_p + R_{\text{КР}}) + \frac{R_{\text{КР}} l^2}{2D} \right)$$

в зависимости от безразмерного параметра $p = \frac{\Gamma_1 \pi R_{\text{НТ}}^2 l^{(t)}}{N_L^{(t)} 2D} \frac{L_p}{2D}$. Оценки, сделанные в [18], показывают, что всегда реализуется случай $p \ll 1$ (slow), т.е. сток успевает „сравливать“ избыточное пересыщение и за счет этого концентрация в его окрестности понижается. В выражение для p входят следующие параметры: $R_{\text{НТ}} = R_{\text{КР}} + h$, $D \approx 3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ — коэффициент диффузии углерода в жидком металле, $N_L^{(t)}$ — приращение числа атомов в боковой стенке УНТ при формировании еще одного яруса гексагонов, $l_L^{(t)}$ — ширина яруса. В случае УНТ типа „zigzag“ (l на рис. 8, *b*) $N_L^{(t)} \approx \frac{4\pi R_{\text{НТ}}}{a\sqrt{3}}$, $l_L^{(t)} = 3a/2$. Константа Γ_1 в $n^{(\text{slow})}$, $n^{(\text{fast})}$ — плотность стока в нулевой момент времени, отнесенная к поперечному сечению поры, зависимость координаты стока от времени $l(t)$ определяется соотношением $l = \beta \Gamma_1 \frac{n}{n_S} t$, где $\beta = \frac{\pi R_{\text{НТ}}^2 l_L^{(t)}}{N_L^{(t)}}$, концентрации n , $n_S = n_S(l(t))$. В случае

трубки типа „zigzag“

$$\beta = \frac{3a^2 R_{\text{НТ}} \sqrt{3}}{8} \approx 0.65 a^2 R_{\text{НТ}}. \quad (7)$$

Интересно, что качественная зависимость логарифма пересыщения w от температуры (а именно она нас и интересует) при заданной координате l практически одинакова при больших и малых p . После перехода в безразмерным переменным $\tilde{l} = l/L_p$, $y = \Gamma/(\beta \Gamma_1 n_S)$, $q = (\beta \Gamma_1 / L_p)(L_p^2 / 2D)$, $\varepsilon = \Gamma_1 / \Gamma$, $\rho = 2L_p / R_{\text{НТ}}$ величины w при $p \rightarrow 0$ и $p \rightarrow \infty$ составляют

$$w^{(\text{slow})} = (y + q\tilde{l}) \frac{\tilde{l}^\Phi}{1 + \tilde{l}^\Phi} (1 - \varepsilon + \rho(1 - \tilde{l})),$$

$$w^{(\text{fast})} = [p\tilde{l}(1 + \rho(1 - \tilde{l})) + q\tilde{l}^2] / (1 - \tilde{l}).$$

При малых p и $\tilde{l} \rightarrow 0$ $w^{(\text{slow})} \approx y(1 - \varepsilon + \rho)$, причем y , ε и ρ не зависят от T . Тогда $\partial w / \partial T \approx dy / dT$. Требование $dy / dT < 0$ означает, что плотность стока растет с температурой быстрее, чем плотность источника. Тот же результат справедлив и при $p \rightarrow \infty$, $\tilde{l} \rightarrow 0$. При $p \rightarrow \infty$, $\tilde{l} \rightarrow 1$ имеем $w^{(\text{fast})} \approx y + q$, $\partial w^{(\text{fast})} / \partial T \approx dy / dT + dq / dT$. Это условие более сильное, чем $dy / dT < 0$. В предположении экспоненциальной зависимости $\Gamma, \Gamma_1 \sim \exp(-B_{\Gamma, \Gamma_1} / T)$ от температуры $dy / dT + dq / dt < 0$ выполняется, если $(B_{\Gamma_1} - B_\Gamma) / B_\Gamma > \beta \Gamma_1 L_p / 2D$, т.е. разница между показателем степени должна превышать некоторую величину.

Если это условие выполнено, то по мере возрастания температуры рост пересыщения с увеличением островка идет медленнее. Поэтому размер островка, отвечающий необходимому для рождения УНТ значению w в (6), оказывается в случае большей температуры выше, что соответствует эксперименту.

То, что $dy / dT < 0$, весьма трудно проверить детально, так как информации о температурном поведении Γ_1 и Γ явно мало. Однако тенденцию изменения свободной энергии Гиббса при переходе от углерода в составе носителя к растворенному углероду и затем к углероду в составе УНТ оценить можно. Для этого достаточно рассчитать изменение энтальпии и колебательной энтропии УНТ при выделении, например, одного яруса гексагонов, а затем теплоты и энтропии реакций перехода носителя (например, метана) в водород, отнесенные к требуемому числу атомов углерода. Расчет показал, что с ростом температуры Γ увеличивается весьма слабо или даже начинает убывать, так как изменение G мало и прямая реакция сильно компенсируется обратной. Напротив, поток Γ_1 практически не компенсируется обратной реакцией вплоть до очень высокой температуры ввиду значительного выигрыша в энергии Гиббса при суммарном переходе углеродный носитель \rightarrow очередной ярус УНТ + водород.

Таким образом, с увеличением температуры рост пересыщения на границе островка происходит все более медленно, и критический для рождения УНТ размер островка, задаваемый условием (6), достигается при большем его размере. Это и соответствует результату 2.

Приведенный выше анализ температурной зависимости размера УНТ объясняет и результат 4, хотя в случае роста нанотрубки из сферической КЧ без подложки выделенного направления роста УНТ не существует, а температура в дуге является „скрытым“ параметром, не известным достоверно. Поэтому для объяснения результата 4 необходимо дополнительно использовать наши ранние расчетные данные (см., например, [19]).

Такому рассмотрению будет посвящена отдельная работа. В ней будет также показано, почему модель роста нанотрубки из КЧ, пересыщенной углеродом, применима не только к случаю CVD-вариантов выращивания УНТ, но и к случаю дуги. Никакие дополнительные механизмы газофазного роста УНТ, предлагаемые, например, в [20], при этом, скорее всего, не реализуются, и для их конструирования нет необходимости.

5. Выводы

1) Тип УНТ, формируемой на основе КЧ небольшого диаметра (до 50–80 Å), определяется диаметром КЧ, температурой и всего двумя параметрами катализатора: энергией ван-дер-ваальсова взаимодействия одного атома катализатора с бесконечной графеновой плоскостью и энергией химической связи атома катализатора с углеродом.

2) Результаты, полученные на основе рассмотренной модели, объясняют закономерности изменения характера нанотрубок при изменении внешних условий: температуры (при CVD- и лазерном росте УНТ) и давления (при их дуговом выращивании).

Приложение

1) Легко показать, что в плоском островке, включающем m_0 слоев, причем шесть гексагонов расположены в слое с номером m_0 , число атомов составляет

$$g_0^{(\text{plane})} = 6(m_0 + 1)^2 - 6 = 6m_0(m_0 + 2). \quad (\text{П1})$$

В сегменте фуллера радиусом $R_F = R_{\text{КР}} + h$, включающем m_0 колец и состоящем из пентагонов и гексагонов, число атомов составляет

$$g_0 = \frac{8\pi R_F^2}{3a^2\sqrt{3}} \sin^2 \left(\frac{a\Psi}{2R_F} \sqrt{m_0(m_0 + 2)} \right), \quad (\text{П2})$$

где множитель $8\pi R_F^2/3a^2\sqrt{3}$ — полное число атомов в фуллере, параметр Ψ определяется из условия соответствия, при $m_0 \rightarrow 0$ $g_0 \rightarrow g_0^{(\text{plane})}$, откуда следует $\Psi^2 = 9\sqrt{3}/\pi$.

2) Если на основе островка возникает ДНТ типа „zigzag“, приподнятая на расстояние $2h$ над поверхностью КЧ (поверхность 2 на рис. 1, а), число атомов в ней примерно равно

$$g_{\text{extern}} \approx \frac{8\pi R_F^2}{3a^2\sqrt{3}} \sin^2 \left(\frac{a\Psi}{2R_F} \sqrt{m_0(m_0 + 2)} \right) + \frac{4\pi R_{\text{extern}}}{a\sqrt{3}} \frac{2h}{3a}, \quad (\text{П3})$$

где внешний радиус R_{extern} определяется следующим образом: угловая полуширина сферического сегмента, содержащего m_0 слоев, составляет $\varphi \approx m_0 a \Psi / R_F$, откуда получаем

$$R_{\text{extern}} = R_F \sin \frac{m_0 a \Psi}{R_F}.$$

Число атомов во внутреннем слое с числом колец $m' = m_0 - h/a\Psi$ равно

$$g_{\text{intern}} = \frac{8\pi R_F^2}{3a^2\sqrt{3}} \sin^2 \left(\frac{a\Psi}{2R_F} \sqrt{m'(m' + 2)} \right).$$

Изменение числа атомов при выделении внутреннего островка составляет тогда

$$\Delta g = \frac{8\pi R_F^2}{3a^2\sqrt{3}} \sin^2 \left(\frac{a\Psi}{2R_F} \sqrt{m'(m' + 4)} \right) + \frac{4\pi R_F \sin \frac{m_0 a \Psi}{R_F}}{a\sqrt{3}} \frac{2h}{3a}. \quad (\text{П4})$$

В случае дальнейшего расширения островка это число атомов идет на увеличение числа колец в нем до величины \tilde{m} , определяемой уравнением

$$g_0 + \Delta g = \frac{8\pi R_F^2}{3a^2\sqrt{3}} \sin^2 \left(\frac{a\Psi}{2R_F} \sqrt{\tilde{m}(\tilde{m} + 2)} \right), \quad (\text{П5})$$

для ОНТ на формирование m_L ярусов гексагонов в стеночной части трубки идет

$$m_L = \frac{\Delta g}{4\pi R_{\text{extern}}} a\sqrt{3} = \frac{\Delta g}{4\pi R_F \sin \frac{m_0 a \sqrt{3}}{R_F}} a\sqrt{3}. \quad (\text{П6})$$

Число радикалов в островке из m_0 колец составляет, как легко показать, величину порядка

$$\rho_{m_0} \approx \frac{1}{2} \frac{dg}{dm_0} = \frac{1}{2} \frac{8\pi R_F^2}{3a^2\sqrt{3}} \frac{a\Psi}{2R_F} \sin \left(\frac{a\Psi}{R_F} m_0 \right) = 6 \frac{R_F}{a\Psi} \sin \left(\frac{a\Psi}{R_F} m_0 \right), \quad (\text{П7})$$

которая в случае плоской поверхности КЧ стремится к $6m_0$.

3) Величина $\Delta E_{\text{Me-C}}$ определена как разность модулей энергии связи между атомом углерода в графеновом фрагменте и в положении радикала

$$\Delta E_{\text{Me-C}} \approx 3E_{\text{CC}} - \left[2E_{\text{CC}} + (X^2 2E_{\text{CC}} + X(1-X) \times (E_{\text{CC}} + E_{\text{Me-C}}) + 2(1-X)^2 E_{\text{Me-C}}) \right].$$

Поскольку при температурах в пределах 1000°C $X \approx 0.03-0.05$ весьма мало, разность $\Delta E_{\text{Me-C}} \approx E_{\text{CC}}(1-X) - E_{\text{Me-C}}(2-3X)$ и почти не зависит от X (и соответственно от пересыщения).

4) Число ярусов гексагонов в нанотрубке-тороиде с числом колец пентагонов-гексагонов, равным m_0 составляет

$$(4\pi R_F/3a) \sin \frac{m_0 a \Psi}{R_F}.$$

Тогда, учитывая, что подгиб островков к поверхности КЧ идентичен примерно 1/4 части нанотрубки, скрученной в тороид, получим для соответствующей энергии искажения $\frac{1}{4} \alpha_{\text{NT}} (4\pi R_{\text{NT}}/3a) \sin \frac{m_0 a \Psi}{R_F}$ (что стремится к $\alpha_{\text{NT}} \frac{\pi \Psi}{3} m_0$ в случае плоской КЧ). Тогда

$$\Delta F_g^{(\text{SP})} = \tilde{\alpha} + 6 \frac{R_F}{a \Psi} \sin \left(\frac{a \Psi}{R_F} \tilde{m} \right) \Delta E_{\text{Me-C}} - g w \quad (\text{П8})$$

(в случае плоской поверхности КЧ $\Delta G_g^{(\text{SP})} = \tilde{\alpha} + 6\tilde{m} \times \Delta E_{\text{Me-C}} - g w$), где

$$\tilde{\alpha} = \alpha_{\text{NT}} \frac{\pi R_F}{3a} \sin \frac{\tilde{m} a \Psi}{R_F}, \quad (\text{П9})$$

$$\Delta G_g^{(\text{SW})} = \alpha_0 + 6 \frac{R_F}{a \Psi} \sin \left(\frac{a \Psi}{R_F} m_0 \right) + \alpha_{\text{NT}} m_L + A \frac{8\pi R_F^2}{3a^2 \sqrt{3}} \sin^2 \left(\frac{a \Psi}{2R_F} m_0 \right) - g w, \quad (\text{П10})$$

где

$$\alpha_0 = \alpha_{\text{NT}} \frac{\pi R_F}{3a} \sin \frac{m_0 a \Psi}{R_F} \quad (\text{П11})$$

(в случае плоской поверхности КЧ $\Delta G_g^{(\text{SW})} = \alpha_0 + 6m \times \Delta E_{\text{Me-C}} + \alpha_{\text{NT}} m_L + 6A m_0^2 - g w$).

$$\Delta G_g^{(\text{DW})} = \alpha_0 + \alpha' + 6 \frac{R_F}{a \Psi} \left(\sin \left(\frac{a \Psi}{R_F} m_0 \right) + \sin \left(\frac{a \Psi}{R_F} m' \right) \right) + \alpha_{\text{NT}} \frac{2h}{3a} - g w, \quad (\text{П12})$$

где

$$\alpha_0 = \alpha_{\text{NT}} \frac{\pi R_F \sin \frac{m_0 a \Psi}{R_F}}{3a}, \quad \alpha' = \alpha_{\text{NT}} \frac{\pi R_F \sin \frac{m' a \Psi}{R_F}}{3a}, \quad (\text{П13})$$

(в случае плоской поверхности КЧ $\Delta G_g^{(\text{DW})} = \alpha_0 + \alpha' + 6(m_0 + m') \Delta E_{\text{Me-C}} + \alpha_{\text{NT}} (2h/3a) - g w$).

Список литературы

- [1] Е.И. Гиваргизов. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. Наука, М. (1977). 304 с.
- [2] Z.F. Ren, Z.P. Huang, J.W. Xu, J.H. Wang, P. Bush, M.P. Siegal, P. Provenco. Science **282**, 1105 (1998).
- [3] S.L. Sung, S.H. Tsai, C.H. Tseng, F.K. Chiang, X.W. Liu, H.C. Shih. Appl. Phys. Lett. **74**, 197 (1999).
- [4] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck. Appl. Catalys. A **253**, 2, 337 (2003).
- [5] G.O. Tibbets. J. Cryst. Growth **66**, 632 (1984).
- [6] H. Kanzow, A. Ding. Phys. Rev. B **60**, 15, 11 180 (1999).
- [7] V. Jordain, H. Kanzow, M. Castignolles, A. Loiseau, P. Bernier. Chem. Phys. Lett. **364**, 27 (2002).
- [8] Н.И. Алексеев. ЖТФ **74**, 9, 63 (2004).
- [9] Р.А. Буянов. Закоксывание катализаторов. Наука, Новосибирск (1983). 578 с.
- [10] J.L. Hutchison, N.A. Kiselev, E.P. Krinichnaya, A.V. Krestinin, R.O. Loutfy, A.P. Morawsky, V.E. Muradyan, E.D. Obraztsova, J. Sloan, S.V. Terekhov, D.N. Zakharov. Carbon **39**, 761 (2001).
- [11] R.R. Basca, Ch. Laurett, A. Peigney, W.S. Basca, Th. Vaugien, A. Rousset. Chem. Phys. Lett. **323**, 566 (2000).
- [12] T. Hiraoka, T. Kawakubo, J. Kimura, R. Taniguchi, A. Okamoto, T. Okazaki, T. Sugai, Y. Ozeki, M. Yoshikawa, H. Shinohara. Chem. Phys. Lett. **382**, 679 (2003).
- [13] А.В. Елецкий. УФН **172**, 4, 401 (2002).
- [14] P.E. Nolan, D.C. Lynch, A.H. Cutler. Carbon **34**, 6, 817 (1996).
- [15] V.V. Kovalevski, A.N. Safronov. Carbon **36**, 963 (1998).
- [16] Н.И. Алексеев. ФТТ **48**, 8 1527 (2006).
- [17] S. Bando, S. Asaka, Y. Saito, A.M. Rao, L. Grigorian, E. Richter, P.C. Eklund. Phys. Rev. Lett. **80**, 17, 3779 (1998).
- [18] Y. Saito, Y. Tani. J. Phys. Chem. B **104**, 2495 (2000).
- [19] Н.И. Алексеев, Г.А. Дюжев. ЖТФ **71**, 5, 71 (2001).
- [20] А.В. Крестинин. Рос. хим. журн. **48**, 5, 21 (2004).