

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ НИТРИДБОРНЫХ НАНОТРУБОК

Т.С.Бартницкая, Г.С.Олейник, А.В.Покропивный¹⁾, В.В.Покропивный

Институт проблем материаловедения НАН Украины
252028 Киев, Украина

Поступила в редакцию 2 декабря 1998 г.

Исследована структура, механизм образования и роста новых форм BN-нанотрубок, полученных методом карботермического синтеза.

PACS: 61.46+w, 81.05.Tr

1. Синтез фуллеренов, развитие высокоразрешающей электронной микроскопии и нанотехнологий в последнее время вызвали бурный интерес к углеродным нанотрубкам (С-НТ) (см. обзоры [1, 2]). Они синтезированы С.Ииджимой в 1991 г. [3], хотя наблюдались сравнительно давно в продуктах высокотемпературного распада углеводородов, а микротрубки из хризотила и галлуазита обнаруживались и в природных условиях [4]. Электронные свойства НТ сильно зависят от угла хиральности и диаметра [5], что делает их перспективными в качестве сверхпроводников, молекулярных переключателей и элементов объемных интегральных схем. Высокая прочность и гибкость НТ при сжатии, растяжении, изгибе и кручении [6] определяют их уникальные возможности в качестве острия атомно-силового и сканирующего туннельного микроскопа [7], наносоус, нановолокон композиционных материалов и нанощестерней [8]. Подобие диаграмм состояния С и BN [9] указывает на существование аналогов фуллеренов и НТ из нитрида бора (BN-НТ). Недавно многослойные частицы (онионы) и BN-НТ были получены методом дугового разряда [10–12]. Интересно, что они наблюдались нами еще в работах [13, 14], но тогда подробно не исследовались.

2. BN-НТ были синтезированы при карботермическом восстановлении ультрадисперсного аморфного оксида бора с одновременным азотированием при температуре 1100 – 1450°C согласно реакций, суммарное представление которых имеет вид $B_2O_3 + 3B_4C + 7N_2 = 14BN + 3CO$. Исследования выполнялись методами молекулярно-динамического моделирования, трансмиссионной электронной микроскопии (ТЕМ) и микрорентгено-спектрального анализа.

3. Выявлены следующие наиболее характерные типы BN-НТ. 1) Цилиндрические (рис.1). Они имеют несколько разновидностей: прямолинейные (рис.1а), спиралевидные, плавно изогнутые или образующие изломы, в форме сростков по внешней поверхности, тройников (рис.1б) и другие (рис.1с). Большинство НТ заканчиваются на одном или обоих концах полусферической крышкой (рис.2б). 2) НТ с бамбуковой структурой в виде последовательного сочетания цилиндрических НТ переменного диаметра с крышками или многослойными частицами (онионами) в узлах (рис.2б). Они часто формируются в пучки и гроздья. 3) НТ в форме сочетания усеченных конусов, вставленных друг в друга (рис.2с).

¹⁾ e-mail: pokr@ipms.kiev.ua

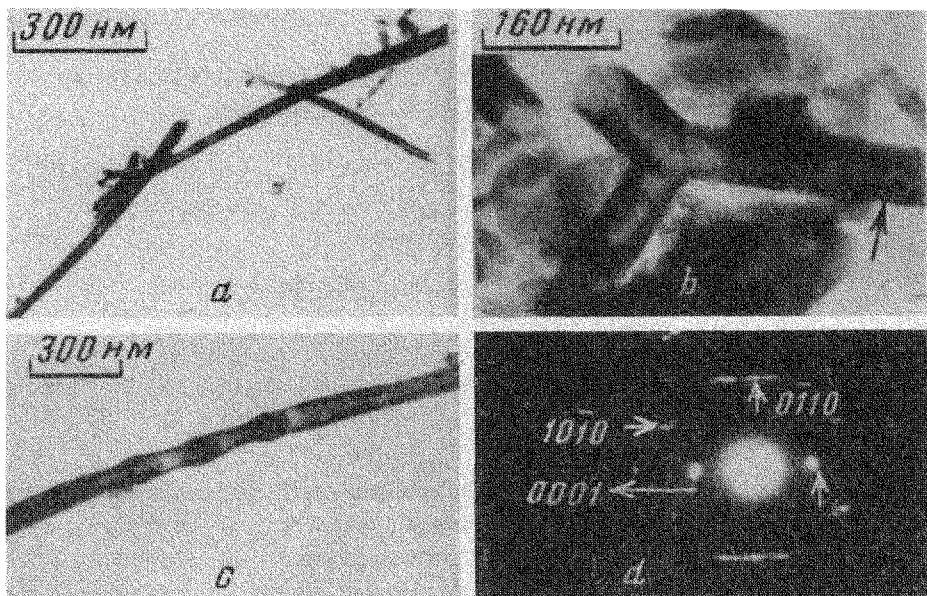


Рис.1. Электронно-микроскопические изображения цилиндрических BN-нанотрубок: а – прямолнейные НТ; б – тройной стык НТ; с – смена форм роста НТ; d – микроэлектронграмма от фрагмента цилиндра, указанного стрелкой на рис.1б

По данным рентгеноспектрального анализа в НТ содержится углерод. Его количество по оценке от сростков НТ не превышает 0.1 мас.%. В случае НТ с бамбуковой структурой в головках-онионах содержатся выделения, обогащенные углеродом (рис.2b).

На микроэлектронграммах (МЭГ) от индивидуальных НТ всех указанных типов всегда присутствует ряд сильных рефлексов $00l$ (рис.1d). Сопоставление с электронно-микроскопическим изображением показывает, что оси удлинения НТ совпадают с осью "а" графитоподобного BN, а их цилиндрические поверхности сформированы базисными плоскостями (0001). Особенности других отражений на МЭГ от НТ (с учетом анализа МЭГ от трубок природных минералов [5]) указывает на то, что BN-НТ состоят из набора коаксиальных цилиндров. Оси "а" цилиндров чаще всего не параллельны. На это указывает расщепление рефлексов $00l$ на рис.1d. По-видимому, тип и ориентировка отдельных НТ в многослойных НТ из-за слабых ван-дер-ваальсовых связей могут быть самыми различными. Крышки представляют собой разомкнутые онионы. На МЭГ от них выявляются кольца точечных отражений 002 , указывающие на то, что крышки и онионы сформированы базисными слоями.

Минимальный диаметр выявленных нами НТ составляет 10 – 20 нм, максимальный достигает 500 нм. С увеличением внешнего диаметра фактор формы (отношение длины к диаметру) возрастает. Для трубок минимального диаметра он равен 3 – 5, максимального – 10 – 30 и более.

Все типы НТ различных масштабов появляются в одних и тех же условиях (температура, давление азота). Часто в одной и той же НТ содержатся фрагменты трубок различных типов, что указывает на механизм последовательного перехода одной формы роста в другую.

4. Атомная структура НТ (рис.3) моделировалась методом молекулярной динамики. Для этого разработана программа-генератор, которая состоит из следующих этапов: 1) застройка плоской гексагональной сетки по заданной длине L и периметру P ; 2) определение угла хиральности $\theta = 30^\circ - \arctg((n - m)/(n + m)3^{1/2})$ и периода идентичности (расстояния между узлами совпадения) $T = a(3(n^2 + m^2 + nm))^{1/2}$ по заданным хиральным числам n и m , $a = 0.14457$ нм; 3) поворот осей на угол θ : $x' = x \cdot \sin \theta + y \cdot \cos \theta$, $y' = x \cdot \cos \theta - y \cdot \sin \theta$; 4) вырезание прямоугольного листа размером $P \times L$, где периметр P должен быть кратным T : $P = kT$; 5) расчет радиуса НТ $R = P/2\pi$; 6) сворачивание листа в плоскости (X, Z) , перпендикулярной оси НТ Y в соответствии с цилиндрическим преобразованием $x'' = R \cdot \cos \psi$, $z'' = R \cdot \sin \psi$, где $\psi = 2\pi x'/P$. BN-НТ могут быть построены не только из гексагональной сетки ($3 : 6^3$) (рис.3d-f), но и из сетки ($3 : 4, 8^2$) [15], состоящей из квадратов и октагонов (рис.3g).

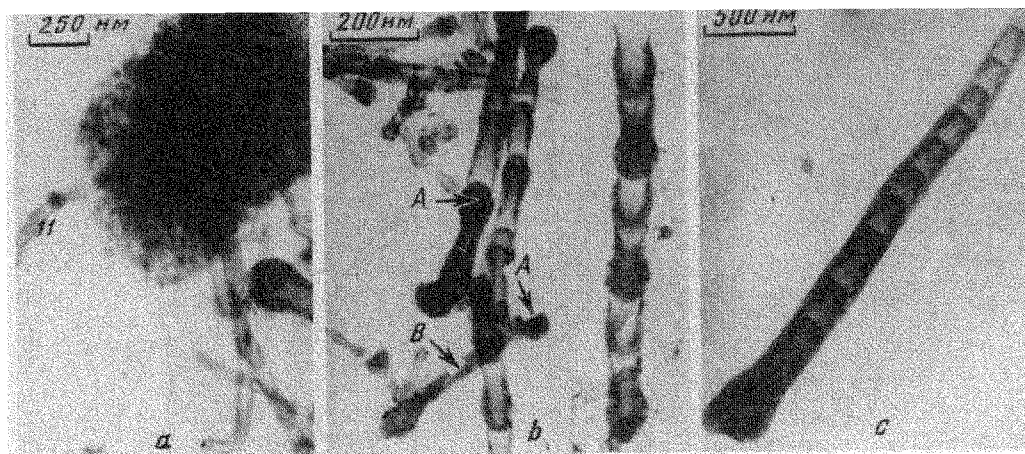


Рис.2. Электронно-микроскопические изображения BN-НТ с бамбуковой структурой (а, б) и в форме сопряженных усеченных конусов (с): а – НТ, сформулированная за счет роста в твердой (I) и газовой (II) фазах; б – сростки НТ (А – выделения, обогащенные углеродом, В – цилиндрическая НТ, закрытая с обоих концов)

Ковалентное взаимодействие В – N в графитоподобном BN описывалось с помощью нового межатомного потенциала, полученного методом погруженного атома $\varphi(r) = W \cdot \ln^2[\xi\rho(r)/\rho_0]/(r/r_k)^t - \varphi_0$ и автоматически удовлетворяющего условию $\varphi(r_0) = \varphi_0$, где $\varphi_0 = -2.2$ эВ – равновесное значение потенциала на расстоянии ближайших соседей $r_0 = 0.14457$ нм. Электронная плотность гибридных sp^2 -связей $\rho(r)$ выражается через параметризованные атомные волновые функции азота, приведенные в [9]. Ее суммарное значение в точке r_0 равно $\rho_0 = 0.282971$. Параметры потенциала $W = 1.083426$ эВ, $t = 2.5668$, $\xi = 0.245388$ получены подгон-

кой под энергию связи, постоянную решетки и модуль объемного сжатия базисной плоскости. Энергия НТ равна $U = 1/2 \sum \varphi(r_{ij})$. Энергия релаксации незначительна, поэтому $U \cong N_b \varphi_0$. Энергия образования равна $E_f = U - 3/2 N_a \varphi_0$. Линейная энергия связи вычислялась как разность энергий оборванных связей равноатомных конфигураций трубки и графитоподобного листа на единицу длины $E_c/L \cong \Delta N_b \varphi_0 / L$. Атомная структура и энергия связи BN-НТ типичных конфигураций представлена на рис.3d-f. Там же показаны и аналогии фуллеренов – молекулы $B_{12}N_{12}$, $B_{24}N_{24}$ и $B_{60}N_{60}$, половинки которых (рис.3a-c) могут служить крышками и центрами роста НТ. Косвенным доказательством существования таких структур служит то, что будучи упакованными в простую кубическую решетку, молекулы $B_{12}N_{12}$, например, образуют кристалл типа цеолита с параметром решетки $A = 0.554$ нм и плотностью $\delta = 2915$ кг/м³, которые близки к параметрам промежуточной фазы BN: $A = 0.565$ нм и $\delta = 2760$ кг/м³ [16].

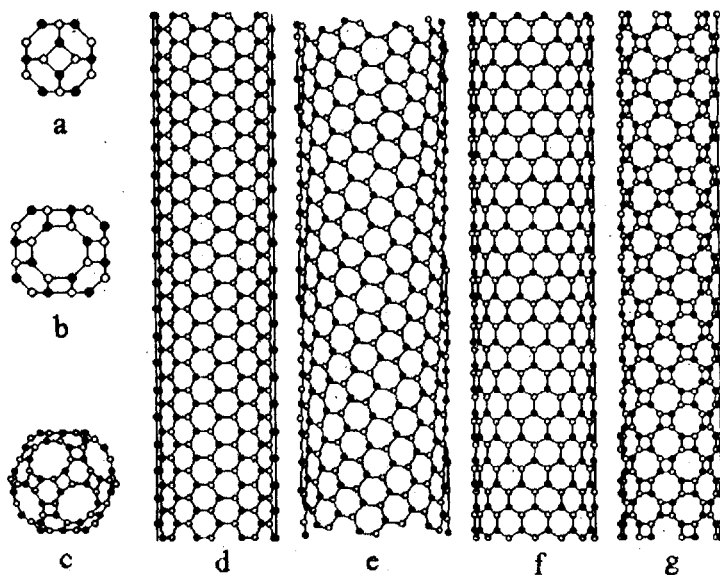


Рис.3. Структура BN-молекул и BN-НТ различных конфигураций (N_a – число атомов, N_b – число межатомных связей, θ – хиральный угол, D – диаметр, E_c/L – линейная энергия связи): а – молекула $B_{12}N_{12}$; б – молекула $B_{24}N_{24}$; в – молекула $B_{60}N_{60}$; д – кресловидная НТ ($\theta = 30^\circ$, $D = 1.10$ нм, $N_a = 640$, $N_b = 944$, $E_c/L = 17.1$ эВ/нм); е – хиральная НТ ($n = 7$, $m = 11$, $\theta = 22.7^\circ$, $D = 1.253$ нм, $N_a = 653$, $N_b = 960$, $E_c/L = 10.7$ эВ/нм); ф – зигзаговидная НТ ($\theta = 0^\circ$, $D = 1.116$ нм, $N_a = 644$, $N_b = 952$, $E_c/L = 13.5$ эВ/нм); г – зигзаговидная НТ, свернутая из $(3 : 4, 8^2)$ -листа ($D = 1.257$ нм, $N_a = 672$, $N_b = 994$, $E_c/L = 8.9$ эВ/нм)

5. Проанализируем механизм формирования и роста BN-НТ с учетом: а) неравновесных условий синтеза и последующего остывания; б) строительных единиц (атомов В, N, колец BN, небольшого количества атомов С, и их кластеров, формирующихся за счет газофазных реакций, например, $B_2O_3 + 3CO + N_2 = 2BN + 3CO_2$); в) физико-химических процессов (осаждение из газовой фазы, миграция, кристаллизация); г) полученных электронно-микроскопических данных и результатов компьютерного моделирования механизмов синтеза BN-НТ [17, 18].

BN-НТ формируются как в газовой, так и в твердой фазах (рис.2а). Рост НТ происходит в процессах осаждения из газовой фазы и поверхностной миграции атомов В и N на открытые концы или ступеньки НТ, а также встраивания BN-кластеров в открытые или закрытые концы. Осаждаясь же на поверхности онионов или трубок, BN-кластеры прилипают и формируют центры роста. Рост большинства НТ начинается от поверхности сростков наночастиц BN (рис.2а). Центры роста чаще всего появляются на поверхности онионов, реже – на самих НТ (рис.2б). Структура и состав этих центров определяют внутреннее строение трубок (ось удлинения, хиральность, слойность). На цилиндрических поверхностях НТ часто начинают расти вторичные НТ, тройные стыки НТ (рис.1б) и/или наночастицы в форме онионов с образованием сростков и связок трубок (рис.2б). НТ растут с онионов как с разомкнутой, так и с закрытой оболочкой. В первом случае рост НТ происходит как продолжение ониона за счет осаждения на призматической плоскости типа $(11\bar{2}0)$, $(1\bar{1}00)$, а во втором – зародыш цилиндра образуется на базисной плоскости поверхности ониона. При плавном изменении толщины стенок растут длиномерные НТ, при резком – НТ закрываются. Если толщина стенки возрастает, на конце образуется выпуклая крышка с положительной кривизной по направлению роста, если уменьшается – вогнутая. Такие крышки становятся центрами новых НТ, рост которых также прерывается образованием онионов и т.д. Такая последовательная смена форм роста (НТ → онион → НТ → онион) приводит к формированию бамбуковой структуры (рис.2а, б). Рост цилиндрических трубок прекращается либо при закрытии свободного конца онионом, либо при сильном утончении стенки в направлении роста. При росте в форме сопряженных усеченных конусов толщина стенок в пределах одного конуса практически не изменяется, однако наружный диаметр в направлении роста уменьшается (рис.2с). Для всех разновидностей НТ характерно уменьшение наружного диаметра в направлении роста (рис.2с).

Кресловидные НТ (рис.3d) растут предпочтительней зигзаговидных (рис.3f) [17], так как их энергия связи выше (рис.3). Это объясняется тем, что на концах последних находятся атомы одного сорта. Равная концентрация осаждаемых атомов В и N в случае кресловидных BN-НТ ведет к равномерному росту, а в случае зигзаговидных – к появлению слабых гомеоплярных связей В – В или N – N, что в свою очередь ведет к образованию метастабильных пентагонов типа V_3N_2 , аморфного конца и прекращению роста [17].

Утолщения и сужения многослойных трубок объясняются неравномерным ростом отдельных слоев и формированием цилиндрических террас. Образование крышек и конусов монослойных НТ объясняется нарушениями гексагональной упаковки и формированием пяти- и семичленных колец. Как показывают молекулярно-динамические расчеты, C_7 -кольца приводят к расширению С-НТ, а C_5 – к сужению и формированию острых закрытых конусов [18]. Заметим, что ни мы, ни Шопра и др. [11], ни Лойси и др. [12] острых конусов на концах BN-НТ не наблюдали. Вместо этого обнаруживались крышки с плоскими гранями под углом 90° к оси НТ. Такие валентные углы возможны в BN-молекулах (рис.4а-с) и в сетке $(3 : 4, 8^2)$ трубки на рис.3г. Образование гептагонов V_3N_4 вместо пентагонов V_3N_2 может приводить к образованию фуллеренов отрицательной кривизны, предсказанных и названных в работе [19] шварцонами. Тройной стык трубок на рис.2б доказывает их существование.

Из-за неравновесных условий BN-НТ часто заканчиваются аморфными частицами промежуточного состава BNC. Рост в твердой фазе происходит в процессе их кристаллизации. При остывании после синтеза возникает градиент температуры от поверхности к центру частиц, который приводит к распаду твердого раствора BNC и образованию преципитатов с повышенным содержанием углерода внутри ониона, видных на ТЕМ-снимках в виде бусинок или узлов бамбуковой структуры (рис.2). Некоторые из рассмотренных стадий роста согласуются с механизмом роста С-НТ, предложенным в работе [20].

Некоторые формы BN-НТ, в том числе и с бамбуковой структурой, наблюдались и для С-НТ, полученных в условиях пиролиза и дугового разряда в присутствии примесей [21, 22]. Однако на чистых BN-НТ, полученных в дуговом разряде при полном отсутствии углерода, узлов нет [12]. Следовательно, бамбуковая структура НТ определяется не способом получения, а влиянием примесей, способствующих изменению форм роста в последовательности НТ → онион → НТ → онион и т.д.

Можно ожидать, что наличие двухатомных базисных слоев и ионной составляющей межатомных связей $B^+ - N^-$ в BN-НТ по сравнению с С-НТ расширит возможности получения альтернативных слоистых структур, даст новые свойства и применения.

1. А.В.Елецкий, УФН **167**, 945, (1997).
2. Ю.Е.Лозовик, А.М.Попов, УФН **167**, 751 (1997).
3. S.Iijima, Nature **354**, 56 (1991).
4. Г.С.Грицаенко, В.Б.Звягин, Р.В.Боярская и др., *Методы электронной микроскопии минералов*, М.: Наука, 1968.
5. J.B.Wildoer, L.C.Venema, A.G.Rinzler et al., Nature **391**, 59 (1998).
6. B.I.Yakobson, C.J.Brabec, and J.Bernhole, Phys. Rev. Lett. **76**, 2511 (1996).
7. H.Dai, J.H.Hafner, A.G.Rinzler et al., Nature **384**, 147 (1996).
8. J.Han, Al Globus, R.Jaffe, and G.Deardorff, Nanotechnology **8**, 95 (1997).
9. А.В.Курдюмов, В.Г.Малоголовец, Н.В.Новиков и др., *Полиморфные модификации углерода и нитрида бора*, Справочник, М.: Металлургия, 1994.
10. L.Boulanger, V.Andriot, M.Caucheiter, and F.Willaime, Chem Phys. Lett. **234**, 227 (1995).
11. N.G.Chopra, R.J.Luyken, K.Cherry et al., Science **269**, 966 (1995).
12. A.Loiseau, F.Willaime, N.Demoncey et al., Phys. Rev. Lett. **76**, 4737 (1996).
13. Т.Я.Косолапова, Т.С.Бартницкая, Г.С.Олейник и др., Препринт №5, Киев: ИПМ АН УССР, 1985.
14. T.S.Bartnitskaya, T.Yu.Kosolapova, A.V.Kurdyumov et al., J.Less-Common Metals **117**, 253 (1986).
15. И.В.Станкевич, М.В.Никеров, Д.А.Бочвар, Успехи химии **53**, 1101 (1974).
16. А.В.Курдюмов, А.Н.Пилянкевич, в кн.: *Бор, получение, структура и свойства*, М.: Наука, 1974, с.181.
17. X.Blase, A.De Vita, J.C.Charlier, and R.Car, Phys. Rev. Lett. **80**, 1666 (1998).
18. C.J.Brabec, F.Maiti, C.Roland, and J.Bernholc, Chem. Phys. Lett. **236**, 150 (1995).
19. G.E.Scuseria, Chem. Phys. Lett. **195**, 534 (1992).
20. X.F.Zang, X.B.Zang, G.Van Tendeloo, et al., J.Cryst. Growth. **130**, 368 (1994).
21. M.Endo, K.Takeuchi, S.Igarachi et al., J. Phys. Chem. Solids. **54**, 1841 (1993).
22. Y.Saito, T.Yoshikawa, M.Okuda et al., J. Phys. Chem. Solids. **54**, 1849 (1993).