

01;02;06

**О механизме образования углеродных нанотрубок.****II. Кинетика взрывной конденсации капель расплава углерода в металлическом катализаторе**

© Н.И. Алексеев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: g.dyuzhev@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступило в Редакцию 22 сентября 2003 г. В окончательной редакции 5 января 2004 г.)

Рассмотрен предварительный этап образования углеродных нанотрубок по механизму пар–жидкость–капля, связанный с конденсацией капель из углеродного и металлического паров. Задача конденсации капель расплава решена для широкого диапазона концентраций обоих паров при температуре конденсации. Показано, что при очень больших концентрациях металлического пара ( $10^{18}–10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) и высоких температурах порядка 0.3 eV может происходить специфическая гетерогенная конденсация капель при огромном пересыщении углеродного пара и насыщенном металлическом паре. Такая задача конденсации бинарного пара представляет самостоятельный методический интерес. Показано, что при параметрах углеродного и металлического пара в реальном эксперименте такая конденсация не реализуется и практически сливается с гомогенной конденсацией металлического пара. Рассчитан максимальный уровень концентрации углеродного пара, ниже которого углерод конденсируется в капли, выше — в аморфные сажевые частицы. Расчет позволяет сформулировать новый подход к управляемому выращиванию углеродных нанотрубок.

**Введение**

Данная работа продолжает начатое в [1] рассмотрение конденсации капель расплава углерода в каталитическом металле. Такая задача связана с поиском оптимального метода получения мельчайших металлических капель, которые могут быть зародышами роста углеродных нанотрубок (НТ) при дальнейшем пересыщении капель углеродом.

Полагается, что бинарная газовая смесь паров металл–углерод охлаждается в процессе ее расширения от источника паров (дуги или лазерной мишени) в потоке буферного газа. Считается также, что концентрация металлических паров  $N_K$  значительно превышает концентрацию углерода  $N_C$ , так что формирующиеся кластеры углерод–металл приобретают свойства металлических капель. Противоположный случай  $N_C \gg N_K$ , реализующийся обычно при дуговом способе производства НТ, не рассматривается, так как не позволяет осуществить контролируемый рост НТ высокого качества.

В ходе рассмотрения полагалось, что при использовании дугового или лазерного метода синтеза НТ начальный этап конденсации капель пара носит взрывной характер [2,3]. В случае конденсации капель чистого вещества в этот термин вкладывается следующее содержание. По мере охлаждения пар переходит через отметку  $S = 1$  (где пересыщение  $S > 1$  или недосыщение  $S < 1$  определено как отношение концентрации атомарного пара  $N_1$  к концентрации насыщенного пара  $N_1^{(S)}$ ). Количество кластеров зародышей малое из-за очень сильной зависимости стационарной скорости нуклеации  $J$  (или потока капель в пространстве числа атомов в капле, или

пространстве размеров) от  $S$

$$J = -\frac{1}{S} \frac{N_1^2}{N_L} A_{\text{rot}} g_*^4 \sqrt{\frac{2\sigma}{\pi \cdot m}} \exp\left(-\frac{\beta}{\ln^2 S}\right), \quad (1)$$

где  $\beta = 16\pi\sigma^3/3n_L^2 T^3$ ; параметры  $\sigma$ ,  $m$ ,  $A_{\text{rot}}$  и критический размер капли  $g_*$  определены в [1].

По достижении некоторого порогового значения  $S$  поток  $J$  возрастает на много порядков по сравнению с допороговым значением и образующиеся капли начинают стремительно поглощать пар. Эта стадия конденсации называется взрывной. Поглощение пара вызывает уменьшение  $J$  и одновременно пересыщение, однако первый фактор выражен гораздо более резко. После окончания взрывной стадии и „исчезновения“ источника капель уменьшение пересыщения происходит за счет роста уже образованных капель. Эта стадия называется быстрым ростом [4].

В случае конденсации капель расплава углерода в металле процесс взрывной конденсации имеет существенные особенности.

В условиях, когда металл вводится в испаряемый электрод в виде спеченного углеродно-металлического порошка, температура электрода в условиях горения дуги заключена между температурами, которые имели бы чисто металлический и чисто графитовый испаряемые электроды. По причинам, изложенным в [1], рассмотрение разумнее начать со случая „почти металлического“ электрода с небольшим добавлением графита. В этом случае начальная концентрация углеродного пара над электродом существенно выше, чем концентрация насыщенного пара при температуре испарения, концентрация металлического пара по порядку близка к концентрации

насыщенного пара при температуре электрода порядка 1500–1800 К.

Углеродный пар имеет более высокую теплоту испарения  $q_C$ , чем металлический пар ( $q_K$ ), и по мере удаления от дуги достигает насыщения гораздо раньше. Однако при высокой концентрации металлического пара конденсация углерода по „фуллереновому пути“ невозможна, может начаться конденсация капель расплава металл–углерод, когда металлический пар достигает насыщения. К этому моменту углеродный пар уже очень сильно пересыщен. Такая конденсация должна иметь характеристики, резко отличные от конденсации чисто металлического пара, и называется далее гетерогенной, хотя и не является гетерогенной в классическом смысле [1].

Гетерогенная конденсация возможна, если размер и концентрация образованных на взрывной стадии капель достаточно велики. Тогда они могут эффективно поглощать металлический пар и остановить рост его пересыщения. В противном случае в след за гетерогенной конденсацией произойдет вторичная конденсация, схожая с гомогенной конденсацией чисто металлического пара. Критерий того, что гетерогенная конденсация может остановить рост пересыщения металлического пара  $S_K$  и сформировать спектр размеров капель, имеет вид

$$\frac{dS_K}{dt} > 0, \quad (2)$$

где  $S_K = N_K/N_K^{(S)}$ ,  $N_K$  и  $N_K^{(S)}$  — фактическая концентрация и концентрация насыщенного металлического пара, а производная рассчитана в момент окончания взрывной стадии конденсации.

Наряду с (2) задавалось также требование, чтобы в момент окончания взрывной стадии конденсации число атомов углерода в капле  $g = g_d$  значительно превышало начальный размер капли  $g_*$ :  $g_d/g_* \gg 1$ , например,

$$g_d/g_* = 10. \quad (3)$$

## Расчет взрывной стадии гомогенной конденсации

а) Постановка задачи. При рассмотрении взрывной конденсации задавались следующие параметры: температура  $T_0$ , отвечающая моменту насыщения углеродного пара (температура насыщения); пространственная скорость потока газа  $V$ ; пространственный масштаб  $L$  снижения температуры углеродного пара: при линейном задании зависимости температуры  $T = T_0 \cdot (1 - y/L)$  от пространственной координаты  $y$  ( $V = dy/dt$ ); недосыщение металлического пара  $S_K^{(0)}$  в точке  $T_0$ .

В ходе расчета определялись температура конденсации  $T_1$ , эффективное время взрывной конденсации  $\delta t$ , стартовое пересыщение  $S_K^{(1)}$  металлического пара, при котором конденсация становится возможной, и пересыщение  $S_C^{(1)}$  углеродного пара в этот же момент времени

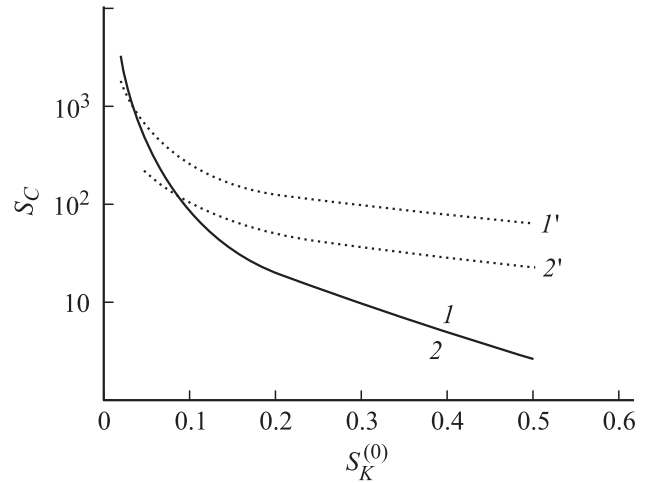


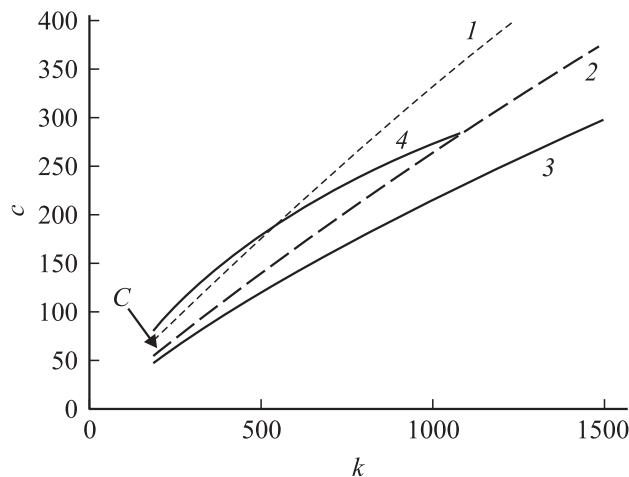
Рис. 1. Максимальное пересыщение углеродного пара на этапе взрывной конденсации  $S_C^{(\max)}$  (пунктир) и стартовое пересыщение  $S_C^{(1)}$ , при котором начинается взрывная конденсация (сплошная линия), в зависимости от начального недосыщения металлического пара. Температура насыщения углеродного пара в eV: 1, 1' — 0.32; 2, 2' — 0.3.

(или точке пространства); максимальное пересыщение углеродного пара в ходе взрывной конденсации  $S_C^{(\max)}$ , а также параметры формируемых капель: концентрация капель  $N_d$ , общие  $g_d, g_*$  и парциальные  $c_d, k_d, c_*, k_*$  числа атомов углерода и катализатора в капле в конце и начале взрывной стадии конденсации.

Как показал дальнейший расчет, по мере уменьшения  $S_K^{(0)}$  величины  $S_C^{(1)}$  и  $S_C^{(\max)}$  растут (рис. 1), но максимальное пересыщение взрывной конденсации  $S_C^{(\max)}$  (кривые 1, 2) нарастает гораздо быстрее, чем  $S_C^{(1)}$  (кривые 1', 2'). При некотором критическом уровне недосыщения стартовое пересыщение  $S_C^{(1)}$  становится больше  $S_C^{(\max)}$ . Это означает, что в момент начала конденсации пересыщение углеродного пара уже достигло максимума и известно. Поэтому расчет конденсации при  $S_C^{(1)} > S_C^{(\max)}$  („задержанная конденсация“) и  $S_C^{(1)} < S_C^{(\max)}$  („передержанная конденсация“) совершенно различен. Вначале излагается схема расчета при  $S_C^{(1)} < S_C^{(\max)}$ , на основании которого и делается вывод, справедливо ли это неравенство в действительности.

б) Расчет взрывной конденсации. Случай „задержанной конденсации“. Оптимальный состав критической капли определяется тем [1], что при  $S_C \gg S_K$  мольная доля углерода  $X$  близка к величине  $X = \gamma X_{\text{sat}}$ , где  $\gamma = 0.7$ .

В отличие от чистого вещества переход капли через критический размер не означает последующего безудержного роста капли в любом направлении на плоскости  $(c, k)$ , где  $k$  и  $c = kX/(1-X)$  — числа атомов металла и углерода в капле,  $g = c + k$ . Помимо возрастания общего числа атомов необходимо, чтобы вдоль траектории капли на плоскости  $(c, k)$  свободная энергия Гиббса уменьшалась. Пограничные траектории,



**Рис. 2.** Возможные траекторий закритической капли в пространстве  $(c, k)$  числа атомов в капле. 1 — траектория капли, насыщенной углеродом  $X = X_{\text{sat}}$ ; 2 — траектория капли с оптимальным соотношением компонент  $X = \gamma X_{\text{sat}}$ ; 3, 4 — траектории капли с таким содержанием углерода, что  $G(X, g(X)) = G_m$ , т.е. потенциальному барьеру конденсации. C — критическая точка.

при которых энергия Гиббса закритической капли равна значению энергии при критическом размере капли, построены на рис. 2 для капель, обедненным углеродом (кривая 3) и, напротив, максимально насыщенных углеродом (кривая 4). Видно, что кривые 3 и 4 достаточно близки, т.е. мольная доля углерода в закритической капле, как и в докритической, может меняться в весьма узких пределах. При этом в ближней закритической области ни одна из компонент капли не может испаряться с одновременным насыщением капли другой компонентой.

Если  $N_K \gg N_C$ , сохранение оптимальной мольной доли углерода за время взрывной конденсации достигается тем, что металлическая компонента пара балансирует на уровне насыщения, а углеродный пар может быть сильно пересыщен. Поэтому потоки углерода и металла на каплю оказываются величинами одного порядка. Если концентрации паров соизмеримы, скорости роста числа атомов углерода и металла в капле

$$\frac{dk}{dt} = 4\pi r_L^2 V_T g^{2/3} N_K (1 - a_K/S_K), \quad (4)$$

$$\frac{dc}{dt} = 4\pi r_L^2 V_T g^{2/3} N_C (1 - a_C/S_C) \approx 4\pi r_L^2 V_T g^{2/3} N_C \quad (5)$$

должны быть связаны в ходе взрывной конденсации соотношением

$$\frac{dc}{dt} = \frac{X}{1-X} \frac{dk}{dt}. \quad (6)$$

Активности  $a_C, a_K$  связывают равновесные концентрации компонент пара над расплавом с концентрациями насыщенных паров чистых веществ:  $N_{C,\text{sol}}^{(S)} = a_C N_C^{(S)}$ ;  $N_{K,\text{sol}}^{(S)} = a_K N_K^{(S)}$ . Из результатов [1] следует, что при оптимальном содержании углерода в капле активности равны мольным долям  $a_C = X, a_K = 1 - X$ , как в идеальном

растворе. Тогда из (4), (5) следует, что в момент начала конденсации пересыщение  $S_K^{(1)}$  составляет

$$S_K^{(1)} = \frac{N_K X (1 - X)}{N_K X - N_C (1 - X)}. \quad (7)$$

Температура насыщения  $T_0$  и недосыщение  $S_K^{(0)}$  определяют концентрации  $N_C$  и  $N_K$ , которые далее считаются постоянными. Это означает, что реально задаваемыми величинами являются концентрации паров в момент конденсации. Условия взрыва (7) совместно с зависимостью насыщения от температуры [1]

$$X_{\text{sat}} = \exp(-\eta/T - \psi) \quad (8)$$

(для железа  $\eta = 0.112, \psi = 0.8635$ ) и условием  $X = \gamma X_{\text{sat}}$  позволяют определить температуру взрывной конденсации  $T_1 < T_0$  и величину  $X$  с помощью итерационной процедуры. При этом стартовое пересыщение углеродного пара составляет

$$\ln S_C^{(1)} = \frac{qC}{qK} \ln \frac{S_K^{(1)}}{S_K^{(0)}}. \quad (9)$$

В ходе дальнейшего решения использовалась методика, предложенная Райзером в задаче о расширении пара в пустоту [2] и развитая в [3] применительно к процессу конденсации шлака в канале МГД генератора.

Считалось, что за время взрывной конденсации размеры капли растут столь быстро, что распределение капель по размерам в околоскритической области несущественно. Тогда уравнение баланса числа атомов углерода в каплях и в газе [2]

$$N_C^{(0)} - N_C(t) = \int_0^t dt' J(t') \cdot c(t, t') \quad (10)$$

приближенно интегрируется путем разложения показателя экспоненты в  $J(t')$  по степеням разности  $\xi - \xi_{\text{max}}$  (где  $\xi = \ln S, \xi_{\text{max}} = \ln S_{\text{max}}$ ) вблизи логарифма максимального пересыщения  $\xi_{\text{max}}$ , достигаемого в некоторый момент времени  $t_{\text{max}}$ , и затем разности  $(\xi - \xi_{\text{max}})$  по степеням

$$t - t_{\text{max}} : \xi' - \xi_{\text{max}} = -\frac{\alpha_{\text{max}}}{2} (t' - t_{\text{max}})^2, \\ \exp\left(-\frac{\beta}{\xi^2}\right) = \exp\left(-\frac{\beta}{\xi_{\text{max}}^2}\right) \exp\left(\frac{\alpha_{\text{max}}\beta}{\xi_{\text{max}}^3} (t' - t_{\text{max}})^2\right). \quad (11)$$

Как следует из результатов [1], поток  $J$  в пренебрежении размерными эффектами имеет вид

$$J = \chi \exp\left(-\frac{\beta}{\xi^2}\right),$$

$$\chi = \frac{N_C}{N_L} g_*^{9/2} B \left(\frac{N_C X}{S_C}\right)^X \left(\frac{N_K (1 - X)}{S_K}\right)^{1-X} \sqrt{\frac{2\sigma}{\pi M_C}}, \\ B = A_{\text{rot}} \left(\frac{A_C X + A_K (1 - X)}{A_C^X A_K^{1-X}}\right)^{3/2}, \quad (12)$$

а роль логарифма эффективного пересыщения играет величина

$$\xi = X \xi_C + (1 - X) \xi_K - X \ln X - (1 - X) \ln(1 - X). \quad (13)$$

Так как пересыщение металлического пара нарастает много медленнее, чем углеродного, техника дальнейшего решения ничем не отличается от случая чистого вещества. Уравнение (10) дифференцируется дважды и в обоих случаях в правой части отбрасываются внеинтегральные члены, так что

$$\begin{aligned} -\frac{dN_C}{dt} &= \int_0^t dt' J(t') \frac{dc(t', t)}{dt}, \\ -\frac{d^2 N_C}{dt^2} &= \int_0^t dt' J(t') \frac{d^2 c(t', t)}{dt^2}. \end{aligned} \quad (14)$$

Рост числа атомов углерода в капле описывается формулой (5). При этом, если мольная доля углерода в капле слабо зависит от размера капли, из тождества  $dX/dt = (1/g)dc/dt - (X/g)dg/dt = 0$  легко получить уравнение для скорости роста полного числа атомов в капле

$$\frac{dg}{dt} = 4\pi r_L^2 V_T g^{2/3} N_C \left[ 1 - \frac{X}{S_C} \right] \frac{1}{X} \left( 1 + \frac{g}{X} \frac{dX}{dg} \right)^{-1}. \quad (15)$$

При  $X = \text{const}$  решение (15) имеет вид

$$g(t', t) = Q_C (t - t')^3 / X, \quad c = Q_C (t - t')^3, \quad (16)$$

где

$$Q_C = \frac{1}{X^2 \theta^3} \left( 1 - \frac{X}{S_C} \right)^3, \quad \theta^{-1} = \frac{4}{3} \pi r_L^2 V_T N_C.$$

Учитывая (14), легко получить для момента  $t_{\max}$

$$-\frac{dN_C}{dt} = 3Q_C \chi \exp\left(-\frac{\beta}{\xi_{\max}^2}\right) \frac{\sqrt{\pi}}{4} \frac{\xi_{\max}^{9/2}}{(\beta \alpha_{\max})^{3/2}}, \quad (17)$$

$$-\frac{d^2 N_C}{dt^2} = 3Q_C \chi \exp\left(-\frac{\beta}{\xi_{\max}^2}\right) \frac{\xi_{\max}^3}{\alpha_{\max} \beta}. \quad (18)$$

С другой стороны, из определения пересыщения и связи давления насыщенного пара с температурой через теплоту испарения следует, что

$$\frac{N'_C}{N_C} = \frac{q_C}{T} \frac{T'}{T}, \quad (19)$$

$$-\frac{\alpha_{\max}}{X} = \frac{N''_C}{N_C} - \left( \frac{N'_C}{N_C} \right)^2 + \frac{2q_C}{T} \left( \frac{T'}{T} \right)^2. \quad (20)$$

В (19), (20) учтено, что  $\xi_{\max} = X \xi_{\max}^{(C)} - \mu_{\max}/T$ ,  $\alpha_{\max} = X \alpha_{\max}^{(C)}$ .

Окончательно система двух уравнений с двумя неизвестными  $\alpha_{\max}$ ,  $\xi_{\max}$ , вытекающая из (17)–(20), имеет вид

$$-\frac{q N_C}{T} \frac{d \ln T}{dt} = 3Q_C \chi \frac{\sqrt{\pi}}{4} \frac{\xi_{\max}^{9/2}}{(\beta \alpha_{\max})^{3/2}} \exp\left(-\frac{\beta}{\xi_{\max}^2}\right), \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \alpha_{\max} + \left( \frac{4X}{\sqrt{\pi}} \frac{q_C}{T} \frac{d \ln T}{dt} \frac{\sqrt{\beta}}{\xi_{\max}^{3/2}} \right) \sqrt{\alpha_{\max}} \\ - X \left( \frac{d \ln T}{dt} \right)^2 \left( \left( \frac{q_C}{T} \right)^2 - \frac{2q_C}{T} \right) = 0. \end{aligned} \quad (22)$$

Как говорилось выше, в ходе решения полагалось, что за точкой насыщения углеродного пара температура  $T$  снижается по линейному закону с пространственным масштабом  $L$ . Величина  $L$  и скорость потока, устанавливающая связь между производными  $T' = dT/dt$  и  $dT/dy$ , варьировались.

Система (21)–(22) решалась итерациями, и единственное техническое отличие решения от задачи гомогенной конденсации пара состояло в том, что при расчете неизвестной величины максимального пересыщения  $S_C^{(\max)}$  в качестве начального приближения принимается  $e X S_C^{(1)}$ , а не  $e$ .

Величины  $\alpha_{\max}$ ,  $\xi_{\max}$  позволяют определить изменения концентрации паров к моменту окончания взрывной конденсации. Так, по аналогии с выражением

$$\Delta N_1 = \frac{N_1^2}{S N_L} \sqrt{\frac{2\sigma}{\pi m}} \frac{3}{\theta^3} \left( 1 - \frac{1}{S} \right)^3 \frac{1}{\alpha_{\max}^2} \left( \frac{\xi_{\max}^3}{\beta} \right)^2 \exp\left(-\frac{\beta}{\xi_{\max}^2}\right).$$

В случае конденсации чистого вещества для раствора нетрудно получить

$$\Delta N_C = \chi Q_C \cdot \left( \frac{\xi_{\max}^3}{\alpha_{\max} \beta} \right)^2 \exp\left(-\frac{\beta}{\xi_{\max}^2}\right). \quad (23)$$

Общая концентрация капель, образованных при взрывной конденсации, и составляющая в случае чистого вещества

$$\begin{aligned} N_d = \int_{-\infty}^{+\infty} J(t') dt' = \frac{1}{S} \frac{N_1^2}{N_L} \sqrt{\frac{2\sigma}{\pi m}} g_*^4 A_{\text{rot}} \\ \times \exp\left(-\frac{\beta}{\xi_{\max}^2}\right) \cdot \left( \frac{\pi \xi_{\max}^3}{\alpha_{\max}} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

определяется теперь выражением

$$N_d = \chi \sqrt{\frac{\pi \xi_{\max}^3}{\alpha_{\max} \beta}} \exp\left(-\frac{\beta}{\xi_{\max}^2}\right). \quad (24)$$

Все приведенные выше формулы записаны в пренебрежении размерными эффектами. Это связано с тем, что само условие „задержанной конденсации“  $S_C^{(1)} > S_C^{(\max)}$  задает высокий уровень температуры конденсации и большой критический размер капли.

в) Случай „передержанной конденсации“. При  $S_C^{(1)} > S_C^{\max}$  максимум пересыщения достигается уже в момент начала конденсации и является известной величиной. При этом возможны в свою очередь два варианта.

а) Вторая производная

$$\xi''_{\max} = \frac{d^2\xi}{dt^2}(t_{\max}) < 0,$$

и в разложении пересыщения  $\xi(t')$  по степеням разности  $t' - t_{\max}$  в (10), (11) необходимо учитывать как первую, так и вторую производную. Тогда  $N_d$  рассчитывается в том же приближении, что при „ждущей конденсации“, и составляет

$$N_d = \chi \exp\left(-\frac{\beta}{\xi_{\max}^2}\right) \exp\left(\frac{a^2}{4b}\right) \times \left(\sqrt{\frac{\pi}{\beta}} - \int_{+a/2b}^{\infty} dt \exp(-bt^2)\right), \quad (25)$$

где

$$a = -\frac{\beta\xi'_{\max}}{\xi_{\max}^3} > 0, \quad b = -\frac{\beta}{\xi_{\max}^2} \left(\frac{\xi''_{\max}}{\xi_{\max}} - 3\left(\frac{\xi'_{\max}}{\xi_{\max}}\right)^2\right) > 0.$$

Численные оценки показывают, что по мере уменьшения  $S_K^{(0)}$  размер капель и число атомов в них меняются так же, как и в случае „задержанной“ конденсации. Никаких новых качественных результатов не добавляется.

б)  $S_K^{(0)} \ll 1$ , пересыщение  $S_C^{(1)}$  очень велико, производная  $\xi''_{\max} > 0$  и в  $\exp(-\beta/\xi^2)$  достаточно учесть лишь член с первой производной. В этом случае параметры конденсации таковы: концентрация капель

$$N_d \approx \chi \exp\left(-\frac{\beta}{\xi_{\max}^2}\right) \int_0^{+\infty} \exp\left(\frac{\beta\xi'_{\max}}{\xi_{\max}^3} t'\right) dt' = \chi \exp\left(-\frac{\beta}{\xi_{\max}^2}\right) \frac{\xi_{\max}^3}{\beta(-2\xi'_{\max})}, \quad (26)$$

обратное время конденсации  $\Gamma = 1/\delta t$ :  $\Gamma = \beta\xi'_{\max}/\xi_{\max}^3$ , изменение концентрации углеродного пара после окончания взрывной конденсации

$$\delta N_C = \int_0^{1/\Gamma} dt' J(t') c(t, t') = Q_C \chi \exp\left(-\frac{\beta}{\xi_{\max}^2}\right) \frac{1}{\Gamma^4} \left(\frac{6}{e} - 2\right), \quad (27)$$

число атомов в капле

$$g_d = \frac{\delta N_C}{X N_d} = \frac{Q_C}{X} \cdot \left(\frac{\xi_{\max}^3}{-\beta\xi'_{\max}}\right)^3 \left(\frac{6}{e} - 2\right). \quad (28)$$

Как в случае а), так и в случае б) расчет может дать любые значения  $N_d, g_d$ . Качественный вывод о возможности гетерогенной конденсации возможен лишь на основе критерия (2), который нетрудно привести к виду

$$N_K \frac{qK}{L} V - N_d \left(\frac{dg}{dt}\right)_0 < 0, \quad (29)$$

где

$$\left(\frac{dg}{dt}\right)_0 = 4\pi r_L^2 V_T g_d^{2/3} N_K \left[1 - \frac{N_d g_d}{N_K} - \frac{1-X}{S_K^{(1)}}\right].$$

## Результаты расчета и их обсуждение

На рис. 3 приведена зависимость критического размера капли  $g_*$  от температуры  $T_0$ . Видно, что относительная роль размерных эффектов снижается с ростом  $T_0$  (кривые 1 и 2), но лишь при  $T_0 \geq 0.3$  eV они становятся малы (на уровне 20%) и использование френкелевской модели обосновано.

На рис. 4 приведена аналогичная зависимость для концентрации капель  $N_d$ . Зависимость от начального недосыщения  $S_K^{(0)}$  незначительна. Для приведенных на рис. 4 кривых  $S_K^{(0)} = 0.1$ . Видно, что концентрация капель очень высока  $N_d \sim (10^{10} - 10^{12}) \text{ cm}^{-3}$ , а характерный размер мал и резко уменьшается с уменьшением температуры. Это обстоятельство задает минимальный уровень температуры  $T_0^{\min}$ , при котором гетерогенная конденсация может стать заметной (рис. 5). В качестве критерия конденсации выбрано условие (3). При построении графиков зависимости  $T_0^{\min}$  от скорости диапазон

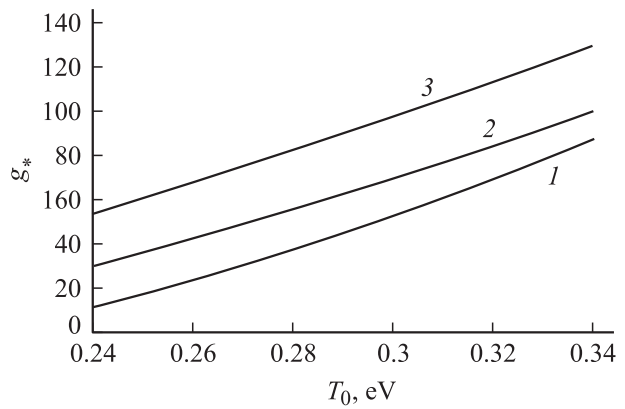


Рис. 3. Зависимость критического размера капли от  $T_0$ . Скорость  $V = 10^4$  cm/s. 1 — расплав, без учета размерных эффектов, 2 — расплав с учетом размерных эффектов, 3 — чисто металлический пар.

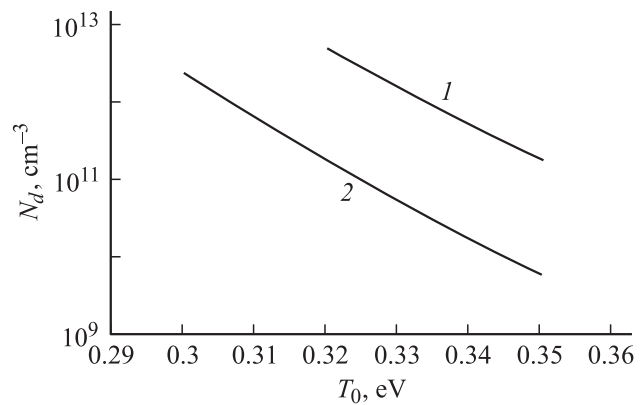
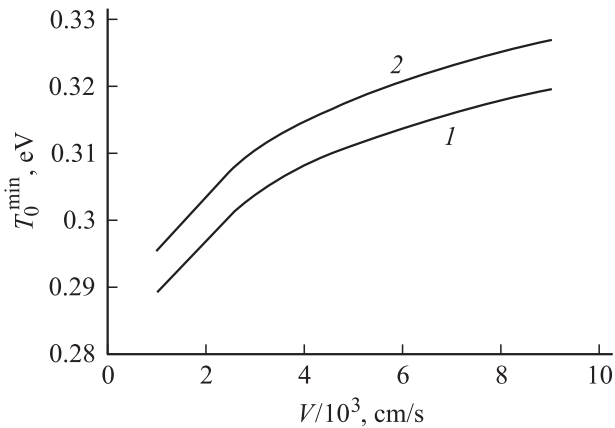


Рис. 4. Концентрация капель  $N_d$ , образованных за время взрывной конденсации, в зависимости от температуры насыщения. Недосыщение металлического пара в точке насыщения углеродного пара  $S_K^{(0)} = 0.1$ . Скорость потока  $V$  (cm/s): 1 —  $3 \cdot 10^3$ , 2 —  $10^4$ .



**Рис. 5.** Минимальная температура, при которой выполняется условие (3) гетерогенной конденсации, в зависимости от скорости потока. Масштаб  $L$  (см): 1 — 8, 2 — 5.

скоростей выбирался исходя из типичного значения скорости потока буферного газа в условиях фуллереновой дуги в области температуры порядка  $T_0$  [5].

Из этих расчетов видно, что „задержанная“ конденсация реализуется лишь при высокой температуре  $T_0$  и соответственно очень высокой концентрации металлического пара  $N_K \sim (10^{19} - 10^{20}) \text{ cm}^{-3}$ . Обеспечить такую концентрацию за счет испарения электрода практически невозможно при любом соотношении между углеродом и металлом в электроде. В почти графитовом электроде три  $T \sim 4000 \text{ K}$  концентрация  $N_K$  не может превышать долей концентрации углеродного пара на уровне  $N_C \sim 10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Напротив, концентрация над легкоплавким металлическим электродом с температурой не более  $2000 \text{ K}$  не может превышать  $10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Поэтому практический интерес представляет случай передержанной конденсации  $S_C^{(1)} > S_C^{(\max)}$ , т.е. случай сравнительно высокой концентрации углерода и сравнительно низкой концентрации металла.

В ходе расчета определялась максимальная концентрация  $N_K^{(\max)}$  катализатора, при которой выполняются условия (2), (3). Величина  $N_K^{(\max)}$  построена на рис. 6 в зависимости от  $T_0$ , а на рис. 7 — от  $N_C$ . Кривая  $A$  (с концентрацией пара  $N_K^{(A)}$ ) отвечает условию (2), а кривая  $D$  (с концентрацией  $N_K^{(D)}$ ) — условию  $S_C^{(1)} > 0$ . Формально кривая  $D$  означает бесконечное пересыщение металлического пара.

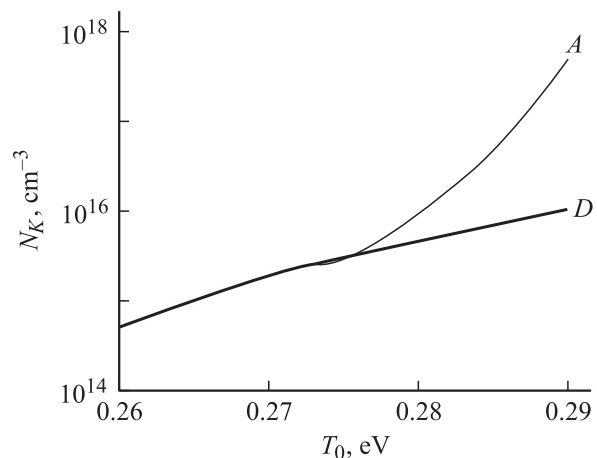
Кривая  $A$  ограничивает концентрацию металлического пара сверху, а кривая  $D$  — снизу. Видно, что при малых температурах конденсации кривые очень близки (случай малых  $N_K$ ). Это значит, что область гетерогенной конденсации практически исчезает. Конденсация развивается сразу как гомогенная конденсация металлического пара.

При  $N_C > N_C^{(D)}$  гетерогенная конденсация невозможна. В этом случае вероятнее всего образование комков аморфного углерода. Однако концентрация свободного

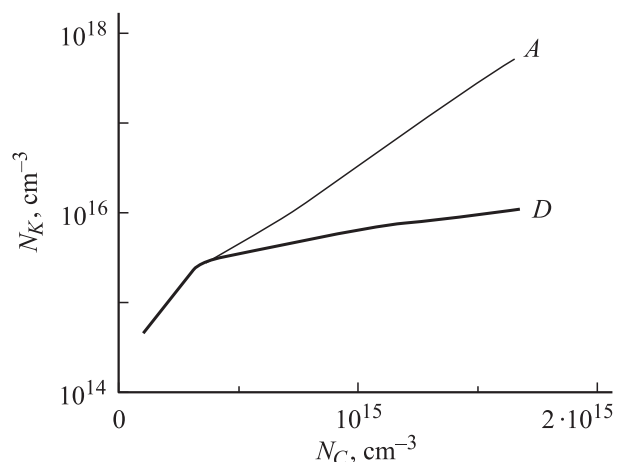
металла, способного конденсироваться, оказывается резко снижена. Поэтому металлический пар может конденсироваться лишь при очень низкой температуре, а образованные капли перегружены аморфным углеродом задолго до этапа роста нанотрубок.

Исходя из сказанного, импульсное испарение металлического электрода или электрода с небольшим содержанием углерода позволяет обеспечить необходимую концентрацию металлических капель на подложке. При правильно выбранной длине импульса металлический пар существует в разряде в течение времени, необходимого для создания зародышей роста нанотрубок.

Длительность испарения электрода  $\tau$  должна выбираться так, чтобы за время  $\tau$  по направлению к подложке успело продифундировать количество капель, не превышающее одного монослоя, т.е. поверхность, отведенная на одну каплю радиусом  $R_g$ , должна составлять примерно  $\pi \cdot (2R_g)^2$ . Соответственно длина импульса

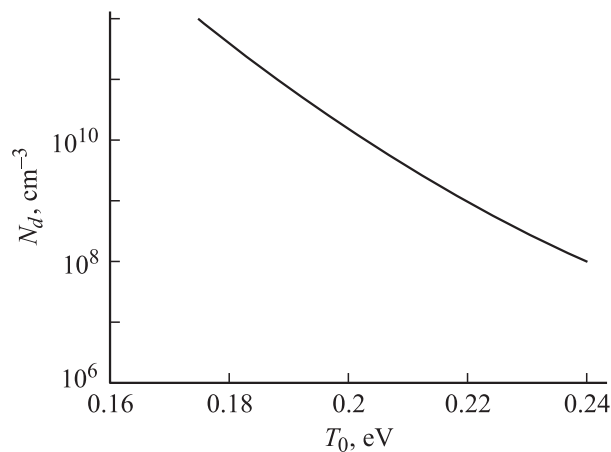


**Рис. 6.** Максимальная концентрации  $N_K^{\max}$  катализатора, при которой выполняется условие гетерогенной конденсации (2).  $V = 3 \cdot 10^3 \text{ cm/s}$ . Кривая  $A$  — условие (2); кривая  $D$  — минимальная концентрация металла, при которой возможна гетерогенная конденсация.



**Рис. 7.** То же, что и на рис. 6, в зависимости от концентрации углеродного пара. Скорость потока  $V = 3 \cdot 10^3 \text{ cm/s}$ .





**Рис. 8.** Концентрация металлических капель, образующихся при гомогенной конденсации металлического пара.  $V = 3 \cdot 10^3$  см/с.

определяется соотношением

$$\tau^{-1} \sim D \cdot 4\pi \cdot R_g^2 \nabla N_d, \quad (30)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии капель к поверхности,  $\nabla N_d$  — радиальный градиент концентрации капель от оси потока по направлению к подложке.

Диффузия тяжелых частиц в легком буферном газе с концентрацией  $N_B$  определяется соотношением

$$D = \frac{0.68}{4\sqrt{2}} \frac{V_T}{R_d^2 N_B} [6],$$

где тепловая скорость частицы буферного газа с массой  $m_B$  определена как  $V_T = (2T/m_B)^{1/2}$ .

Отсюда длительность импульса оценивается как  $\tau = (R/3V_T)(N_B/N_d)$ , где  $R$  — радиус камеры, совпадающий с характерным расстоянием до подложки.

Концентрация металлических капель  $N_d$ , образованных при гомогенной конденсации, построена на рис. 8 в зависимости от температуры насыщения  $T_0$ .

Величина  $\tau$  имеет порядок миллисекунд, но, вообще говоря, может меняться в широких пределах и должна определяться экспериментально.

## Выводы

Так как дуга с малой концентрацией паров металлического катализатора по отношению к углеродному пару не позволяет добиться контролируемого роста НТ высокого качества, была рассмотрена кинетика конденсации капель расплава углерод–металл при произвольном соотношении концентрации паров. Результат рассмотрения таков.

Если концентрация паров металла значительно превосходит концентрацию углерода, теоретически возможна своеобразная гетерогенная конденсация капель. Она начинается в условиях, когда углеродный пар сильно

пересыщен, а металлический пар только достиг насыщения. Однако из-за большой разницы концентраций насыщенных паров такая конденсация практически не реализуется. Это связано с тем, что сама возможность гетерогенной конденсации устанавливает верхнюю и нижнюю границы концентрации углеродного пара. Верхняя граница определяется потоком углеродных атомов на каплю, при котором состав капли оптимален для конденсации. При большем потоке углерода конденсация невозможна и кластер может развиваться лишь как аморфная сажевая частица.

Нижняя граница связана с тем, что количество пара, сконденсированного на взрывной стадии гетерогенной конденсации, определяется концентрацией именно углеродного пара, а не металлического. Если это количество ничтожно, гетерогенная конденсация невозможна.

Фактически температура конденсации металлического пара лимитируется температурой электрода и не может быть высокой. В этих условиях верхняя и нижняя границы практически сливаются. Поэтому при любом соотношении между углеродом и металлом конденсация металлического пара развивается, как гомогенная конденсация металлического пара.

Из расчета следует, что при относительной концентрации углерода ниже верхней границы большая часть углерода должна переходить в капли расплава, а не в сажевые частицы. Поэтому при использовании капли в качестве зародыша НТ, предварительно осажденных на подложку, материал испаряемого электрода может содержать небольшое количество углерода (например, обычная нержавеющая сталь).

Таким образом, возможна технология производства НТ, включающая в качестве первого этапа формирование металлических капель на подложке в результате испарения металлической мишени лазером или металлического электрода с помощью дуги.

Расчет концентрации капель, образующихся при гомогенной конденсации металлического пара, позволяет определить необходимое время горения такой дуги в импульсном режиме.

## Список литературы

- [1] Алексеев Н.И. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 8. С. 45–50.
- [2] Райзер Ю.П. // ЖЭТФ. 1959. Т. 37. Вып. 6(12). С. 1741–1750.
- [3] Жуховицкий Д.И., Храпак А.Г., Якубов И.Т. // ТВТ. 1983. № 5. С. 982–988.
- [4] Жуховицкий Д.И., Храпак А.Г., Якубов И.Т. // ТВТ. 1983. № 6. С. 1197–1206.
- [5] Алексеев Н.И., Chibante F., Дюжев Г.А. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 6. С. 122–130.
- [6] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 9. Физическая кинетика. М.: Наука, 1989. 601 с.