

05;06;07;12

Синтез одностенных углеродных нанотрубок в расширяющемся парогазовом потоке продуктов лазерной абляции графита с катализатором

© Г.И. Козлов,¹ И.Г. Ассовский²¹ Институт проблем механики РАН,
119526 Москва, Россия² Институт химической физики РАН,
119991 Москва, Россия

e-mail: kozlov@ipmnet.ru

(Поступило в Редакцию 15 декабря 2002 г.)

Представлены результаты экспериментального исследования закономерностей синтеза одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) методом лазерной абляции графитовой мишени с катализатором излучением непрерывного CO₂ лазера. Особое внимание уделено установлению связи между режимами испарения и условиями, благоприятными для самоорганизующегося синтеза ОУНТ. Показано, что при плотностях мощности лазерного пучка выше 10⁵ W/cm² реализуется режим развитого испарения графитовой мишени с образованием в периферийных областях струи фракталоподобных структур. Более благоприятные условия для синтеза углеродных нанотрубок создаются при значениях плотности мощности лазерного пучка в диапазоне 2 · 10⁴ – 5 · 10⁴ W/cm². Методами комбинационного рассеяния света и электронной микроскопии показано, что в этом случае происходит синтез ОУНТ с диаметрами от 1.1 до 1.5 nm в виде отдельных нанотрубок и их пучков. Максимальное содержание ОУНТ в этой серии экспериментов составляло 20%. Анализ полученных результатов позволил высказать некоторые соображения о возможном механизме быстрого роста ОУНТ в объеме лазерного факела.

Поиск новых, более эффективных технологий синтеза различных углеродных наноструктур, в том числе нанотрубок [1], и раскрытие механизмов этих процессов является одним из наиболее потенциально значимых и перспективных научных направлений.

Как известно, идеальная одностенная углеродная нанотрубка (ОУНТ) представляет собой свернутый в цилиндр бесшовный графеновый слой с толщиной стенки, равной размеру атома углерода. Весь накопленный экспериментальный материал, полученный различными методами с использованием электрического дугового разряда, пиролиза углеводородов и лазерной абляции углерода [2], в значительной мере собранный в обзорах [3,4], свидетельствует о том, что существуют, по-видимому, два механизма синтеза углеродных нанотрубок (УНТ): низкотемпературный, так или иначе связанный с процессами пиролиза углеводородов, и высокотемпературный (выше 2600 К — температуры термодинамической устойчивости графита), инициируемый испарением углерода и катализатора. Особый интерес с точки зрения раскрытия деталей механизма синтеза УНТ вызывает последний процесс, так как он протекает в более рафинированных условиях и позволяет получить пары углерода и индуктора — катализатора в молекулярном состоянии. Это в принципе дает возможность проследить за механизмом и кинетикой последующих процессов, связанных с конденсацией паров, самоорганизующимися процессами зарождения и роста молекулярных ассоциатов, компактных кластеров и углеродных наноструктур.

В настоящей работе представлены результаты, полученные в ходе первой поисковой серии экспериментов, позволившие установить связь между режимами испарения мишени под действием лазерного излучения и самоорганизующимся синтезом углеродных нанотрубок в расширяющемся потоке продуктов лазерной абляции графитовой мишени, содержащей катализатор. При этом нас интересовали такие плотности мощности лазерного излучения, при которых температура слоя конденсированного вещества, поглощающего это излучение, не превышала критической и имел место фазовый переход конденсированного вещества в жидкое и парообразное состояния.

Лазерная установка для синтеза наноструктур

Эксперименты по лазерному синтезу углеродных наноструктур проводились на модернизированной лазерной установке, которая ранее использовалась нами для исследования закономерностей распространения волн пиролиза по лазерному лучу [5]. Схематически установка представлена на рис. 1. Излучение непрерывного газоразрядного CO₂ лазера мощностью 2 kW с расходимостью 8 · 10⁻⁴ rad фокусировалось линзой из хлористого калия с фокусным расстоянием 20 см, проходило через соляное окно внутрь кварцевой реакционной трубки с внутренним диаметром 7.1 см и длиной 51 см и концентрировалось на торцевой поверхности цилиндра.

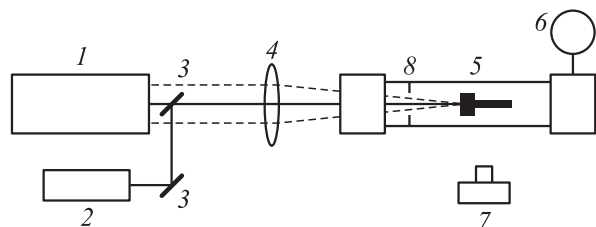


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для лазерного синтеза углеродных нанотрубок. 1 — CO₂ лазер, 2 — He–Ne лазер, 3 — зеркала, 4 — линза, 5 — реактор, 6 — углеродная мишень, 7 — оптический пирометр, 8 — диафрагма.

дрической графитовой мишени. Расчеты показали, что при мощности лазерного пучка 1–2 kW для достижения температуры мишени в диапазоне от 3500 до 4000 K, когда определяющими становятся потери на излучение, размер графитовой мишени не должен превышать 5 mm. Поэтому в наших экспериментах использовались графитовые мишени диаметром от 3 до 5 mm, которые в ходе эксперимента обдувались потоком гелия при давлении от 400 до 760 Torr. Расход гелия через реакционную трубку поддерживался равным 0.5 l/min. Его использование было вызвано тем обстоятельством, что гелий является хорошим релаксантом колебательной энергии образующихся наноструктур. Диаметр пятна лазерного излучения на торцевой поверхности мишени составлял примерно 2 mm. Яркостная температура поверхности мишени контролировалась с помощью оптического пирометра.

Под воздействием непрерывного лазерного облучения происходила интенсивная газификация мишени с формированием струи продуктов абляции, направленной навстречу лазерному пучку и потоку гелия. Для защиты входной оптики от этой струи служила специальная диафрагма, которая устанавливалась внутри реакционной трубы. С помощью диафрагмы струя продуктов абляции разворачивалась и направлялась вдоль стенок реактора к выходу из него. При этом образовавшиеся в периферийных, более холодных, областях струи частицы конденсата осаждались на диафрагме, стенках реактора, а также на подложках, специально установленных по длине реактора. Исследование осадков на подложках осуществлялось с помощью метода комбинационного рассеяния (КР спектроскопия) [6], а также электронной микроскопии (растровой и просвечивающей), в том числе совмещенной с рентгеновским микроанализатором (JEOL JSM–5410 + XLink Oxford Detector).

Режимы лазерной абляции графитовой мишени

Главным фактором, влияющим на режим абляции материала, является плотность мощности лазерного излучения. Углеродсодержащая мишень, подвергающаяся ла-

зерному нагреву, обычно представляет собой пористое вещество. Поэтому при воздействии лазерного пучка на поверхность образца происходит прежде всего диспергирование исходного вещества с последующим разогревом и испарением полидисперсного потока частиц в луче лазера. Тем не менее следует отметить ярко выраженную стационарность процесса взаимодействия излучения с углеродной мишенью, несмотря на существенную плотность потока продуктов газификации мишени. Можно было бы ожидать значительного экранирования излучения сажистыми и металлическими частицами, содержащимися в продуктах газификации материала мишени. Однако этого не происходит вследствие того, что за время пребывания в лазерном пучке частицы успевают прогреться до температуры кипения и испариться. При следующем расширении парогазовой струи, а также за счет перемешивания ее с холодным потоком гелия происходит охлаждение парогазовой смеси и в какой-то момент пар становится насыщенным, а затем начинается конденсация пара и агрегирование кластеров. Число и размеры образующихся наночастиц конденсата зависят от кинетики конденсации в ходе процесса расширения и охлаждения парогазовой струи. Образовавшаяся в ходе конденсации мелкодисперсная фаза осаждалась постепенно на диафрагме, на холодных стенках реактора (за счет явления термофореза) и на специальных подложках, установленных по длине реактора. Диафрагма была изготовлена из нержавеющей стали, подложки были в виде металлических (медь, латунь) цилиндров высотой и диаметром 1 cm, а также сеток из нержавеющей стали и нихромовой проволоки.

Анализ морфологии получаемых осадков свидетельствует о том, что при прочих равных условиях она существенно зависит от мощности и соответственно интенсивности светового воздействия. При большой мощности пучка (1.5–2.0 kW) и малых диаметрах мишени (3 mm) происходил быстрый разогрев мишени до температуры, превышающей 3500 K, что сопровождалось существенным увеличением плотности углеродного пара. Это обстоятельство в свою очередь приводило к росту концентрации компактных кластеров, образующихся в периферийных областях парогазовой струи при конденсации, и агрегации их во фракталоподобные микроструктуры. Фракталоподобные структуры были обнаружены на различных подложках и по краю диафрагмы.

Пороговой интенсивностью лазерного излучения для образования фракталоподобных структур можно считать интенсивность, при которой возникает режим развитого испарения графитовой мишени, приводящий к достаточно быстрому образованию кратера. В наших экспериментах глубина кратера в графитовой мишени достигала примерно 5 mm за время облучения 10 s. При этом можно было наблюдать, как при неизменной мощности лазерного излучения по мере увеличения размеров выводного канала кратера происходит дальнейший разогрев мишени, вероятно, вплоть до достижения тройной точки и образования жидкой фазы углерода.

Следует отметить, что по результатам последних исследований [7] параметры тройной точки для углерода соответствуют $p_T = 1 \text{ atm}$, $T_T = 4000 \text{ K}$. Что касается образования жидкой фазы, то необходимо подчеркнуть, что этот факт является принципиальным, так как получить жидкий углерод при давлениях, близких к нормальному, дело довольно трудное. В наших экспериментах следы жидкой фазы углерода в виде застывшего потока, имеющего характерный стальной цвет, хорошо просматривались в горловине кратера и непосредственно на выходе из него. Застывший поток жидкой фазы углерода на выходе из кратера приведен на рис. 2. Кроме того, об образовании жидкой фазы углерода в канале кратера свидетельствует также ряд застывших сфероидальных капелек вблизи выводного канала кратера на торцевой поверхности мишени, которые хорошо видны на этой фотографии.

Естественно возникает вопрос, какую структуру представляет собой застывший поток жидкой фазы углерода. Не претендуя в этой работе на детальное изучение этого вопроса, заметим, что некоторые важные сведения о структуре застывшего углеродного расплава можно получить с помощью спектров КР. Такой спектр расплава был получен и приведен на рис. 3, где для сравнения показан также спектр углеродного осадка на диафрагме. Из анализа спектров следует, что для КР спектров углерода характерно наличие двух мод: G (сдвиг линии $\Delta\nu = 1580 \text{ cm}^{-1}$) и D ($\Delta\nu = 1350 \text{ cm}^{-1}$). Их ширина и относительная интенсивность отражают структурные характеристики углерода.

Следует заметить, что в спектре застывшей жидкой фазы полностью отсутствует мода D . Малая ширина моды G указывает на кристаллическую структуру застывшего расплава, а отсутствие моды D свидетельствует о высокой упорядоченности структуры. Так что вполне возможно, что из углеродного расплава в ходе процесса кристаллизации образуются кристаллы углерода либо кристаллическая карбино-графитовая структура, так как

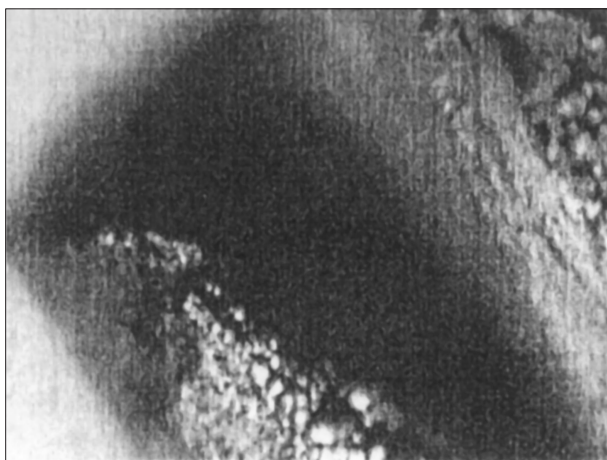


Рис. 2. Микрофотография застывшего потока жидкой фазы углерода на выходе из кратера (увеличение 25 крат).

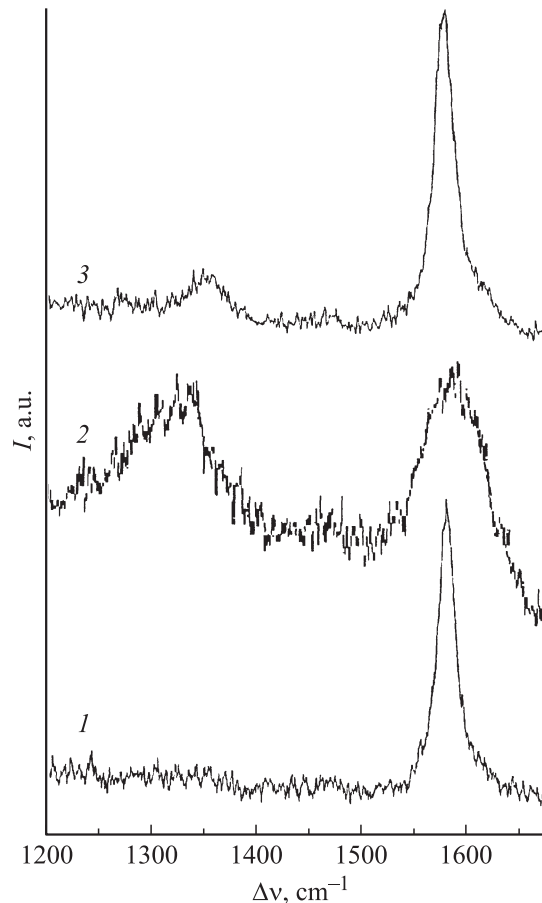


Рис. 3. Зависимость спектральной интенсивности комбинационного рассеяния света I (a.u.) от $\Delta\nu$ -сдвига линии КР: 1 — спектр застывшей жидкой фазы углерода; 2 — спектр углеродного осадка на диафрагме; 3 — спектр осадка, состоящего из волокнистых структур на сетке из нержавеющей стали.

известно [8], что при температуре выше 2600 K имеет место фазовый переход и графит превращается в карбин, молекулы которого представляют собой цепочечные структуры, которые в принципе могут также играть важную роль и в синтезе углеродных нанотрубок.

С нашей точки зрения, описанный выше режим развитого испарения с образованием фракталоподобных кластеров был недостаточно хорошим для синтеза углеродных нанотрубок. Поэтому мы решили несколько уменьшить мощность лазерного излучения до $0.5\text{--}1.5 \text{ kW}$ и увеличить диаметр облучаемой мишени до 5 mm с тем, чтобы перейти к меньшим значениям интенсивности лазерного излучения ($2 \cdot 10^4\text{--}5 \cdot 10^4 \text{ W/cm}^2$) и соответственно к менее интенсивным режимам испарения. В этом случае за время облучения мишени, которое в этой серии экспериментов составляло 10 s , на подложках образовывался достаточно плотный слой осадка, но синтез фракталов не наблюдался. Осадок состоял из волокнистых структур, как это следует из изображения осадка на сетке из нержавеющей стали, полученного на сканирующем электронном микроскопе

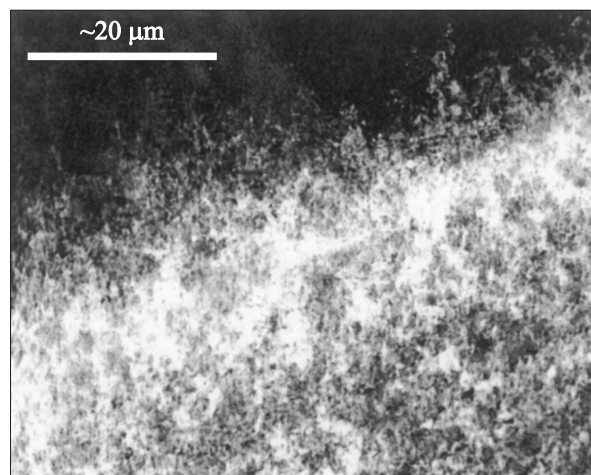


Рис. 4. Микрофотография, полученная на сканирующем электронном микроскопе, углеродных волокнистых структур, осажденных на сетке из нержавеющей стали.

и представленного на рис. 4 для случая лазерного испарения чисто графитовой мишени при облучении ее лазерным излучением мощностью 800 W в среде гелия при давлении 760 Torr. В этом случае структура КР спектра осадка, приведенного на рис. 3, имеет вид, характерный для присутствия в осадке двухстенных и многостенных нанотрубок (узкая мода G при небольшой по интенсивности моде D).

Синтез одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ)

С целью создания более благоприятных условий для синтеза одностенных нанотрубок в графитовой мишени со стороны облучаемого лазерным излучением торца был сделан канал диаметром 3.5 mm, который был заполнен смесью графита и никелевого катализатора в соотношении 19:1. В свою очередь никелевый катализатор состоял из порошка никеля с добавками Y_2O_3 . При лазерном испарении этих мишеней в осадках практически на всех подложках, расположенных в различных частях реактора, как показал анализ с помощью комбинационного рассеяния света, содержались одностенные углеродные нанотрубки.

В этой связи следует прежде всего подчеркнуть, что скорость испарения мишени в этих экспериментах составляла примерно 10 g/h, что в 50 раз выше значения скорости испарения в недавно опубликованной работе [2]. Столь значительная интенсификация процесса испарения могла отрицательно сказаться на процессе роста нанотрубок. Тем неожиданнее был результат: максимальное содержание ОУНТ оказалось в осадке на ближайшей к мишени подложке, расположенной на расстоянии всего 2.0 cm от облучаемой мишени. Этот факт свидетельствует о том, что нанотрубки в лазерном факеле образуются очень быстро. Отсюда также следует,

что условия в той части лазерного факела, которая примыкает к зоне испарения мишени, оказывают решающее влияние на процессы зарождения и роста одностенных нанотрубок и поэтому размер реактора может быть минимальным.

Типичный КР спектр осадка, полученного в этих экспериментах, представлен на рис. 5. Следует отметить, что методика анализа углеродных нанотрубок с помощью КР спектроскопии отработана достаточно хорошо [6], ее несомненным достоинством является оперативность, позволяющая еще в ходе экспериментов установить наличие в осадках ОУНТ и некоторые их характеристики. Как следует из рис. 5, КР спектр ОУНТ практически состоит из двух мод: тангенциальной и радиальной. Отсутствие в КР спектре D моды ($\Delta\nu = 1350 \text{ cm}^{-1}$) свидетельствует об отсутствии в осадке аморфного углерода. Тангенциальная мода ($\Delta\nu = 1580 \text{ cm}^{-1}$) имеет характерное для одностенных нанотрубок расщепление и в принципе по температурному сдвигу положения максимума этой моды можно определить концентрацию ОУНТ в продуктах абляции. Результаты такого анализа для двух экспериментов, проведенных при значениях мощности лазерного излучения 600 и 800 W, представлены на рис. 6 и указывают на значительную зависимость содержания ОУНТ от мощности излучения при нормальном давлении гелия и прочих равных условиях. Из рисунка видно, что увеличение мощности лазерного излучения всего на 200 W привело к четырехкратному увеличению содержания ОУНТ, которое при мощности 800 W достигло 20% (по объему).

Радиальная или, как ее еще называют, „дыхательная“ мода расположена в области $\Delta\nu = 150\text{--}200 \text{ cm}^{-1}$

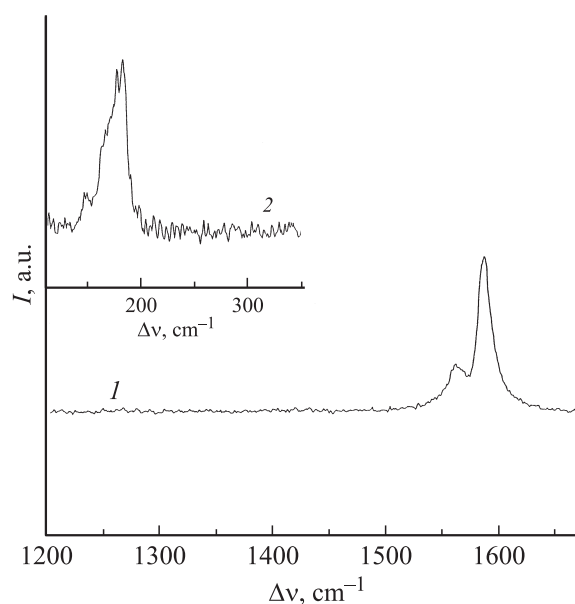


Рис. 5. Типичные спектры комбинационного рассеяния света осадка, содержащего одностенные углеродные нанотрубки: 1 — тангенциальной моды ОУНТ, 2 — радиальной моды ОУНТ.

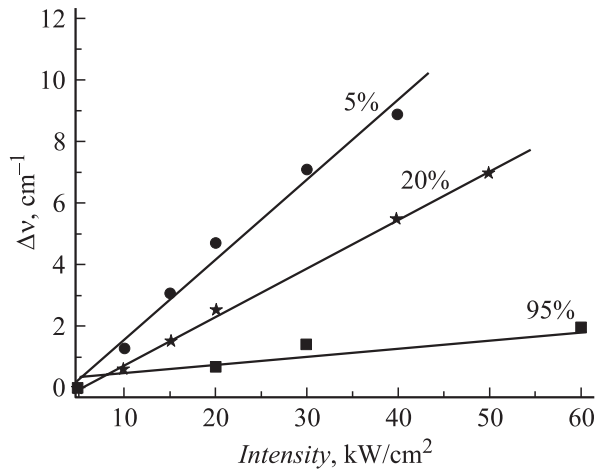


Рис. 6. Зависимость частичного сдвига ($\Delta\nu$) положения максимума тангенциальной моды от интенсивности зондирующего лазерного излучения (т.е. от температуры) для двух значений мощности лазерного излучения: ● — 600 W; ★ — 800 W; ■ — bucky paper [6] (специально приготовленный образец из предварительно очищенных ОУНТ).

и содержит важную информацию о спектре диаметров ОУНТ, находящихся в осадке. Диаметр углеродных одностенных нанотрубок d можно оценить по частотному сдвигу радиальной моды, используя следующее соотношение [9]:

$$d = 223.75/\Delta\nu.$$

Здесь $\Delta\nu$ — сдвиг частоты в обратных сантиметрах, d — диаметр ОУНТ в нанометрах. Из спектра радиальной моды, приведенного на рис. 5, видно, что он представляет собой набор пиков, а это позволяет определить распределение нанотрубок по диаметрам. Оценки показали, что в условиях нашего эксперимента при плотности мощности лазерного излучения на поверхности мишени $5 \cdot 10^4 \text{ W/cm}^2$ были синтезированы углеродные одностенные нанотрубки с диаметрами, находящимися в интервале от 1.1 до 1.5 нм. При этом максимум в спектре соответствует диаметру, равному 1.2 нм, что свидетельствует о преобладающем содержании в осадке нанотрубок с индексами хиральности (9,9). В высокочастотной части КР спектра положение основного пика тангенциальной моды соответствует значению 1587 cm^{-1} , что также указывает на присутствие в осадке ОУНТ с относительно малыми диаметрами [10].

Структурные особенности углеродных нанотрубок, образовавшихся в результате самоорганизующегося синтеза, можно установить, анализируя электронно-микроскопическое изображение осадка, полученное на просвечивающемся электронном микроскопе. Такое изображение представлено на рис. 7 и свидетельствует о том, что отдельные одностенные нанотрубки объединяются в пучки, причем максимальное число нанотрубок в пучке в условиях наших экспериментов достигает нескольких

десятков. Диаметр отдельных одностенных нанотрубок, который можно определить из приведенного изображения, достаточно хорошо коррелирует с вышеприведенными значениями этого параметра, полученными из КР спектров осадка. Заметим, кроме того, что одинарные и парные нанотрубки являются довольно чистыми. В то же время на поверхности пучков ОУНТ видны сферические наночастицы диаметром 1–2 нм состоящие, вероятно, из аморфного углерода или катализатора. Их появление может быть связано с недостаточной однородностью распределения частиц порошка графита и катализатора в мишени.

В заключение этого раздела отметим, что в ходе проведения этих экспериментов наблюдался любопытный эффект: образование паутинообразной макроструктуры, состоящей из тончайших углеродных волокон. Это происходило, как правило, при конденсации пара

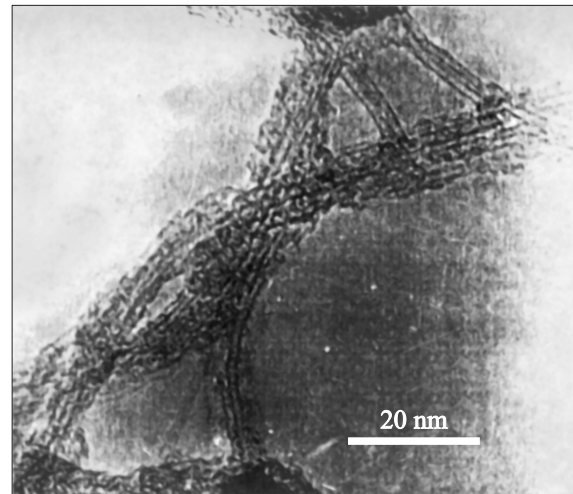


Рис. 7. Микрофотография одностенных углеродных нанотрубок, полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа.

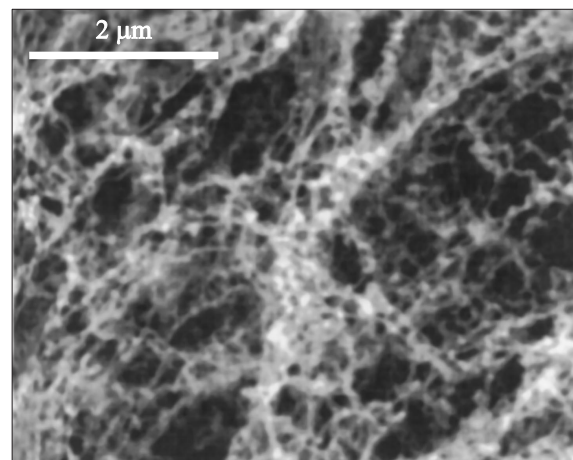


Рис. 8. Микрофотография, полученная на сканирующем электронном микроскопе, углеродных паутинообразных структур, осажденных на сетке из нержавеющей стали.

на сетчатых подложках, а также в застойных зонах реакционной трубки за плохо обтекаемыми потоком цилиндрическими подложками. На рис. 8 представлено электронно-микроскопическое изображение такой структуры, осажженной на сетке из нержавеющей стали. Волокна этой паутинообразной макроструктуры, достигавшей в некоторых экспериментах в длину 3–4 см, вероятно, состоят из большого числа пучков одностенных нанотрубок.

О механизме синтеза одностенных углеродных нанотрубок

Вопрос о том, какой механизм и соответствующая модель процесса образования одностенных углеродных нанотрубок, является более адекватными природе явления для описания закономерностей зарождения и роста нанотрубок при высоких температурах в плотной парогазоплазменной фазе представляет огромный интерес не только для фундаментальной науки, но и для разработки эффективных технологий создания новых перспективных наноструктур. Мы считаем, что при лазерной абляции графитовой мишени в присутствии катализатора зарождение и рост ОУНТ происходят непосредственно в парогазовой фазе. Для раскрытия механизма образования углеродных одностенных нанотрубок в лазерном факеле принципиальное значение имеют ряд экспериментальных фактов.

1. Прежде всего отметим, что при воздействии лазерного излучения высокой плотности мощности на конденсированные среды реализуется режим интенсивного испарения с характерным разлетом продуктов абляции и формированием парогазоплазменной струи. Электроны в таком факеле легко образуются прежде всего за счет ионизации графита, имеющего низкий потенциал ионизации (всего 3.8 eV). Первоначально в этой струе содержатся ионы и атомы всех элементов, входящих в состав мишени, а также молекулярные радикалы и ассоциаты. Последние в периферийных, более холодных, областях струи агрегируют при столкновениях и полимеризуются, образуя компактные кластеры. Это подтверждается результатами экспериментального исследования молекулярного состава насыщенного пара углерода методами масс-спектрометрии, где был обнаружен целый набор молекул от C_2 до C_{10} [11]. В дальнейшем в экспериментах по лазерному испарению углерода [12,13] была получена еще бóльшая степень полимеризации углерода, при этом оказалось, что макромолекулы C_n (здесь n — четное) с $n < 8$ линейны, с $12 < n < 28$ циклически, а начиная с $n > 50$, образуют сферически замкнутые структуры (фуллерены). Заметим также, что при лазерном испарении оксидов металлов также имеет место полимеризация. В работе [14] было показано, что при воздействии на оксид иттрия импульсом лазерного излучения в парах были зарегистрированы ионы $(Y_2O_3)_n(YO)^+$, где n изменяется в интервале от 0 до 18.

2. Исходя из структуры графита, нетрудно убедиться в том, что он может сравнительно легко диссоциировать с образованием газоподобных кластеров $(-C \equiv C-)_n$, так как при высоких температурах одинарная связь в графеновом слое разрывается, в результате чего электрон сдвигается в направлении двойной связи и таким образом индуцирует разрыв соседней одинарной связи, что приводит к образованию на месте двойной связи тройной. Если обратиться к аналогиям, то следует подчеркнуть, что, например, именно молекула ацетилена с тройной связью более устойчива при высоких температурах.

3. Заметим также, что в парогазоплазменном лазерном факеле любая частица, находящаяся в контакте с плазмой, приобретает заряд. Молекулярные ассоциаты и компактные кластеры можно рассматривать как большие молекулы и, вероятно, их заряд, который определяется процессами прилипания электронов, ионизации и рекомбинации, не превышает нескольких единиц элементарного заряда. Заряженная частица создает вокруг себя электрическое поле и наводит электрический дипольный момент в окружающих ее частицах. При этом, если диполь-дипольное взаимодействие между частицами сильное, а температура не слишком высока, то может возникнуть эффект направленной агрегации, при которой взаимодействующие частицы выстраиваются по полю в упорядоченные линейные структуры.

На основании вышеизложенных фактов образование одностенной углеродной нанотрубки в условиях проведения наших экспериментов можно представить в виде следующей последовательности процессов. Под воздействием лазерного излучения высокой интенсивности на конденсированную среду в окружающем пространстве формируется парогазоплазменная струя, содержащая ионы, атомы, радикалы и молекулы углерода и катализатора. В периферийных областях струи за счет снижения температуры происходит конденсация пара с образованием молекулярных ассоциатов C_n и ионов газоподобных кластеров из никеля, углерода и иттрия. Последние, агрегируя при столкновениях, образуют заряженные частицы полимерного кластера с пористой структурой. Эта пористость кластера-зародыша видна на приведенной фотографии углеродных нанотрубок (рис. 7). Из нее также следует, что именно пористая структура кластера, вероятно, с висячими по краям пор связями обеспечивает образование целых пучков ОУНТ, берущих свое начало на его поверхности. Складывается впечатление, что диаметр образующихся нанотрубок определяется характерным размером пористой структуры кластера.

Возможен и альтернативный процесс, связанный с образованием в периферийной области парогазовой струи компактных кластеров из молекул и атомов углерода и катализатора. Существует точка зрения, в соответствии с которой присутствие в катализаторе добавок Y_2O_3 не позволяет кластерам расти в размерах, поэтому они остаются компактными и создают хорошие возможности

для роста углеродных одностенных нанотрубок малого диаметра. Из-за снижения температуры на периферии парогазовой струи в этих кластерах образуется пересыщенный раствор углерода в никеле и в результате на поверхности кластеров выделяется избыточный углерод, служащий затравкой для роста ОУНТ.

Рост нанотрубок в длину при наличии в окружающем пространстве достаточного количества „строительного материала“, каковыми являются радикалы C_2 , их ассоциаты, а также, возможно, и упомянутые выше цепочечные структуры, устойчивы при высоких температурах, происходит в результате взаимодействия между заряженным кластером-зародышем и молекулярными ассоциатами. Молекулярные ассоциаты в поле зародыша приобретают наведенный электрический дипольный момент и, взаимодействуя с зародышем, вступают с ним в контакт, образуя за счет перекрытия валентных орбиталей атомов углерода сильную химическую связь, характерную для графеновой структуры.

Нельзя исключать также и того, что при некоторой плотности структурных элементов могут возникнуть благоприятные условия для реализации механизма микроскопической перколяции за счет диполь-дипольного взаимодействия между молекулярными ассоциатами, ведущего к возникновению бесконечного (критического) кластера, в нашем случае нанотрубки. Реализации этого механизма, несомненно, способствует специфическая вытянутость гибридных sp^2 -орбиталей атомов углерода, находящихся на срезе формирующейся нанотрубки, в направлении ее оси. Отсюда также следует, что рост ОУНТ может в принципе прекратиться в любой момент за счет флуктуационного образования дефекта в кристаллической структуре синтезируемой нанотрубки, например пятиугольника с последующим формированием фуллереноподобной „шапочки“.

В заключение отметим, что результаты проведенных исследований убедительно показали, что оптимальной интенсивностью лазерного излучения для синтеза углеродных одностенных нанотрубок при атмосферном давлении является $5 \cdot 10^4 \text{ W/cm}^2$. При этом с увеличением мощности пучка естественно будет расти и эффективность процесса, а возможность осуществления его при атмосферном давлении значительно упрощает реализацию синтеза углеродных одностенных нанотрубок. Заметим также, что вводимые в графит при синтезе ОУНТ в различных сочетаниях переходные элементы (Fe, Co, Ni и др.) с учетом их воздействия на процесс, на наш взгляд, правильнее называть не катализаторами, а индукторами, так как они индуцируют развитие процесса синтеза в определенном направлении.

Эксперименты продолжают с целью дальнейшей оптимизации и увеличения эффективности процесса, а также повышения качества одностенных углеродных нанотрубок. Ведь одно из основных преимуществ лазерного метода синтеза нанотрубок состоит в принципиальной возможности разработки направленного синтеза ОУНТ с заданными структурными параметрами.

Авторы выражают искреннюю благодарность Н.А. Киселеву, Е.Д. Образцовой, С.В. Терехову, Н.Г. Соловьеву и В.А. Кузнецову за ценные дискуссии и помощь в работе.

Работа поддержана РФФИ (гранты № 01-03-33025 и 02-01-00452), а также европейским фондом ИНТАС (грант INTAS-97-30810).

Список литературы

- [1] *Iijima S.* // Nature. 1991. Vol. 354. P. 56.
- [2] *Maser W.K., Munoz E., Benito A.M.* et al. // Chem. Phys. Lett. 1998. Vol. 292. P. 587–593.
- [3] *Елецкий А.В.* // УФН. 2002. Т. 172. № 4. С. 401–438.
- [4] *Раков Э.Г.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 1. С. 41–59.
- [5] *Козлов Г.И.* // Квантовая электрон. 1999. Т. 29. № 2. С. 177–183.
- [6] *Obraztsova E.D., Pozharov A.S., Terekhov S.V.* et al. // MRS Proc. 2000. Vol. 706. P. 6–7.
- [7] *Асиновский Э.И., Кириллин А.В., Костановский А.В.* // ТВТ. 1997. Т. 35. № 5. С. 716–721.
- [8] *Козлов Г.И.* // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 4. С. 81–87.
- [9] *Bandow S., Asaka S., Saito Y.* et al. // Phys. Rev. Lett. 1998. Vol. 80. N 17. P. 3779–3782.
- [10] *Kasuya A., Sasaki Y., Saito Y.* et al. // Phys. Rev. Lett. 1997. Vol. 78. P. 4434.
- [11] *Сидоров Л.Н., Коробов Н.В., Журавлев Л.В.* // Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ, 1985.
- [12] *Rohlfing E.A., Cox D.M., Caldor A.* // J. Chem. Phys. 1984. Vol. 81. P. 3322.
- [13] *Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C.* et al. // Nature. Vol. 318. P. 162.
- [14] *Aubriet F., Chaoui N., Chety R.* et al. // Appl. Surf. Sci. 2002. Vol. 186. P. 282.