

Расчет размеров индивидуальных малостенных углеродных нанотрубок и их пучков

© Н.И. Алексеев^{*,**}, В.Д. Гончаров^{***}, Н.А. Чарыков^{**}

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

** ЗАО „Инновации ленинградских институтов и предприятий“,
Санкт-Петербург, Россия

*** Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ),
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: aleks@mail.ioffe.ru, NIAlekseyev@iitp.ru

(Поступила в Редакцию 13 апреля 2009 г.

В окончательной редакции 1 августа 2009 г.)

В рамках задачи о нуклеации углеродных нанотрубок из каталитических частиц, пересыщенных углеродом, получены температурные зависимости числа зарождающихся одностенных и малостенных нанотрубок, а также их диаметра в широком диапазоне параметров модели. Они показывают, что вначале происходит зарождение и рост индивидуальных нанотрубок и лишь затем они могут объединяться в пучки. Механизм формирования пучков в предложенной модели вытекает из анализа установившегося роста нанотрубок на уровне выделения отдельных углеродных атомов, выполненного методами квантовой химии. В процессе роста нанотрубки ее ось вращается относительно нормали к поверхности каталитической частицы. Это и ведет к сшиванию нанотрубок в пучки. Построена характерная диаграмма областей существования индивидуальных одностенных, малостенных и многостенных нанотрубок и их пучков в зависимости от температуры и размера каталитических частиц.

1. Введение

Разные потенциальные применения углеродных нанотрубок (УНТ) предъявляют совершенно различные требования к их характеристикам: числу стенок, обязательности использования индивидуальных нанотрубок или допустимости их пучков, хиральности и др.

В связи с этим актуален аналитический расчет таких характеристик из наиболее общей и в то же время простой модели. Сконцентрируем основное внимание на модели, адекватной CVD-технологии получения нанотрубок (CVD — chemical vapor deposition, химическое осаждение из газовой фазы) — наиболее распространенной и коммерчески значимой в настоящее время. В основе CVD-технологии лежит механизм пересыщения углеродом частицы каталитического металла (далее каталитической частицы (КЧ)) и выделения этого углерода в твердой фазе. Как правило, источником углерода является газофазный носитель, разлагающийся на поверхности КЧ. В некоторых реализациях синтеза нанотрубок такой механизм тождествен известному механизму пар–жидкость–кристалл [1], при котором пересыщенная КЧ находится на растущем конце нанотрубки или нановолокна и непрерывно поставляет в него материал нанотрубки или волокна (в данном случае углерод). Применительно к синтезу нанотрубок теоретическая модель роста построена в [2,3]. Такие волокна растут при сравнительно низких температурах (до 600–700°C) на больших КЧ (более 20 nm в диаметре).

2. Модель нуклеации углеродных островков на поверхности каталитической частицы — зародышей углеродных нанотрубок

Модель синтеза малостенных углеродных нанотрубок, т. е. нанотрубок с числом слоев (2–4), развивалась нами в работах [4–7].

Модель была принципиально аналитической и использовала численные расчеты структуры углеродных кластеров (методами молекулярной механики и квантовой химии (КХ)) лишь по мере необходимости для определения параметров модели. Эти параметры характеризуют взаимодействие углеродных атомов с КЧ, по сути своей весьма приближенны, но способны серьезно влиять на результаты расчета (диаметр углеродных нанотрубок и их пучков, необходимый диапазон температур и т. д.). Поэтому необходимым элементом теории должен быть подробный анализ результатов в широком диапазоне всех без исключения параметров модели. Это и является одной из целей настоящей работы.

Суть предложенной в [4–7] модели состоит в следующем. Пересыщение КЧ углеродом достигается за счет каталитического пиролиза газофазного углеродного носителя на поверхности частицы (как это и происходит в CVD-синтезе), расположенной на поверхности подложки или носителя катализатора, нанесенном на нее. Пересыщение достигается в условиях смещенного равновесия реакции, когда газообразные продукты выносятся из реактора потоком газа.

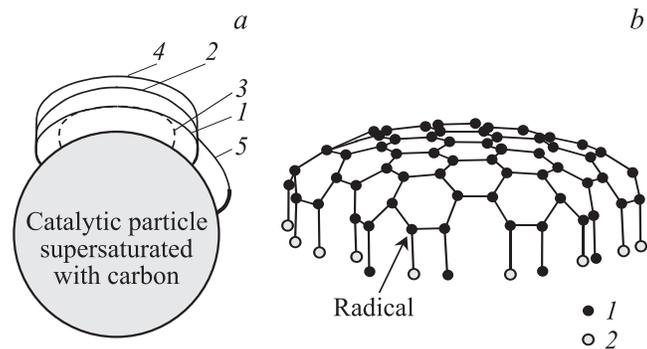


Рис. 1. *a)* 1 — островок на поверхности КЧ, пересыщенной углеродом, 2 — зародыш одностенной нанотрубки, 3 и 4 — внутренняя и внешняя стенки двухстенной нанотрубки, 5 — расширение островка. *b)* Островок на поверхности КЧ; связи атомов островка между собой и с атомами КЧ. 1 — атом углерода, 2 — атом катализатора.

Как указывалось нами в [5,7], удобным подходом к решению задачи о КЧ на подложке является задача о свободной сферической КЧ, обдуваемой потоком газа — носителя углерода — и неподвижной в лабораторной системе отсчета. Такая постановка вполне реальна при создании, например, следующих экспериментальных условий: нанотрубки растут в установке кипящего слоя [8,9] с индукционным разогревом КЧ токами Фуко; взаимодействие этих токов с ВЧ-электромагнитным полем обеспечивает равновесие КЧ в потоке газа и одновременно разогрев КЧ до необходимой температуры.

После того, как решение такой задачи получено, его можно применить к задаче о КЧ на подложке. Для этого достаточно считать [7], что эффективная площадь разложения углеродного носителя и выделения островков составляет половину поверхности КЧ, т.е. $\pi D_{CP}^2/2$ (D_{CP} — диаметр КЧ).

Зародыш разных типов УНТ в предложенной нами модели (островок) [5,7] изображен рис. 1, *a, b*. Центральная часть островка связана с КЧ силами Ван-дер-Ваальса (ВдВ). Она имеет структуру, схожую со структурой поверхности фуллерена, т.е. включает пентагональные и гексагональные ячейки. Атомы углерода на краю островка, связанные с двумя соседними атомами углерода, соединены химически с одним или двумя атомами металла из КЧ; для краткости эти углеродные атомы были названы радикалами (рис. 1, *b*).

В ходе зародышеобразования на поверхности КЧ возникает, как правило, множество островков. Расширение каждого такого островка рассматривается нами как последовательность химических реакций, в ходе которых связи радикалов с атомами металла из КЧ разрушаются и заменяются связями с атомами углерода из той же КЧ. Эти атомы углерода извлекаются из КЧ и встраиваются в поверхность островка. При этом формируются новые гексагональные и пентагональные ячейки. Как только число пентагональных ячеек достигает 6, возможен

отрыв центральной части островка (поверхность 1 на рис. 1, *a*) от поверхности КЧ и превращение ее в „шапочку“ фуллерена, а самого островка — в нанотрубку. Нанотрубка может быть одностенной (ОНТ) (поверхность 2 на рис. 1, *a*) или многостенной в зависимости от того, что дает больший выигрыш в свободной энергии Гиббса в расчете на один атом углерода: выделение одной стенки или выделение также и последующих стенок, связанных с предыдущими ВдВ-силами; самая внутренняя стенка в такой конструкции связана ВдВ-силами и с КЧ, а также с более внешней стенкой, включая ее шапочку (на рис. 1, *a* показана двухстенная нанотрубка с „шапочками“ 3 и 4).

Естественной единицей изменения числа углеродных атомов при описании превращения островка в нанотрубку является число атомов в ярусе гексагональных ячеек нанотрубки; такой ярус имеет длину $3a/2$ в нанотрубке типа zigzag (рис. 2) и $a\sqrt{3}$ в armchair [10] ($a = 1.42 \text{ \AA}$ — длина связи между атомами углерода в графите). То же число атомов (и связанную с ним единицу длины — ярус) естественно фиксировать и в процессе установившегося роста нанотрубки.

Возможность роста нанотрубок определяется двумя условиями. Первое из них, названное нами в [5] „критериями роста“, имеет вид

$$\mathcal{E} = g_{NT}^{(L)} T w / \alpha_{NT} > 1, \quad (1)$$

где $g_{NT}^{(L)}$ и α_{NT} — число атомов и напряжение искажения валентных углов, приходящиеся на один ярус, $w = \ln \xi$, $\xi = N/N_S$ выражается через пересыщение КЧ углерода

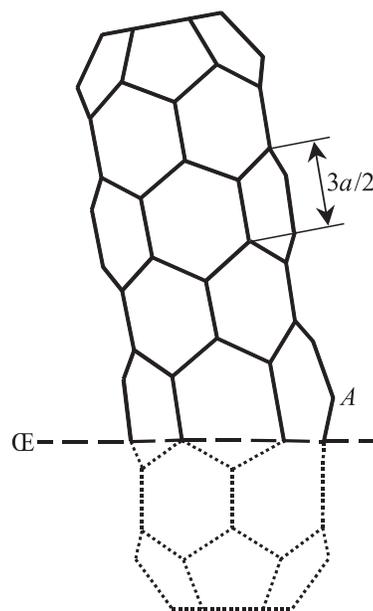


Рис. 2. Растущая нанотрубка типа zigzag и отклонение ее оси от нормали к поверхности КЧ при выделении очередного атома углерода (атом *A*) из КЧ. *E* — поверхность КЧ. Пунктирные линии — следы дополнительного построения при оптимизации конфигурации методом HyperChem.

дом — отношение числа углеродных атомов N к той же величине в условиях насыщения; параметр ξ будем называть в дальнейшем параметром роста. Связь $g_{\text{NT}}^{(L)}$ с радиусом нанотрубки имеет вид $r_{\text{NT}} = (a\sqrt{3}/4\pi)g_{\text{NT}}^{(L)}$ для трубки типа zigzag, и $r_{\text{NT}} = (3a/8\pi)g_{\text{NT}}^{(L)}$ — для armchair.

Второе условие состоит в том, что энергия активации для реакции превращения островка в шапочку $E_a^{(\text{isl} \rightarrow \text{cup})}$ должна быть меньше барьера расширения островка $E_a^{(EX)}$. Под барьерами здесь понимаем результирующие барьеры цепочки реакций появления и последующего исчезновения энергетически невыгодного элемента структуры. Например, при расширении островка таким элементом является первая гексагональная ячейка в новом кольце гексагонов [5]; предыдущее кольцо имеет форму, близкую к окружности или гексагональной ячейке [5]. Естественный цикл, приводящий к устранению невыгодного элемента в этом случае, — „застраивание“ очередного кольца гексагонов. В случае превращения островка в нанотрубку аналогичным естественным циклом является появление первого яруса гексагонов.

Специфика расчета нуклеации островков на поверхности пересыщенной КЧ состоит в том, что в такой расчет необходимо закладывать возможность преобразования островка в нанотрубку на любом, даже самом раннем этапе нуклеации — так называемой взрывной стадии [11,12].

В самом деле, ключевым моментом такой стадии является момент t_m достижения максимального пересыщения ξ_m . На больших временах коллективное истощение островками „запасов“ углерода в КЧ ведет к быстрому снижению пересыщения (рис. 3). Число атомов в островке g_m в момент t_m при этом намного больше начального значения, равного критическому размеру островка g^* [17].

Так как g_m неизвестно, в расчете необходимо учитывать разные варианты эволюции островков в зависимости от того, когда будут одновременно выполнены оба условия: (1) и $E_a^{(\text{isl} \rightarrow \text{cup})} < E_a^{(EX)}$. Могут реализоваться следующие случаи.

1) На всем протяжении взрывной стадии нуклеации хотя бы одно условие не выполнено и развитие островков идет через их расширение.

2) В какой-то момент выполнены оба условия и островки превращаются в нанотрубки. Момент выполнения более жесткого условия естественно ассоциировать тогда с моментом t_m .

В случае 1 кривая изменения пересыщения $\xi(t)$ близка к максимуму — гауссова, симметричная относительно момента t_m ; неизвестными параметрами расчета являются g_m , ξ_m , t_m , число островков N_i . В случае 2 g_m или произведение $w_m g_m$ известны, однако кривая $\xi(t)$ теперь несимметрична, появляется новый параметр расчета — ее „правая“ полуширина. Число атомов g_m отвечает числу атомов в нанотрубке.

Так как заранее неизвестно, какой случай реализуется, необходимо просчитать их оба, начав со случая 1.

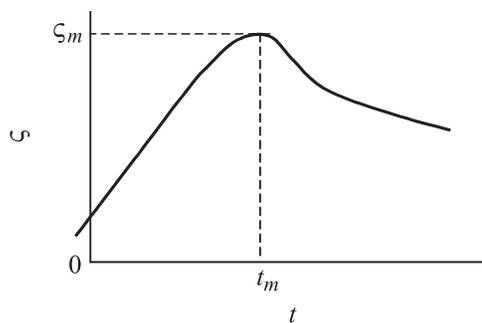


Рис. 3. Изменение пересыщения КЧ углеродом со временем.

В остальных отношениях расчет взрывной нуклеации является вариантом классической теории нуклеации новой фазы [11,12]. Уравнения, определяющие величины g_m , ξ_m , t_m , N_i выписаны в [7] и здесь не приводятся.

Результаты расчета показаны на рис. 4, *a-d*. Расчет предполагал, что для роста нанотрубок и пиролиза углеродного носителя открыта половина площади КЧ. Это соответствует случаю КЧ, наполовину утопленной в поре носителя катализатора, нанесенного на подложку.

В отличие от [7] акцент при исследовании температурных зависимостей величин g_m , ξ_m , t_m , N_i делался на пересыщении ξ_m (которое в эксперименте не наблюдается и особого практического интереса не представляет), а на числе островков N_i , параметре роста и диаметре нанотрубки D_{NT} , возникающей из островка с числом атомов g_m . Моделирование собранной нанотрубки методами AM1, PM3 в пакете прикладных КХ-программ HyperChem [13] показывает, что зависимость $D_{\text{NT}}(g_m)$ хорошо интерполируется формулой $D_{\text{NT}} = 1.373 \cdot (g_m - 1.28)^{1/2}$.

Некоторые температурные зависимости величин g_m , ξ_m , t_m , N_i приведены в [7], однако в [7] варьировался фактически лишь диаметр КЧ; другие важные параметры были фиксированы, а именно:

$$A' = -(\sigma_{\text{isl-pore}} - \sigma_{\text{CP-isl}} - \sigma_{\text{CP-pore}})/S_C,$$

где $S_C \approx 1.3a^2$ — площадь, приходящаяся на один атом углерода на поверхности КЧ, $\sigma_{\text{isl-pore}}$, $\sigma_{\text{CP-isl}}$, $\sigma_{\text{CP-pore}}$ — поверхностные натяжения на границах нанопоры, содержащей каталитическую частицу, островка и самой каталитической частицы; параметр $\Delta E_{\text{Me-C}}$ — разность каталитической энергии связи, приходящихся на атом углерода в графите и на радикал [5,7], — характеристика взаимодействия кромки островка с каталитической частицей; параметр ΔE_a — разность энергий активации для реакций выделения углерода из пересыщенной КЧ в твердую фазу, формально отнесенной к нулевому пересыщению, и пиролиза углеродного носителя.

Величина ΔE_a определяет функцию $H = \Gamma/\Gamma_l$ — отношение скорости пиролиза Γ к скорости выделения атомов углерода из КЧ в островок Γ_l . При этом Γ в

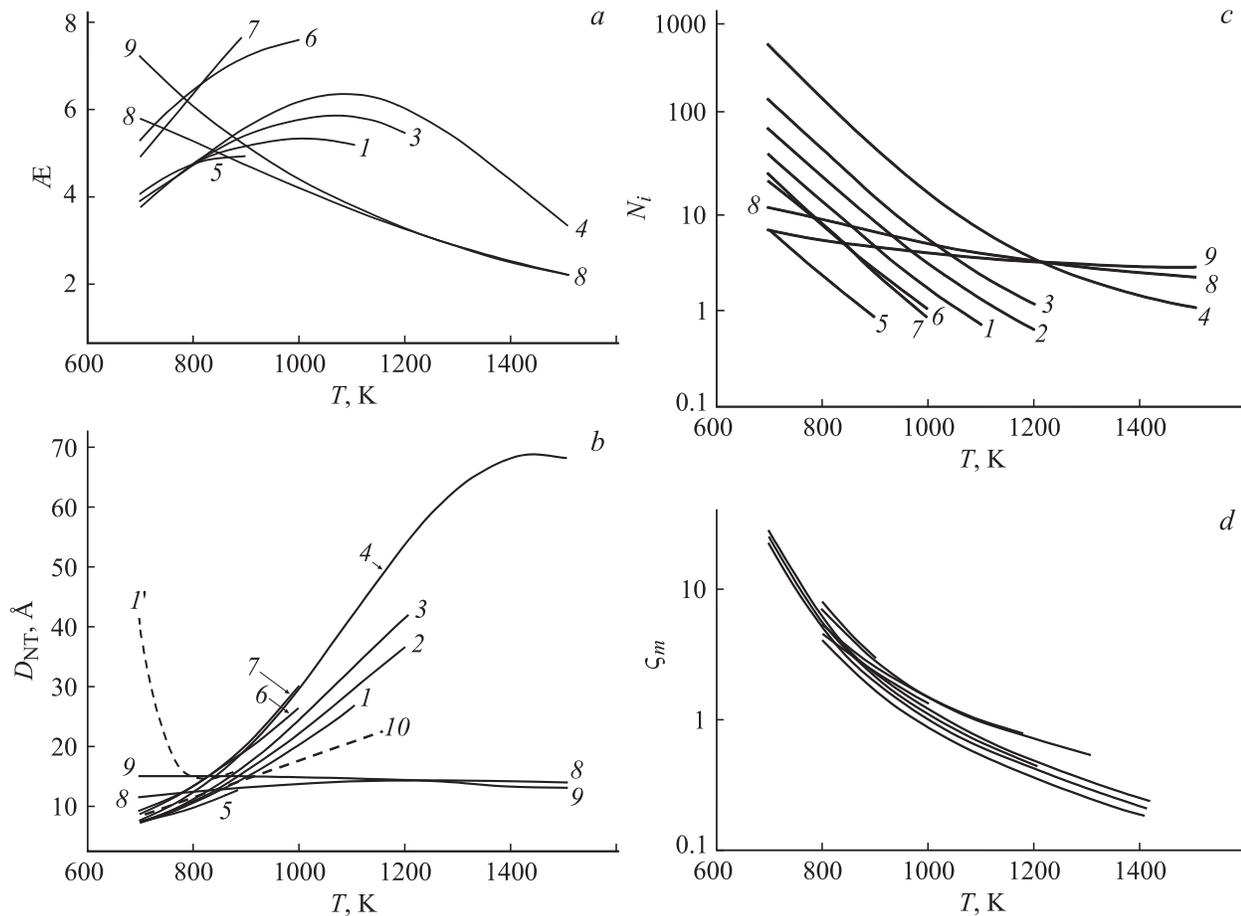


Рис. 4. Параметр роста (а), диаметр нанотрубки D_{NT} (b), число островков N_i (c) в момент t_m максимального пересыщения КЧ углеродом и величина этого максимального пересыщения ξ_m (d). 1 — расчет для базового набора параметров: $A = 0.03$ eV, $\Delta E_{Me-C} = 0$, $\Delta E_a = 0.84$ eV, $D_{CP} = 5$ nm. Для остальных кривых варьируется один из параметров. 2 — 7, 3 — 10, 4 — 20, 5 — 2; 6 — $\Delta E_{Me-C} = 0.2$ eV; 7 — $A = 0$; ΔE_a , eV: 8 — 0.56, 9 — 0.48. На части b кривая 1 — уточнение расчета 1 при больших пересыщениях, 10 — результат эксперимента по данным [15]; на части d кривые практически накладываются друг на друга и их номера не обозначены.

общем случае определяется соотношением

$$\Gamma = \Gamma^+(T) (1 - \xi \Psi(T)),$$

где $\Gamma^+(T)$ — скорость прямой реакции, $\Psi(T)$ зависит от конкретной кинетики реакции пиролиза и скорости газа.

В [5–7] и приведенных далее расчетах настоящей работы считается вначале, что $\Gamma = \Gamma^+(T)$ и не зависит от пересыщения (для того, чтобы не перегружать расчет еще одним неизвестным параметром Ψ). В этом случае H определяется положительной величиной ΔE_a . Коррекция расчета, необходимая при получении больших пересыщений, обсуждается далее.

Результаты расчета, показанные на рис. 4, a–d оказались отчасти неожиданными. При варьировании всех без исключения параметров A , ΔE_{Me-C} , ΔE_a в широком диапазоне значений критерий роста в момент t_m оказывается выполнен; A составляет величину не менее 1.5 (рис. 4, a). Другие результаты таковы.

Диаметр нанотрубки растет с размером КЧ (рис. 4, b) и существенно увеличивается с температурой. Этот

результат соответствует эксперименту [14–17], однако в расчете проявляется лишь в том случае, если ΔE_a больше некоторой величины (порядка 0.5 eV). Так, при $\Delta E_a = 0.48$ eV зависимость $D_{NT}(T)$ спадает (кривая 9) начиная с самых малых температур. При $\Delta E_a = 0.56$ eV (кривая 8) диаметр D_{NT} растет, достигает максимума при $T \sim 1200$ K и лишь затем слабо уменьшается. При $\Delta E_a = 0.84$ eV (кривые 1–7) зависимость $D_{NT}(T)$ растущая для КЧ сравнительно малого диаметра (кривые 1–3, 5–7), и лишь для $D_{CP} = 20$ nm наблюдается максимум в области очень высоких температур $T \sim 1400$ K (кривая 4 на рис. 4, b). К сожалению, сравнение экспериментальных зависимостей $D_{NT}(T)$ с расчетом может быть лишь качественным. Кривая 10 отвечает данным [15]. В нашем расчете ей примерно соответствует $\Delta E_a \sim 0.7$ eV.

Как уже указывалось выше, в момент t_m параметр роста лежит в диапазоне $A = 1.5–8$. При этом большие значения $A \geq 5–6$ появляются в расчете лишь при низких температурах (ниже ~ 900 K, рис. 4, a) и коррелиру-

ют с гигантским — сверхэкспоненциальным — ростом пересыщения ξ_m (рис. 4, *d*), таким, что скорость разложения углеродного носителя Γ нельзя считать зависящей лишь от T : при некотором ξ скорость Γ в (2) должна обращаться в нуль. Оценочный расчет в приближении $\Psi(T) = \text{const} = 1/30$ показывает, что при $\xi_m \geq 15-20$ температурный ход параметров D_{NT} , N_i совершенно иной. Диаметр нанотрубки ниже 800–900 К резко растет (рис. 4, кривая I') и в очень узком интервале изменения температур достигает значений, характерных для многостенных нанотрубок. Значение $\Psi(T) = 1/30$ в (2) совершенно условно, однако, его варьирование не меняет температуру границы между многостенными и одностенными нанотрубками существенным образом.

При более высоких температурах \mathcal{E} лежат в диапазоне 2–4 и мало отличаются от значения $\mathcal{E} = 2$, которое можно принять в качестве базового. В расчете, модифицированном с учетом условия $\mathcal{E} = 2$ при $t = t_m$ по описанной выше схеме (случай 2), диаметр нанотрубок уменьшается не более чем на 10–15%. Для полуколичественных выводов это несущественно.

3. Анализ установившегося роста нанотрубок методами квантовой химии

Как нетрудно оценить с помощью данных рис. 4, *c* совокупная площадь, занятая островками размером g_m на поверхности КЧ, гораздо меньше площади этой поверхности. Тогда с учетом условия $\mathcal{E} > 1$ в предложенном механизме зарождения нанотрубок не остается на первый взгляд места для пучков нанотрубок — общеизвестного экспериментального объекта. Однако это место естественным образом выявляется при попытке описать установившийся рост нанотрубок на уровне выделения отдельных атомов углерода из пересыщенной КЧ.

Будем для определенности рассматривать нанотрубки типа zigzag (рис. 2). Будем фиксировать выделение очередного яруса нанотрубки в момент, когда атомы углерода, первоначально занимавшие положения a, b, c, d на границе \mathcal{E} каталитической частицы (первоначально плоскость I на рис. 5, *a*), уходят вверх, на их место приходят атомы a'', b'', c'', d'' , а сама плоскость \mathcal{E} перемещается в положение I'' . Очевидный промежуточный этап состоит в том, что в плоскость \mathcal{E} выдвигаются атомы углерода a', b', c', d' .

Естественно думать, что реакции, переводящие плоскость \mathcal{E} из положения по линии „ a, b, c, d “ на линию „ a', b', c', d' “ и далее на линию „ a'', b'', c'', d'' “, происходят не одновременно, а последовательно. При этом вся конфигурация нанотрубки в области ее основания заметно искажена (рис. 2). Искажение в основном затрагивает валентные углы, в меньшей степени — расстояния между атомами. Естественным путем минимизации энергии искажений является отклонение нанотрубки от нормали к поверхности КЧ. При выделении каждого последующего атома такое отклонение воспроизводится (пока

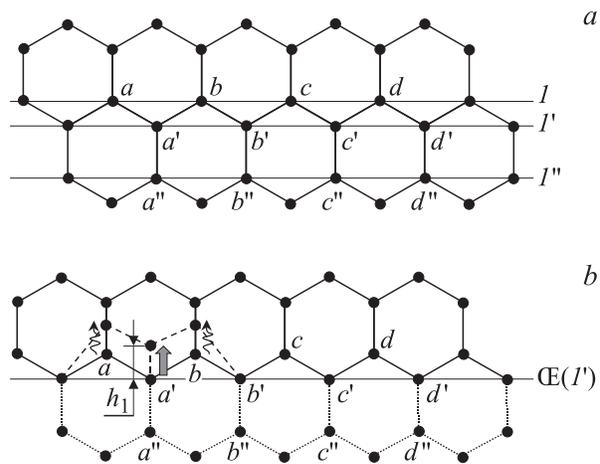


Рис. 5. Развертка нескольких ярусов гексагонов, прилегающих к поверхности \mathcal{E} каталитической частицы. *a* — переход границы \mathcal{E} каталитической частицы из положения I последовательно в положения I' и I'' . *b* — выдвигание атома a' из КЧ; положение всех атомов выше плоскости \mathcal{E} оптимизируется по всем координатам, атомы в плоскости \mathcal{E} — по положению в этой плоскости, атом a' — по заданной высоте h_1 над плоскостью \mathcal{E} .

полностью не выделится новый ярус гексагонов), но направление отклонения нанотрубки от нормали к КЧ не меняется.

Раскачивание нанотрубок в ходе их роста, по-видимому, наблюдалось в эксперименте [18,19] и подтверждается численным моделированием. Основной результат моделирования (см. Приложение) состоит в том, что рассчитана характерная амплитуда ϕ угла отклонения нанотрубки от нормали к поверхности \mathcal{E} в зависимости от диаметра нанотрубки. Динамика изменения угла зависит и от температуры, но такой зависимостью в рамках точности рассмотрения мы пренебрегли.

Конец каждой из растущих нанотрубок описывает весьма сложную траекторию. При пересечении этих траекторий (например, для нанотрубок 3 и 4 на рис. 6) ВдВ-связи выстраивают нанотрубки параллельно друг другу (встречные стрелки на рис. 6). Такое „схлопывание“ нанотрубок обеспечивается тем, что основания нанотрубок могут достаточно свободно перемещаться по поверхности жидкой КЧ. Диаметр пучка, формирующегося из пересекающихся нанотрубок, соответствует диаметру плотной или почти плотной конфигурации, сшитой из данных нанотрубок. При максимально плотной упаковке доля η площади поперечного сечения нанотрубок по отношению ко всей занимаемой ими площади составляет примерно $\frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{D_{NT}}{D_{NT} + h} \right)^2$, а диаметр пучка — $2D_{CP} \sqrt{\eta N_i}$.

Так как вероятность пересечения нанотрубок обратно пропорциональна N_i , а N_i снижается с ростом температуры (рис. 4, *c*), большие температуры отвечают индивидуальным ОНТ, меньшие — их пучкам. Кривая I на рис. 7 разделяет эти области: правее кривой I

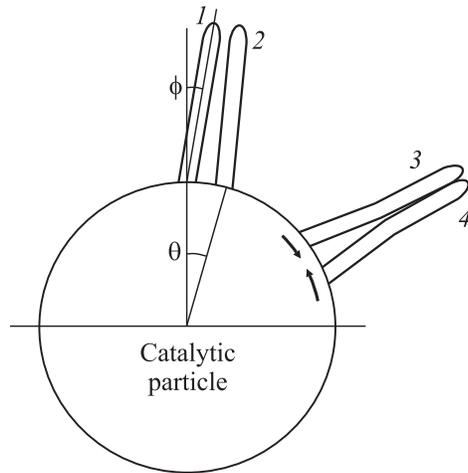


Рис. 6. „Качание“ нанотрубки относительно нормали к поверхности КЧ (трубка 1) и возможный механизм объединения нанотрубок в пучок (на примере нанотрубок 3 и 4).

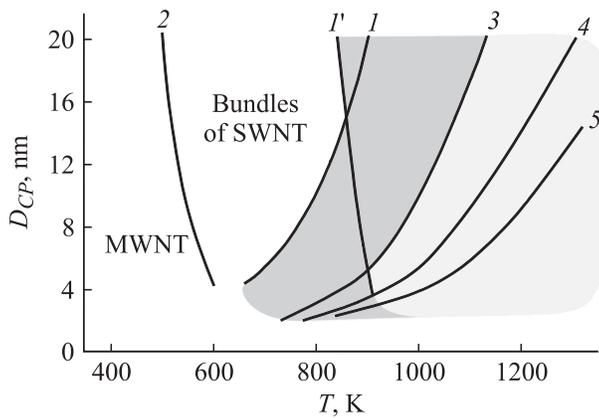


Рис. 7. Области существования нанотрубок и их пучков. MWNT (multi wall nanotubes) — многостенные нанотрубки (левее кривой 2), bundles of SWNT (single wall nanotubes) — пучки одностенных нанотрубок. Светлая заливка — область сравнительно „мягких“ условий для выращивания нанотрубок по схеме одна КЧ → одна нанотрубка. Объединение областей темной и светлой заливок — область индивидуальных одностенных нанотрубок. Область левее кривой 1 определяется взаимным касанием возникающих индивидуальных ОНТ, область правее кривой 1' — рост единственной ОНТ из группы островков. Число островков N_i : 3 — 5, 4 — 2, 5 — 1.

индивидуальные ОНТ не пересекаются друг с другом и это исключает образование пучков, левее кривой 1 — объединяются в пучки. Положение кривой 1 примерно отвечает условию $N_i \approx 40-50$. Такая оценка следует из значения угла $\phi \sim 10-15^\circ$, полученного в расчете роста индивидуальной ОНТ, и естественного условия непересечения нанотрубок: $2\phi < \theta$, приведенного к виду $N_i < (2\pi/\sqrt{3})/\phi^2$, (где θ — характерное угловое расстояние между нанотрубками, например между трубками 1 и 2 на рис. 6).

Отсутствие пучков может определяться и более мягким условием, а именно: рост уже возникшей нанотрубки выгоднее, чем зарождение новой нанотрубки из другого островка. В этом случае единственная нанотрубка (или небольшая группа нанотрубок, возникших с самого начала) и будет расти. Диаметр нанотрубки, необходимый для такого развития событий, определяется соотношением двух факторов: частичным „расслаблением“ напряженных валентных углов при переходе от островка к шапочке (от островка 1 к шапочке 2 на рис. 1, a) и необходимостью разрыва ВдВ-связей островок-КЧ при том же переходе. Моделирование методом AM1 пакета HyperChem показывает, что ситуация роста одной нанотрубки из множества островков реализуется при диаметре островков $D_i = D_{NT} \geq 1.7 \text{ \AA}$, отвечающем достаточно высокой температуре. Кривая 1' на рис. 7 определяет такую температуру в зависимости от размера КЧ.

Таким образом, объединение областей правее кривой 1' и кривой 1 (описанной выше) соответствует возникновению множества индивидуальных нанотрубок, область левее этих кривых — возникновению пучков.

Со стороны низких температур область пучков ОНТ граничит с областью многостенных нанотрубок. Механизм появления этой границы описан выше.

Диаграмма на рис. 7 очень близка к аналогичной диаграмме на рис. 2 в нашей работе [7], но смысл линии 1-1' (правая граница области пучков на рис. 7) теперь несколько иной; линия эта связана с предложенным нами механизмом формирования пучков нанотрубок. Принципиально вид диаграммы не меняется.

Интересно, что для малостенных нанотрубок на диаграмме находится место в области и высоких, и низких температур, как это и наблюдается в эксперименте [20]. В области высоких температур возможность роста двух-четырёхстенных нанотрубок вытекает из отмеченной выше немонотонности кривых $D_{NT}(T)$ на достаточно больших КЧ (рис. 4, b, кривая 4): максимум или максимальное значение на кривой $D_{NT}(T)$ может соответствовать числу слоев, большему 1, но не превышающему 2-4. Так, для кривой 4 максимальное значение $D_{NT}(T)$ при $T \sim 1400 \text{ K}$ составляет примерно 70, т.е. отвечает четырехстенной нанотрубке.

В области низких температур малостенные нанотрубки являются представителями класса многостенных нанотрубок с небольшим числом стенок. Температурный диапазон появления трубки с заданным числом стенок должен определяться из кривой, аналогичной кривой 1' на рис. 4, b и рассчитанной с заданными параметрами катализатора.

Практическое значение диаграммы на рис. 7 состоит в том, что она указывает на области получения нанотрубок того или иного необходимого качества. Например, для регулярного выращивания сверхдлинных [21-23] нанотрубок, т.е. нанотрубок в 1 см и более, необходимо, как минимум, исключить рост нескольких УНТ с одной каталитической частицы. Это условие можно надежно

обеспечить, выбрав очень малую КЧ или очень высокую температуру (в области правее кривой 5 на рис. 7) — так, что из КЧ зародится всего один островок. Однако возможен и более мягкий вариант, допускающий образование весьма малого числа островков — не более 5–6 (т.е. правее кривой 3 на рис. 7) — и одновременно такую температуру, что из этих островков будет расти единственная нанотрубка (т.е. правее кривой 1').

Как следует из кривых на рис. 4, из всех варьируемых параметров наиболее сильное влияние на размер нанотрубок оказывает разность энергий активации ΔE_a . В то же время характерные температуры, определяющие положение основных кривых 1–1', 2 и т.д. на диаграмме на рис. 7, зависят от этого параметра не очень сильно. Меняется лишь наклон этих кривых.

4. Выводы

1) Вероятным механизмом объединения одностенных и малостенных нанотрубок в пучки являются колебания осей нанотрубок относительно среднего направления их роста и связанное с такими колебаниями пересечение нанотрубок. Причины колебаний связаны с искажением валентных углов в нанотрубке при выделении очередного атома углерода из пересыщенной углеродом каталитической частицы.

2) Условия, отвечающие малой вероятности пересечения индивидуальных нанотрубок и соответственно зарождения пучков, достигается при числе островков-зародышей нанотрубки $N_i \approx 40–50$.

3) Диаграмма областей существования нанотрубок и их пучков примерно соответствует данным эксперимента: граница раздела многостенные нанотрубки–пучки одностенных нанотрубок со стороны низких температур и индивидуальные ОНТ–пучки со стороны высоких температур.

4) Диаграмма позволяет указать условия эксперимента, необходимые для получения того или иного вида нанотрубок, например, условия роста нанотрубок по схеме одна каталитическая частица–одна нанотрубка.

Приложение

Наиболее сильные напряжения валентных углов наблюдаются на стадии перемещения плоскости Σ из положения $a'-b'-c'-d'$ в положение $a''-b''-c''-d''$ (рис. 5, *a*). На первом шаге этой стадии атом a' перемещается в положение, указанное жирной стрелкой, а атом a'' приходит на его место (рис. 5, *b*). При этом связи атома a' с двумя атомами катализатора разрушаются, и эти связи переносятся на атом a'' . На втором шаге перемещаются атомы b', b'' , на третьем — c', c'' и т.д.

На каждом шаге положение всех атомов, вышедших за пределы плоскости Σ , должно быть оптимизировано по положению в пространстве, положение атомов углерода и катализатора в плоскости Σ — по положению в этой плоскости.

Такая оптимизация проводилась с использованием брэннеровского потенциала [24] между углеродными атомами. Начальное приближение получалось с помощью метода РМЗ пакета HyperChem [13] следующим образом. В ОНТ, уже оптимизированной этим методом, условно выбиралась поперечная секущая плоскость, отождествляемая с плоскостью Σ в положении 1' на рис. 5, *a*. Атом a' выдвигался в новую позицию на заданную высоту h_1 над этой плоскостью. Затем конфигурация оптимизировалась по положению всех атомов над плоскостью Σ , кроме атома a' (например, на рис. 5, *b* условно показаны волнистыми стрелками переходы в новые положения для атомов a и b). Затем та же процедура выдвигания в новое положение над плоскостью Σ производилась с атомом b' и т.д. Потенциальная кривая, отвечающая выдвиганию атома a' строилась как зависимость энергии связи в расчете на атом от величины h_1 , кривая, отвечающая выдвиганию атома b' — от высоты h_2 выдвигания атома b' и т.д. Последовательность таких потенциальных кривых естественным образом трансформируется в потенциальную кривую как функцию числа шагов. Аналогичная зависимость строилась для угла ϕ . Характерное значение ϕ в широком диапазоне диаметров нанотрубки составляет 10–15°.

Для первого выдвигаемого атома (например, a') нового яруса такая процедура однозначна. Выбор второго выделяемого атома уже не однозначен. Требование максимальной энергии связи заключается в том, чтобы он был ближайшим по отношению к первому атому, однако и при выделении этого второго атома в других положениях получаются близкие энергии. Таким образом, формируется множество путей выделения следующего яруса.

Качественно температурная зависимость процесса выглядит следующим образом. При более низкой температуре система медленно выбирает оптимальный путь реакции в пространстве координат, при более высокой движется в широком пространстве путей. Атомы формирующегося яруса выделяются при этом в конфигурациях, не оптимизированных до конца и отвечающих меньшим углам между нанотрубкой и нормалью к поверхности КЧ. Поэтому в области высоких температур размах колебаний концов нанотрубок уменьшается.

В расчете этой зависимости „фазового объема“ от температуры пренебрегалось; учитывалась лишь температурная зависимость диаметра нанотрубки, определяющая температурную зависимость для угла ϕ .

Список литературы

- [1] Е.И. Гиваргизов. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. Наука, М. (1977). 304 с.
- [2] С.П. Фисенко, Ф.Н. Боровик. Письма в ЖТФ 33, 4, 27 (2007).
- [3] С.П. Фисенко, Ф.Н. Боровик. ЖТФ 79, 2, 83 (2009).
- [4] Н.И. Алексеев. ЖТФ 74, 9, 63 (2004).
- [5] Н.И. Алексеев. ФТТ 48, 8, 1518 (2006).

- [6] Н.И. Алексеев. ФТГ **48**, 8, 1527 (2006).
- [7] N.I. Alekseyev, N.A. Charykov. Russ. J. Phys. Chem. A **82**, 13, 27 (2008).
- [8] B.C. Liu, Qi Liang, S.H. Tang, Li Z. Gao, B.L. Zhang, M.Z. Qu, Z.L. Yu. Chin. Chem. Lett. **11**, 11, 1031 (2000).
- [9] Y. Hao, Z. Qunfeng, W. Fei, Q. Weizhong, L. Guohua. Carbon **41**, 2855 (2003).
- [10] А.В. Елецкий. УФН **167**, 9, 945 (1997).
- [11] Ф.М. Куни. Проблемы кинетики и конденсации. Препринт ИТФ АН УССР № 83-79-Р. Киев (1983). 26 с.
- [12] Д.И. Жуховицкий, А.Г. Храпак, И.Т. Якубов. Теплофизика высоких температур. **21**, 5, 982 (1983).
- [13] <http://www.chem.ac.ru/Chemistry/Soft/hyperchm.ru.html>.
- [14] O. Jost, A. Gorbunov, X. Liu, W. Pompe, J. Fink. J. Nanosci. Nanotechnol. **4**, 4, 433 (2004).
- [15] S. Bando, S. Asaka, Y. Saito, A.M. Rao, L. Grigorian, E. Richter, P.C. Eklund. Phys. Rev. Lett. **80**, 17, 3779 (1998).
- [16] I. Hinkov, J. Grand, M. Lamy de La Chapelle, S. Farhat, C.D. Scott, P. Nikolaev, J. Mevellec, S. Lefrant. J. Appl. Phys. **95**, 4, 2029 (2004).
- [17] L. Zhang, L. Balzano, D. Resasco. J. Phys. Chem. B **109**, 30, 14 375 (2005).
- [18] Y.K. Yap, J. Menda, L.K. Vanga, V. Kayastha, J. Wang, L. King, S. Dimovski, Y. Gogotsi. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **821**, p3.7.1 (2004).
- [19] H. Yoshida, T. Uchiyama, S. Takeda. Jpn. J. Appl. Phys. **46**, L 917 (2007).
- [20] T. Hiraoka, T. Kawakubo, J. Kimura, R. Taniguchi, A. Okazaki, T. Augai, Y. Ozeki, M. Yoshikawa, H. Shinohara. Chem. Phys. Lett. **382**, 679 (2003).
- [21] L. Huang, B. White, M. Sfeir, M. Huang, Y. Huang, S. Wind. J. Phys. Chem. B **110**, 11 103 (2006).
- [22] L.X. Hoffbauer, B.J. Roop, Q.X. Jia, R.C. Dye, D.E. Peterson, S.M. Huang, J. Liu, Y.T. Zhu. Nature Mater. **3**, 673 (2004).
- [23] S. Huang, M. Woodson, R. Smalley, J. Lie. NanoLett. **4**, 6, 1025 (2004).
- [24] D.W. Brenner. Phys. Rev. B **42**, 9458 (1990).