

PACS numbers: 61.46.Fg, 61.46.Np, 61.48.De, 81.05.U-, 81.05.ub, 81.07.De, 81.16.Hc

## Механизмы формирования фуллереноподобных структур из плазмы при электродуговом распылении графита

В. Е. Панарин, Н. Е. Свавильный, А. И. Фаустова

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Предлагаются механизмы образования одностенных и многостенных углеродных нанотрубок в дуговом разряде. Отличительной особенностью механизма образования одностенных трубок на основе разряда с допированием электродов катализаторами является сценарий, по которому главную роль выполняют наночастицы углерода, покидающие анод. В плазме дугового разряда вылетевшие из анода наночастицы находятся в свободном полете, пока не попадут на катод. При этом они являются фактически изолированными телами, на которые осаждаются атомы, ионы и более сложные комплексы. В результате процессов конденсации атомов, комплексов, а также рекомбинации ионов на поверхности свободно летящих наночастиц последние становятся многокомпонентными (углерод–катализаторы) и нагреваются до высоких температур. При попадании в более холодные области плазмы во время своего дрейфа через плазму к коллектору (холодному или нагретому) они охлаждаются; при этом на гранях кристаллизующегося катализатора выделяется структурированный углерод в виде одностенной нанотрубки (или связок нанотрубок). Многостенные трубки, вероятнее всего, образуются в результате отжига непосредственно в депозите, где есть подходящая температура для модифицированных наночастиц углерода, прилетающих на катод из разрядного промежутка. Дуговой разряд в этом случае является лишь генератором наночастиц с начальной структурой, подходящей для такого отжига.

Пропонуються механізми формування одностінних та багатостінних вуглецевих нанотрубок у дуговому розряді. Відмінною особливістю механізму утворення одностінних трубок на основі розряду із допуванням електрод катализаторами є сценарій, за яким визначальну роль виконують наночастинки вуглецю, що покидають анод. У плазмі дугового розряду наночастинки, що вилетіли з анода, знаходяться у вільному польоті, доки не попадуть на катод. При цьому вони являються фактично ізольованими тілами, на яких осаджуються атоми, йони та більш складні комплекси. В результаті процесів конденсації атомів, комплексів, а також рекомбінації йонів на

поверхні наночастинок, що вільно летять, останні стають багатоконпонентними (вуглець-каталізатори) і нагріваються до високих температур. При попаданні у більш холодні області плазми під час свого дрейфу до колектора (холодного або ж нагрітого) вони охолоджуються; при цьому на гранях каталізатора, який кристалізується, виділяється структурований вуглець у вигляді одностінної нанорурки (або зв'язок нанорурок). Багатостінні рурки, найбільш ймовірно, утворюються в результаті відпалу безпосередньо у катодному депозиті, де є відповідна температура для модифікованих наночастинок вуглецю, які прилітають на катоду із розрядного проміжку. Дуговий розряд у цьому випадку є лише генератором наночастинок з початковою структурою, яка необхідна для такого відпалу.

The mechanisms of single-walled and multi-walled carbon-nanotubes formation in the arc discharge are offered. The distinctive feature of the mechanism of single-walled-tubes formation based on the discharge with doping of electrodes by catalysts is the scenario, at which a leading role carries out by carbon nanoparticles, which left anode. In plasma of an arc discharge, nanoparticles, which have taken off from the anode, are in the free flight until they will not get on the cathode. Thus, they are actually isolated bodies, on which atoms, ions and more complicated complexes are deposited. As a result of condensation processes of atoms, complexes, and of recombination of ions on a surface of freely flying particles, the lasts become multicomponent (carbon-catalysts) and heat up to high temperatures. At hit into colder areas of plasma even during the drift to a collector (cold or heated), it is cooled, and on sides of a crystallizing catalyst, the structured carbon in the form of single-walled nanotubes (or bundles of nanotubes) is deposited. Most probably, multi-walled tubes are formed directly in the deposit where there is a suitable temperature for annealing of soot nanoparticles, which are arrived to the cathode from the discharge gap. In this case, the arc discharge is only the generator of nanoparticle soot with the initial structure, which is suitable for such an annealing.

**Ключевые слова:** углеродные трубки, наночастицы, дуговой разряд, плазма, катализатор, механизмы образования, отжиг.

*(Получено 24 декабря 2007 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Фуллерены и наноразмерные углеродные структуры привлекают к себе внимание исследователей, занятых в самых различных областях знаний: материаловедении, электронике, энергетике, медицине и др. благодаря их необычным физическим и химическим свойствам [1–5]. Особый класс таких структур составляют одностенные (ОНТ) и многостенные (МНТ) нанотрубки (НТ), впервые обнаруженные в дуговом разряде [6]. Кроме дугового метода синтеза трубок широко используются методы каталитического разложения углеродсодержащих газов в объеме и на нагретых подложках [7–9]

как с дополнительным плазменным стимулированием каталитических процессов, так и без него [10], метод лазерного испарения мишеней [11, 12] и другие [13–18]. Способ получения нанотрубок с помощью дуги отличается от других методов относительной простотой, дешевизной и приемлемой производительностью.

С момента появления первых публикаций по НТ [6, 19] прошло достаточно много времени, и хотя существует несколько моделей роста НТ [18–26], до сих пор полное понимание механизмов образования указанных наноструктур отсутствует. Накоплено много экспериментальных фактов по влиянию отдельных параметров дугового разряда на рост НТ, их количество и качество [27–35], тем не менее, и для дугового метода нет замкнутого непротиворечивого сценария образования НТ, ибо физические процессы в плазме дугового разряда сложны и разнообразны, а экспериментальные установки, на которых выполняются работы, часто отличаются в существенных деталях. Однако есть ряд ключевых моментов, важных для понимания кинетики процессов образования НТ в дуговом разряде. Установлено, что ОНТ подавляющим образом образуются лишь при допировании анода (иногда и катода) порошками (или сплавами) металлов переходной группы и редкоземельных металлов: Ni, Co, Fe, Y, La, Ce, Rh, Pr и др. [36–37]. МНТ же синтезируются (за отдельными исключениями) при распылении графитового анода без каталитических добавок. МНТ локализованы в катодном депозите, тогда как ОНТ обнаруживаются также и в пристеночной саже вакуумной камеры [28, 38, 39]. ОНТ могут также образовываться непосредственно в плазменном объеме разрядного промежутка и осаждаться, уже будучи сформированными в нем, на специальном охлаждаемом коллекторе [33].

## 2. СИНТЕЗ ОДНОСТЕННЫХ НАНОТРУБОК

Состав частиц плазмы дугового разряда в парах испаряемого анода и эродирующего катода в присутствии буферного газа (200–700 МПа [23, 28–29]) является очень сложным и разнообразным как по качественному содержанию компонент, так и по их распределению в плазменном объеме. Так, при испарении анода в плазму разряда поступают атомы углерода, катализатора, а также наночастицы всех компонент анода и их химических модификаций. В разрядный промежуток (от 1 мм до 10 мм и более [23, 40, 41]) могут поступать также реиспаренные с катода наноструктуры, которые образовались в объеме и осели на катод, а также микрокапли и наночастицы углерода, образующиеся вследствие возможных явлений взрывной эмиссии катодных пятен. В самом разрядном промежутке атомы углерода и каталитических добавок ионизируются за счёт мощной электронной эмиссии с катода и катодных пятен, причем плотность углеродной плазмы в

центре разряда высока:  $10^{14}$ – $10^{16}$  см<sup>-3</sup> (определяется, в основном, током разряда) [24, 42, 43]. Эмиссионные электроны с катода с энергиями, близкими к величине падения напряжения на разряде (20–40 В [24, 42]), а также вторичные и термализованные электроны ионизируют не только атомарную и молекулярную компоненты углерода, но и атомы и молекулы буферного газа (если их ионизационный потенциал меньше падения напряжения на дуге, в противном случае степень ионизации незначительна), и также ионизируют или заряжают наночастицы и кластеры.

Весьма специфичным является поведение относительно крупных наночастиц. Так, отдельную наночастицу в плазме можно рассматривать как изолированное тело, которое заряжается до величины плавающего потенциала под влиянием электронов и ионов, непрерывно приходящих на такой объект. Именно электроны, как более подвижная компонента плазмы, заряжают отрицательно отдельное изолированное (не имеющее электрического контакта ни с одним из электродов) тело (т.е. наночастицу, состоящую из десятков, а иногда и сотен тысяч атомов). Между этим телом и плазмой разряда возникает разность потенциалов равная  $\sim kT_e$  ( $k$  — постоянная Больцмана,  $T_e$  — температура электронов плазмы), которая ускоряет ионы, движущиеся к такому телу. Между свободно летящим в объёме плазмы изолированным телом и плазмой существует ионный слой, толщина которого определяется плотностью плазмы, ее температурой и разностью потенциалов между «плавающим» телом и плазмой. Толщина слоя может быть большей, нежели линейные размеры самой частицы, и в этом случае площадь окружающей частицу сферы, с которой собираются ионы на частицу, может значительно превышать площадь поверхности самой частицы. Плотность ионного потока на такую частицу может быть оценена по формуле [44]:

$$j_i = \frac{1,85}{9\pi} \sqrt{\frac{2e}{M}} \frac{\Delta U^{3/2}}{d^2},$$

где  $j_i$  — плотность ионного тока на изолированное тело, находящееся под плавающим потенциалом;  $\Delta U$  — разность потенциалов между потенциалом плазмы  $U_{pl}$  и плавающим потенциалом плазмы  $U_{fl}$ , ускоряющая ионы (ее величина близка к электронной температуре, т.е.  $\sim 0,5$ – $1$  эВ),  $d$  — толщина ионного слоя;  $M$  — масса иона;  $e$  — заряд электрона.

Толщина слоя  $d$  имеет размер порядка дебаевского радиуса экранирования:

$$d = \sqrt{\frac{kT_e}{4\pi n_e e^2}},$$

где  $n_e$  — плотность плазмы.

Для типичных параметров плазмы ( $n_e = 10^{14} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ,  $T_e = 0,5 - 1 \text{ эВ}$ )  $d$  может находиться в пределах 50–700 нм.

Является многократно установленным экспериментальным фактом [32, 36, 45], что катализирующие частицы, присутствующие в качестве добавки в спрессованной углеродной пыли, наполняющей специально высверленное отверстие в аноде (размер частиц может быть порядка нескольких микрон [46]), обнаруживаются на стенках камеры и в катодном депозите, но уже в виде наночастиц гораздо меньшего размера (порядка  $\sim 10 - 50 \text{ нм}$ ). Очень вероятно, что частицы катализатора, ещё находясь в анодном отверстии и нагреваясь вместе с анодом, вступают в химическую связь с углеродной пылью на стадии постепенного расходования (испарения) анода. При испарении центральной части анода (композитной) в плазму могут поступать не только атомарные компоненты составляющих анод веществ, но также наночастицы углерода с содержащимися в них атомами катализатора.

Испарение композитной части анода может осуществляться не так, как сублимирует углерод с основного его тела, имеющего структуру сплошного образца. Происходить это может по следующим причинам. При протекании части разрядного тока через центральную (композитную) часть анода, вероятно, греются в наибольшей степени места соприкосновений частиц порошковой смеси графит-катализатор, из которой состоит наполненное отверстие в аноде. При этом места электрических контактов металлических каталитических частиц (находящиеся и на поверхности смеси, непосредственно соприкасающейся с плазмой, и внутри смеси) перегреваются проходящим током, материал в месте контакта испаряется и пар материала микроконтактов выталкивает в плазменный объем соседствующие частицы угольной пыли, насыщенные атомами катализатора. Так в плазменном объеме могут появляться карбидизированные наночастицы катализатора и наночастицы углеродной пыли.

Далее весьма вероятен следующий сценарий. Наночастица, имеющая размеры до десятков нм и состоящая иногда из многих десятков тысяч атомов, является фактически микротелом, претерпевающим огромное число столкновений со всеми компонентами плазмы, присутствующими в разрядном промежутке. Электронная компонента плазмы как наиболее подвижная и имеющая наибольшие скорости, а, следовательно, наибольшие потоки (поток частиц пропорционален  $nU$ , где  $n$  — концентрация частиц, а  $U$  — скорость частиц), заряжает отрицательно свободно летящую наночастицу. Но при этом на неё притягивается возникшим электрическим полем ионная компонента плазмы, состоящая подавляющим образом (см. оценки в [24]) из ионов углерода и ионная компонента катализаторов. Ионы, попадающие на наночастицу, во-первых, приносят с собой энергию, определяемую разностью потенциалов плазмы и

плавающего потенциала (а это, как уже отмечено выше, порядка 1 эВ или менее, если ионный слой больше длины свободного пробега частиц в слое), во-вторых, ион после рекомбинации с электроном на поверхности горячей наночастицы вступает в химическую связь с материалом наночастицы, и при этом тоже может выделяться энергия. Количество адсорбированных на поверхности наночастицы атомарных и кластерных ионов зависит от каталитических свойств наночастицы [44]. Эти свойства весьма благоприятны для образования химической связи катализатор–углерод.

Таким образом, наночастица углерода по мере ее пролёта через разрядный промежуток, во-первых, эффективно перегревается, а во-вторых, растёт в размерах за счёт перехвата ионной и атомарной компонент как углерода, так и катализаторов, причём с ростом её температуры растворимость приходящих на неё компонент увеличивается. Разумеется, наночастица сталкивается и с частицами буферного газа, и если внутри разрядного промежутка вследствие высокой частоты соударений буферный газ, сталкивающийся с атомами и кластерами углерода, является достаточно горячим, то на периферии разрядного промежутка, где температура буферного газа резко падает [38] (особенно в тех экспериментах, где осуществляется непрерывная прокачка рабочего газа), столкновения свободно летящей наночастицы с таким газом приводят её к постепенному охлаждению (степень этой «постепенности» зависит от давления буферного газа, его рода, размеров вакуумной камеры, траектории и характера потоков поступающего в объём рабочего газа, степени турбулизации этих потоков и др.) по мере её полёта, пока она не высадится либо в катодном депозите, либо на охлаждаемой [28] или, наоборот, нагреваемой [47] стенке вакуумной камеры или специально установленном коллекторе [33].

Итак, пусть перегретая, пересыщенная углеродом карбидизированная (композитная) частица высаживается на катодный депозит. Она может попасть в «лицевую», имеющую наиболее высокую температуру, часть катода, находящуюся прямо напротив испаряемого анода (в 2–3 мм от торцевой части анода). В этой части катод имеет температуру, близкую к температуре плавления [24, 38, 47, 48], и эволюция такой наночастицы на этой части катода будет определяться изменением температуры катода во времени и процессами на самом катоде, который, имеет шанс эродировать от возникающих катодных пятен, а также может испаряться в результате высокой температуры и распыляться приходящими высокоэнергетичными ионами.

Как показывают эксперименты [25, 38], в этой части депозита не обнаруживаются одностенные нанотрубки, т.е., по-видимому, температурные и иные условия (эрозия, мощная ионная бомбардировка этой поверхности) не позволяют реализоваться процессам выращивания, по крайней мере, одностенных нанотрубок, ради которых,

собственно, материал катализатора (в виде микрочастиц порошка) и добавляется в расходимый анод. Однако если пересыщенная углеродом композитная наночастица попадет в так называемую «воротниковую» сажу, температура которой ниже температуры сердцевинны катода, «лишние» углеродные частицы (при пониженной, по сравнению с собственной, температуре) будут выделяться в виде некоторой структуры, например, зародыша одностенной нанотрубки, появляющегося на гранях кристаллической структуры, образовавшейся в результате агрегации атомов катализатора в наночастице. Так появляются центры роста наноструктур, дальнейшая эволюция которых зависит от количества углерода в композитной наночастице, её размера, изменения во времени температуры подложки (т.е. места, где высадилась наночастица) и динамики поступления и качества (состав, структура, тип) прилетающих частиц и комплексов «строительного» материала из плазменного объема к зародышу.

Если же пересыщенная углеродом композитная наночастица высаживается не в «воротниковую» часть депозита, а на охлаждаемую стенку камеры, по-видимому, условия зарождения центров роста при выделении из этой наночастицы углерода менее благоприятны, поскольку температура депозита на стенке ниже температуры катодного депозита. Вероятно, именно в этой связи выход нанотрубок в пристеночной саже значительно ниже, чем в катодном депозите [28], хотя, если размеры камеры большие, то в самом процессе полета горячая композитная наночастица может по-разному эволюционировать в зависимости от условий её столкновения с частицами буферного газа. Центры роста могут, в принципе, появиться не только при осаждении композитной частицы на какой-нибудь уловитель (депозит катода, стенка, коллектор), но также и в процессе её полета, если она эффективно охлаждается каким-нибудь агентом, например, буферным газом, как это имеет место, в частности, в экспериментах по абляции графитовой мишени при облучении её лазером [12]. Поток холодного буферного газа обычно в этих экспериментах очень интенсивный, и сносимая этим потоком наночастица испаряемой мишени также может быть эффективно охлаждена частицами буферного газа ещё во время её дрейфового полета к охлажденному коллектору. При этом, если степень пересыщения композитной наночастицы углеродом столь велика, что запасенного в ней «лишнего» углерода достаточно для выращивания из него полноценных одностенных нанотрубок, то они вырастают уже во время её полета к коллектору. Но, в принципе, карбидизованная наночастица, на которой появился центр роста, может во время дрейфового полета к коллектору достраиваться также за счёт перехваченных ею частиц и комплексов углерода, присутствующих в пространстве дрейфа. Именно образованием нанотрубок в объеме плазмы при свободном полете карбидизованных частиц можно объяснить результаты экс-

периментов в работах [12, 33], где в одном случае реализовался импульсный дуговой разряд, сквозь который продувалась струя буферного газа, и на удалённом от разрядного промежутка охлаждаемом коллекторе высаживались одностенные трубки, а в другом был получен похожий результат, но мишень испарялась лазером. На охлаждённом коллекторе непосредственно условия роста нанотрубки отсутствуют, даже если бы в процессе полёта наночастицы на ней появились центры роста. Во всяком случае, хорошо известно из методов CVD (см., напр., [9, 50]), что на холодной подложке трубки не растут, минимальная температура подложки должна составлять  $\sim 500^\circ\text{C}$ .

### 3. МНОГОСТЕННЫЕ НАНОТРУБКИ

Многостенные трубки в дуговом разряде образуются, как правило (есть исключения при особых условиях синтеза [51]), когда каталитические частицы в разрядном промежутке отсутствуют. При этом трубки обнаруживаются в «воротниковой» саже катодного депозита и на самом катоде [35, 52]. Существует точка зрения [20, 53], что после появления центров роста таких трубок их дальнейший синтез (или, иначе, рост) осуществляется за счёт приходящих к открытому верхнему концу трубок, а также на боковые их поверхности ионной, атомарной, молекулярной (димеры), комбинаций  $\text{C}_3$  и более сложных компонент (полициклы). Прекращение роста по одной из моделей [24] происходит тогда, когда либо прерывается разряд (по причине его релаксации), либо возникают особые условия появления лишь пентагонов у вершины трубки, что и приводит к закруглению её поверхности и прекращению роста [20].

Считается (см., напр., [54]), что центрами роста многостенных трубок являются, вероятнее всего, прекурсоры фуллеренов (т.е. фрагменты фуллеренов или несовершенные фуллерены). Действительно, в дуговом разряде при высоких давлениях буферного газа возникает множество комбинаций углерода, часть из которых, претерпевая столкновения либо с себе подобными, либо с наиболее подходящими по структуре другими комбинациями, превращается в совершенные фуллерены. Однако данные экспериментальной работы [28], где при характерных для получения именно нанотрубок давлениях буферного газа было получено достаточно много фуллеренов (до 10%), но в саже не было обнаружено никаких трубок, не подтверждают, что фуллерены и их прекурсоры являются эффективными агентами зарождения центров роста МНТ. Во многих экспериментальных работах многостенные нанотрубки выращивались путём простого отжига подходящей сажи в специально подобранном температурном режиме [13, 26, 55, 56] без катализаторов, без любых добавок или какого-нибудь внешнего стимулирования (корпускулярного, радиационного и т.п.). Появление центров роста связывается с

релаксацией графеновых структур сажи на границах стыка комплексов, образующихся в процессе высокотемпературного отжига наночастиц исходного продукта [23]. Дальнейший рост МНТ в таких экспериментах — повторение начальной структуры зародившихся центров роста либо с нижней, корневой части трубки, либо за счёт поступления частиц к её верхнему открытому концу. Убедительным фактом, подтверждающим возможность выращивания многостенных нанотрубок в дуговом разряде из осаждённого на катод депозита, являются данные работы [54]. В этих экспериментах зародившиеся на катоде трубки длиной ~ 1 мкм выростали после отключения разряда до ~ 10 мкм. Очевидно, что поскольку после отключения разряда в разрядном промежутке отсутствовали какие-либо углеродсодержащие частицы, рост трубок до длин, почти на порядок превышающих выращенные во время функционирования разряда, происходил исключительно за счёт катодного депозита, образовавшегося в процессе функционирования дугового разряда. Из вышеупомянутых экспериментальных работ следует, что эффективное выращивание многостенных нанотрубок может осуществляться из подходящих наночастиц углерода, лишь бы был соблюден необходимый температурный режим, соответствующий необходимой реструктуризации. В дуговом разряде на катоде реализуются очень большие градиенты температур как вдоль катодного стержня, так и поперёк выращиваемого катодного депозита. По мере расходования анода и, соответственно, переноса массы углерода на катод диаметр катодного депозита существенно возрастает по сравнению с первоначальным диаметром катода, и его температура по радиусу будет сильно зависеть от баланса энергии, приносимой на него частицами разного сорта, с одной стороны, а с другой — потерь энергии, связанных с излучением с конкретной части поверхности депозита и потерь из-за прямой теплопроводности депозитной сажи, осаждаемой на охлаждаемый катод. Депозит в саже имеет пористую структуру, его теплопроводность низка и, по-видимому, различна в разных точках по радиусу образовавшегося «воротника», ибо формируется он на разных радиусах приходящими частицами и комплексами, вполне вероятно, отличающимися по качественному составу. Поскольку температура депозита в значительной мере определяется ионной компонентой плазмы в разрядном промежутке, то важно было бы знать радикальные распределения плотности и потенциала плазмы непосредственно у поверхности депозита, контактирующего с плазмой. Однако детальные измерения этих параметров у поверхности депозита, насколько нам известно, отсутствуют. Подробные измерения температуры депозита по радиусу во время функционирования разряда также отсутствуют, однако величина температуры и динамика её изменения во времени для процессов трансформации осаждённых в депозит частиц чрезвычайно важны.

Таким образом, одним из возможных и очень вероятных механизмов роста МНТ в катодном депозите дугового разряда являются процессы высокотемпературного отжига наночастиц и сложных комплексов углерода (полициклов, несовершенных фуллеренов и др.), поступающих из разрядного промежутка и попадающих в катодный депозит. Тогда роль дугового разряда сводится к реализации таких режимов испарения (сублимации) так или иначе структурированного материала анода и организации процессов столкновений испарённого материала с частицами буферного газа и между собой, когда бы в разрядном промежутке генерировались и приходили на катод комплексы углерода, наиболее подходящие для отжига при устанавливаемом температурном режиме катодного депозита. Важными технологическими параметрами, поддающимися регулировке при функционировании разряда и сильно влияющими на процессы образования МНТ, являются давление рабочего газа, ток разряда (и связанная с ними скорость сублимации анода), длина разрядного промежутка. Не все из указанных параметров являются независимыми, что усложняет определение роли каждого из них. Но особенно важна слабо поддающаяся регулировке температура депозита. Важность температуры депозита вытекает из того, что многостенные трубки были получены в больших количествах и в простеночной саже, когда стенка камеры и рабочий газ в ней нагревались до 400–500°C [51].

Как было установлено в ряде экспериментов, добавка водорода в рабочий газ практически не влияет на выход МНТ [51, 58], что может свидетельствовать о слабой роли процессов роста трубок на открытых их концах, ибо свободные связи на верхних атомах открытых концов трубок должны были бы присоединять свободный атомарный водород, и процессы роста должны были бы сильно замедлиться. Более того, полная замена буферного газа водородом не повлияла на выход МНТ, при этом стенка камеры, на которой они синтезировались, прогревалась до температуры ~ 500°C [51]. Представляется весьма маловероятным, чтобы все стенки МНТ во время ее роста строились одновременно и согласованно, когда к вершине трубки в качестве «строительного материала» приходят не только атомарная и другие элементарные компоненты, но весь спектр сложных частиц, рождающихся в дуговом разряде. Однако утверждение, что в дуговом разряде корпускулярная компонента, приходящая из плазмы к открытым концам трубок, принципиально не может принимать участия в их росте, также не вполне корректно, ибо является твёрдо установленным фактом, что МНТ растут в CVD методах также и через открытые верхние концы [59].

Косвенным подтверждением превалирующей роли твердотельной диффузии атомов на подложке на рост кристаллических структур и её универсального характера при охлаждении нанесённого на подложку материала являются эксперименты, проведённые нами по на-

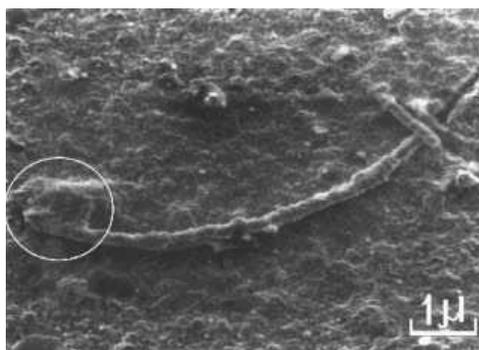


Рис. Нановолокна на подложке с Ti–Ni конденсатом;  $T_{\text{подл.}} = 400^\circ\text{C}$ .

несению методом КИБ тонких пленок из сплавов системы Ti–Ni. Вакуумная дуга генерировала с катода в камеру плазменный поток ионов, нейтральных частиц и микрокапель, который осаждался на металлическую подложку, помещенную на расстоянии 20 см от катода и имеющую температуру не выше  $400^\circ\text{C}$ . Во многих местах поверхности подложки выростали наноразмерные по диаметру «усы» (волокна), длина которых превышала их диаметр иногда в сотни раз. Характерно, что часто встречаются нити, ориентированные именно вдоль поверхности подложки (см. рис.), хотя поток частиц на подложку был направленным по нормали к поверхности, ибо роль столкновений при использовавшихся давлениях рабочего газа была незначительной. Другими словами, рост волокна осуществляется из объема, нанесенного на подложку материала, а не за счёт корпускулярного потока частиц из объема плазмы к верхнему концу волокна, поскольку количество попадающих на торец волокна частиц из потока будет пропорционально  $\cos\theta$ , где  $\theta$  — угол между нормалью к плоскости торца и направлением потока. В нашем случае нить ориентирована параллельно плоскости поверхности подложки, т.е.  $\theta$  близок к  $90^\circ$  для подавляющего числа приходящих с потоком частиц, и эта составляющая роста близка к 0.

Следует отметить, что кроме скрытой теплоты плавления в системе Ti–Ni выделяется дополнительно энергия образования соединения TiNi, что, в свою очередь, приводит к дополнительной температурной стимуляции диффузионных процессов в этой области и возникают более благоприятные условия для роста кристаллов TiNi.

#### 4. ВЫВОДЫ

В дуговом разряде одним из вероятных механизмов образования ОНТ является их зарождение на пересыщенных углеродом каталитических частицах, находящихся в дрейфовом движении в пространстве

между анодом и катодом, с возможным дальнейшим доращиванием зародившихся центров за счёт частиц, приходящих из плазменного объёма к месту осаждения объектов роста. МНТ, вероятнее всего, зарождаются из наночастиц и комплексов углерода, осадившихся на катоде во время функционирования разряда и дальнейшем их отжиге. На горячем катоде рост трубок происходит за счёт процессов рекристаллизации в областях, пограничных с образовавшимися центрами роста, а также за счёт частиц, мигрирующих по поверхностям депозита к этим центрам. Роль плазменного объёма в последнем случае сводится к созданию условий, обеспечивающих генерацию необходимых для зарождения центров роста МНТ углеродных комплексов и частиц, а также к возникновению подходящих для процессов отжига на катоде значений температуры.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. T. Halicioglu, *Thin Solid Films*, **312**: 11 (1998).
2. Y. Jin and F. G. Yuan, *43rd AIAA/ASME/ASCE/AHS Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference (Denver, Colorado) (Washington, DC: American Institute of Aeronautics and Astronautics: 2002)*.
3. G. M. Odegard, T. S. Gates, K. E. Wise et al., *Compos. Sci. Technol.*, **63**: 1671 (2003).
4. R. S. Ruoff and D. C. Lorents, *Nanotubes*, **33**: 925 (1995).
5. *Новые материалы* (Ред. Ю. С. Карабасов) (Москва: МИСИС: 2002).
6. S. Iijima, *Nature*, **354**: 56 (1991).
7. J. Kong, A. M. Cassell, and H. Dai, *Chem. Phys. Lett.*, **292**: 567 (1998).
8. K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, and S. Iijima, *Science*, **306**: 1362 (2004).
9. A. Okamoto and H. Shinohara, *Carbon*, **43**: 431 (2005).
10. Y. Yabe, Y. Ohtake, T. Ishitobi et al., *Diamond and Related Materials*, **13**: 1292 (2004).
11. Г. И. Козлов, *Письма в ЖТФ*, **29**: 88 (2003).
12. A. A. Puzosky, D. B. Geohegan, X. Fan, and S. J. Pennycook, *Appl. Phys. Lett.*, **76**: 182 (2000).
13. Y. Chen, M. J. Conway, L. T. Chadderton et al., *Carbon*, **42**: 1543 (2004).
14. D. B. Geohegan, H. Schittenhelm, X. Fan et al., *Appl. Phys. Lett.*, **78**: 3307 (2001).
15. C. D. Scott and R. E. Smalley, *J. of Nanosci. and Nanotech.*, **3**: 75 (2003).
16. L. E. Murr, D. K. Brown, E. V. Esquivel et al., *Mater. Charact.*, **55**: 371 (2005).
17. Н. И. Кускова, А. Д. Рудь, Л. И. Иващук и др., *X Int. Conf. 'Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides' (2007)*, с. 436.
18. А. П. Шпак, А. Д. Рудь, А. Е. Перекос и др., *Металлофиз. новейшие технол.*, **27**, № 7: 977 (2005).
19. S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature*, **363**: 603 (1993).
20. J. C. Charlier and S. Iijima, *Topics in Applied Physics*, **80**: 55 (2001).
21. O. A. Louchev, *J. Cryst. Growth*, **237**: 65 (2002).
22. А. П. Шпак, Ю. А. Куницкий, В. Л. Карбовский, *Кластерные и наноструктурные материалы* (Киев: Академперіодика: 2001).

23. P. J. F. Harris, *Carbon*, **45**: 229 (2007).
24. E. G. Gamaly and T. W. Ebbesen, *Phys. Rev. B*, **52**: 2083 (1995).
25. L. T. Chadderton and Y. Chen, *Phys. Lett. A*, **263**: 401 (1999).
26. D. B. Buchholz, S. P. Doherty, and R. P. H. Chang, *Carbon*, **41**: 1625 (2003).
27. T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, *Nature*, **358**: 220 (1992).
28. В. Р. Тарасов, В. Е. Мурадян, Y. M. Shul'ga et al., *Carbon*, **41**: 1357 (2003).
29. В. Е. Мурадян, Н. С. Куюнко, П. В. Фурсиков и др., *VIII Int. Conf. 'Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides' (2003)*, с. 406.
30. E. I. Waldorff, A. M. Waas, P. P. Friedmann et al., *J. Appl. Phys.*, **95**: 2749 (2004).
31. I. Hinkov, J. Grand, M. Lamy de la Chapelle et al., *J. Appl. Phys.*, **95**: 2029 (2004).
32. A. Mansour, M. Razafinimanana, M. Monthieux et al., *Carbon*, **45**: 1651 (2007).
33. T. Sugai, H. Omote, S. Bandow et al., *J. Chem. Phys.*, **112**: 6000 (2000).
34. Y. Ando, X. Zhao, K. Hirahara et al., *Diam. and Relat. Mater.*, **10**: 1185 (2001).
35. H. H. Kim and H. J. Kim, *Mater. Sci. and Engin. B*, **133**: 241 (2006).
36. M. Yudasaka, Y. Kasuya, F. Kokai et al., *Appl. Phys. A*, **74**: 377 (2002).
37. Ю. Е. Лозовик, А. М. Попов, *УФН*, **167**: 751 (1997).
38. A. G. Ostrogorsky and C. Marin, *Heat Mass Trans.*, **42**: 470 (2006).
39. R. B. Mathur, S. Seth, C. Lal et al., *Carbon*, **45**: 132 (2007).
40. M. E. Itkis, D. E. Perea, S. Niyogi et al., *J. Phys. Chem. B*, **108**: 12770 (2004).
41. H. M. Yusoff, R. Shastri, T. Querrioux, and J. Abrahamson, *Current Appl. Phys.*, **6**: 422 (2006).
42. Ф. Г. Бакшт, Г. А. Дюжев, Н. К. Митрофанов, С. М. Школьник, *ЖТФ*, **67**: 41 (1997).
43. A. Huczko, H. Lange, and T. Sogabe, *J. Phys. Chem. A*, **104**: 10708 (2000).
44. М. Д. Габович, *Физика и техника плазменных источников ионов* (Москва: Атомиздат: 1972).
45. M. Wang, X. Wang, Z. Li et al., *Mater. Chem. and Phys.*, **97**: 243 (2006).
46. T. Zhao and Y. Liu, *Carbon*, **42**: 2735 (2004).
47. Д. Афанасьев, И. Блинов, А. Богданов и др., *ЖТФ*, **64**: 76 (1994).
48. Н. И. Алексеев, Г. А. Дюжев, *ЖТФ*, **71**: 41 (2001).
49. Г. И. Козлов, И. Г. Ассовский, *ЖТФ*, **73**: 76 (2003).
50. R. Brukh and S. Mitra, *Chem. Phys. Lett.*, **424**: 126 (2006).
51. X. Song, Y. Liu, and J. Zhu, *Mater. Lett.*, **61**: 389 (2007).
52. P. M. Ajayan, P. Redlich, M. Rühle, *J. of Mater. Research*, **12**: 244 (1997).
53. M. A. Britch, F. N. Borovik, K. V. Dobrego et al., *Carbon*, **45**: 471 (2007).
54. P. J. F. Harris, S. C. Tsang, J. B. Claridge et al., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90**: 2799 (1994).
55. Y. Chen, M. J. Conway, and J. D. Fitzgerald, *Appl. Phys. A*, **76**: 633 (2003).
56. A. A. Setlur, S. P. Doherty, J. Y. Dai et al., *Appl. Phys. Lett.*, **76**: 3008 (2000).
57. A. Srivastava, A. K. Srivastava, O. N. Srivastava, *Carbon*, **39**: 201 (2001).
58. X. Zhao, S. Inoue, M. Jinno, T. Suzuki et al., *Chem. Phys. Lett.*, **373**: 266 (2003).
59. H. Kim and W. Sigmund, *Carbon*, **43**: 1743 (2005).