

PACS numbers: 61.48.De, 62.23.Pq, 68.37.Hk, 68.37.Lp, 68.70.+w, 81.05.Je, 81.07.De

Формирование и рост нанотрубок и вискерсов при нагреве в оптической печи без катализаторов

Л. Л. Сартинская

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*
**Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

В работе представлены результаты по синтезу новых структур из нитрида бора и композита BN–ламповая сажа без катализаторов. Превращение мелкодисперсного графитоподобного порошка *h*-BN и композита *h*-BN–ламповая сажа происходит при нагреве световым пучком. Новые структуры образуются в потоке сухого и очищенного азота в оптической печи. Структура и фазовый состав изучались просвечивающей электронной микроскопией (ТЕМ), сканирующей электронной микроскопией (SEM), оптической микроскопией и рентгеновской дифракцией. Было показано, что полученные нитевидные кристаллы состоят из многостенных нанотрубок, покрытых поликристаллической оболочкой. Были проанализированы процессы синтеза, формирования и роста наноструктур в оптической печи. На основании полученных результатов была предложена качественная модель формирования и роста нанотрубок и нитевидных кристаллов из нитрида бора, основанная на влиянии дегазации порошков и эволюции газовых пузырьков.

У роботі наведено результати із синтезу нових структур з нітриду бору та композиту BN–лямпова сажа без каталізаторів. Перетворення дрібнодисперсного графітоподібного порошку *h*-BN і композиту *h*-BN–лямпова сажа відбувається при нагріванні світловим жмутом. Нові структури утворюються в потоці сухого і очищеного азоту в оптичній печі. Структура та фазовий склад вивчалися трансмісійною електронною мікроскопією (ТЕМ), сканівною електронною мікроскопією (SEM), оптичною мікроскопією і Рентгеновою дифракцією. Було показано, що одержані ниткуваті кристали складаються з багат шарових нанорурок, покритих полікристалічною оболонкою. Було проаналізовано процеси синтезу, формування і росту наноструктур в оптичній печі. На підставі одержаних результатів було запропоновано якісний модель формування і росту нанорурок і нит-

куватих кристалів з нітриду бору, заснований на впливі дегазації порошків і еволюції газових бульбашок.

The results on a catalyst-free synthesis of new structures of boron nitride and BN–lampblack composite are presented. Light-induced heating of fine-grained graphite-like *h*-BN powder and *h*-BN–lampblack composite is performed. The new structures are fabricated in the flow of dried and purified nitrogen in an optical furnace. Structure and phase composition are studied using transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), optical microscopy, and x-ray diffraction (XRD). As shown, the obtained whiskers consist of the multiwalled nanotubes, which are covered by a polycrystalline shell. The processes of synthesis, formation and growth of the nanostructures in the optical furnace are analysed. A qualitative model of formation and growth of BN nanotubes and whiskers, which is based on outlet of gas from powders and evolution of gas bubbles, is proposed.

Ключевые слова: нанотрубки, вискерсы, нитрид бора, структура, поверхностные процессы, оптическая печь.

(Получено 18 ноября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Наноматериалы, вследствие их необычных физических и химических свойств, интенсивно исследовались в течение последних десятилетий. Были получены различные виды углеродных наноструктур, которые сейчас широко изучаются. Сразу после открытия углеродных нанотрубок, Чопра и др. [1] в 1995 году были получены нитридоборные нанотрубки (BNNTs). В отличие от углеродных нанотрубок, BNNTs обладают полупроводниковыми свойствами, так как у них большая ширина запрещенной зоны, независящая от диаметра и хиральности нанотрубки. Такой материал, с высокой структурной и энергетической стабильностью, представляет интерес для различных технологических приложений. Впоследствии, благодаря интенсивным исследованиям, были обнаружены также и другие наноструктуры из нитрида бора, такие как: фуллерены, нановискерсы, бамбуко- и дендритоподобные наноструктуры [2–6] и т.д. В настоящее время значительное количество работ посвящено наноматериалам из нитрида бора (BN): нанотрубкам, нанокапсулам, наночастицам и кластерам [4, 7–15].

Все высокотемпературные методы для обработки нитрида бора и углерода включают в себя сублимацию и/или испарение в разреженной атмосфере или в атмосфере инертных газов, повышение температуры до необходимой, а, затем, конденсацию паров при высоких градиентах температуры. Различием предлагаемых процессов является метод, используемый для сублимации и/или испарения.

Метод обработки солнечной радиацией, который можно сравнить с испарением непрерывным лазерным излучением, использует солнечную печь для того, чтобы сфокусировать солнечные лучи на мишень и сублимировать и/или испарить ее. В условиях ясного неба, температура около 3000°C может быть достигнута на 2 кВт установке солнечной станции. Однако оптическая печь может быть использована вместо солнечной печи той же мощности в любое время года. Таким образом, исследование структурных и фазовых превращений мелкодисперсного графитоподобного порошка *h*-BN, а также композита *h*-BN–ламповая сажа в оптической печи в потоке азота, анализ процесса формирования и роста наноструктур являются очень важными задачами.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходного был выбран пластинчатый мелкозернистый порошок BN (Chempur, CH070802). Исходный порошок представлял собой гексагональный нитрид бора текстурированный на 002 с примесью В₂О₃. Диаметр пластинок нитрида бора составляет $\approx 0,6$ – $1,0$ мкм, толщина — $\approx 0,1$ мкм. Подробное описание исходных порошков и экспериментальных методик представлено в работах [13–17].

Для процесса сублимации и/или испарения порошков была использована кварцевая камера (рис. 1). Нагревание поверхности исходных порошков выполнялось в печи высокой интенсивности оп-

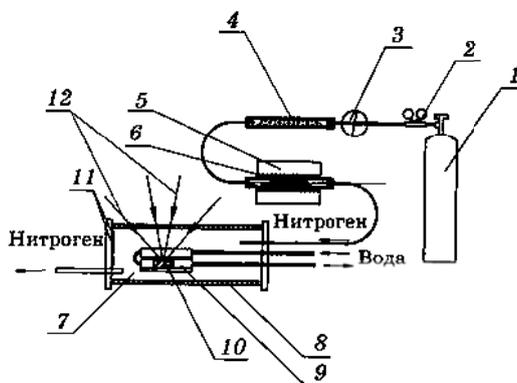


Рис. 1. Схема выполнения эксперимента, где: 1 — баллон с газообразным азотом; 2 — редуктор; 3 — манометр; 4 — стеклянная камера, заполненная KOH; 5 — печь; 6 — медная стружка; 7 — рабочая камера; 8 — кварцевая труба; 9 — водоохлаждаемые медные экраны; 10 — исходный образец BN; 11 — пластины из титановой фольги; 12 — концентрированный световой поток.

тической энергии в потоке азота. Источники света могут производить более 2 кВт энергии, сконцентрированной в фокальной зоне. Диаметр пятна 10 мм.

Оптическая печь состоит из трех эллипсоидальных отражателей и трех ксеноновых ламп, которые расположены в центре каждого эллипсоидального отражателя. Расчетное значение плотности энергии светового потока в фокальной зоне составляет около $E = 1,4 \cdot 10^4$ кВт/м², если ток в лампах $I = 300$ А. Поскольку спектр излучения ксеноновой лампы точно соответствует излучению абсолютно черного тела [18], то рассчитанная температура в фокальной зоне составляет $\cong 4000$ К.

Образцы компактировали в виде таблеток (диаметром 20 мм и толщиной 10 мм). Таблетки помещали на медные водоохлаждаемые поверхности в кварцевой камере (рис. 1). Камеру устанавливали в центре излучения трех ксеноновых ламп. Прямые измерения температуры не выполнялись, однако сублимация и/или испарение *h*-BN были выполнены при средней плотности энергии светового потока в фокальной зоне установки $E = 0,7 \cdot 10^4$ кВт/м², которая соответствует $\cong 1400$ К. Время эксперимента 60 мин.

Камера продувалась очищенным и осушенным азотом. Медная стружка, нагретая до 500°C, очищала азот от кислорода и других загрязнений, а пары воды поглощались гранулами KOH.

Полученные в результате порошки собирались с медных водоохлаждаемых поверхностей, с кварцевой поверхности камеры, а также собирались в виде покрытий на титановых и кремниевых подложках, расположенных на торце камеры (рис. 1).

Полученные новые структуры исследовались при помощи оптической микроскопии, SEM и TEM. Информация о структуре была дополнена данными рентгенофазового анализа (дифрактометр «ДРОН-3.0», излучение — $\text{CuK}\alpha$).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование поверхности уплотненных образцов из *h*-BN и из композита *h*-BN–ламповая сажа после обработки продемонстрировало формирование новых структур (рис. 2, 3). Причина появления новых структур заключается в том, что нагрев центральной частью светового пучка инициирует сублимацию, плавление, испарение нитрида бора и углерода, а также, разложение нитрида бора. В результате, вискерсы растут только на краю кратера, образованного на поверхности уплотненного образца из исходного порошка *h*-BN (рис. 2) и не были выявлены ни в одной из других частей образца. Это означает, что нагрев центральной областью светового пучка в объеме образца из уплотненного порошка вдоль его толщины приводит к дегазации порошков, и, таким образом, к образованию па-

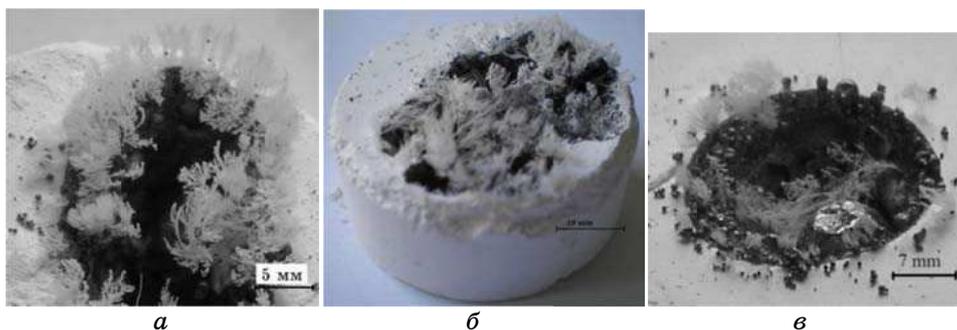


Рис. 2. Структуры, сформированные на поверхности образца из уплотненного порошка *h*-BN при различных условиях нагрева: *a* — луч света остается на месте; *б* — луч света сканирует по поверхности; *с* — постепенное уменьшение тока в ксеноновых источниках нагрева с $I = 300$ А до $I = 100$ А.



Рис. 3. Структуры, сформированные на поверхности образца из уплотненного порошка композита *h*-BN–ламповая сажа.

ров и их передвижению из нижней части на поверхность. Затем, пары газов благодаря повышенному давлению под расплавленной поверхностью выдувают нитевидные структуры подобно тому, как при надувании образуются вытянутые воздушные шары, только это происходит из расплава на краю кратера, так же как и в [10, 11] под воздействием постоянного и импульсного лазерного нагрева. Сохранение необходимой температуры в образцах в течение длительного времени приводит к тому, что, пары бора, азота и других примесных газов повторно конденсируются и вновь испаряются, в процессе их движения от нагретой поверхности, способствуя утолщению нанотрубок и их преобразованию в густые вискерсы (рис. 2, *a*). Крошечные капли вокруг кратера являются результатом сильного разбрызгивания расплава внутри кратера обогащенного бором и его окислами, полученными в результате разложения нитрида бора [14].

Перемещение светового пучка по поверхности уплотненного образца из *h*-BN приводит к возникновению менее глубоких кратеров, менее густых вискерсов и большого количества различных сфери-

ческих капель, которые обогащены оксидом бора и бором (рис. 2, б). В результате только капли расплава накапливаются на поверхности, поскольку соответствующие температуры и градиенты температур не поддерживаются в течение длительного времени в одном месте [14].

Падение тока, проходящего через каждую лампу от $I = 300$ А, до $I = 100$ А приводит к возникновению густых, но упавших, вискерсов, капелек и капель с вогнутой поверхностью (рис. 2, в). Это можно объяснить снижением температуры внутри образца из уплотненного порошка вдоль его толщины, начиная со дна. Изменение пористости образца из уплотненных порошков и образование только расплавленного поверхностного слоя [19] происходят в результате отсутствия необходимого передвижения газовой фазы при нагреве. Высокая скорость понижения температуры и давления в капле при снижении температуры являются основной причиной вогнутой формы капель.

Поверхностные структуры композита h -BN–25 масс.% ламповая сажа после тепловой обработки совершенно другие (рис. 3) по сравнению с h -BN (рис. 2) и [20] из-за большого количества углерода. Распределение энергии в пучке света приводит к возникновению обода толщиной около 4 мм вокруг кратера. Ширина этого обода определялась разностью энергий сублимации, плавления и испарения h -BN и ламповой сажи.

Морфологии поверхности, которая была сформирована в центральной области, обработанного световым пучком, уплотненного образца из композита h -BN–ламповая сажа показывает, что коэффициент поверхностного натяжения, вязкость и плотность расплавленного композита h -BN–ламповая сажа значительно влияют на энергию, необходимую для формирования капли, если сравнить с результатами работ [21, 22]. Коэффициент поверхностного натяжения, вязкость и плотность расплава из композита h -BN–ламповая сажа ниже, чем для расплава из h -BN, поэтому выход адсорбированных газов через расплавленную поверхность происходит легче без образования больших пузырей. Соответственно, легкий разрыв пузырей и небольшое давление окружающей атмосферы на поверхности приводит к образованию грубой скалоподобной структуры расплавленного композитного материала в кратере и отсутствию структур шаровидной формы вокруг кратера. Часть расплавленных частиц, имеющих малый вес и высокую скорость, оседает на подложках, поскольку нагрев в центре образца является очень сильным и скорость потока азота достаточно высока (рис. 4).

На первый взгляд, нет разницы между кремниевыми подложками, покрытыми BN (рис. 4, а) и композитом BN–углерод (рис. 4, б). Однако более тщательное рассмотрение показывает, что на подложке, покрытой BN, присутствуют нитевидные структуры (рис. 4,

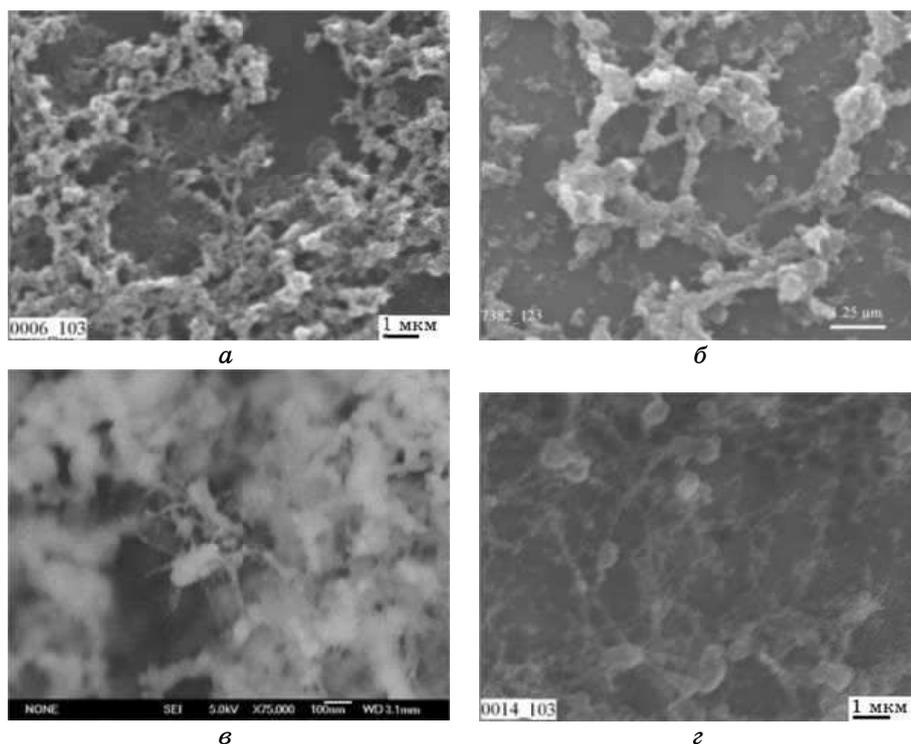


Рис. 4. Структуры, сформированные на кремниевых подложках в результате испарения и осаждения в оптической печи: *a* — *h*-BN; *б* — композит *h*-BN–ламповая сажа; *в* — волокнистые структуры нитрида бора; *г* — волокнистые структуры нитрида бора при большем увеличении.

в). Толщина этих волокон составляет около 10 нм (рис. 4).

Рентгенофазовый анализ показывает, что сублимация и испарение *h*-BN приводит к тому, что на поверхности подложки оседает аморфный нитрид бора, *h*-BN, обогащенные бором тетрагональные фазы $B_{51,2}N$ и $B_{25}N$, а также чистый бор (рис. 5, *a*). Последний является результатом низкого давления азота в камере и низкой скорости рекомбинации бора с азотом в условиях больших градиентов температуры.

Анализ фазового состава осадка, полученного в результате сублимации и испарения композита *h*-BN–ламповая сажа на поверхности подложки, был сложным (рис. 5, *б*). Рентгенография указывает на адсорбцию углерода поверхностью частиц нитрида бора или на реакцию внедрения углерода (или замещения) с BN, также как в [22]. Таким образом, этот осадок может состоять из карбида бора и карбонитридных фаз бора. Возможность такого разнообразия фазового состава можно объяснить более низкой температурой плавления

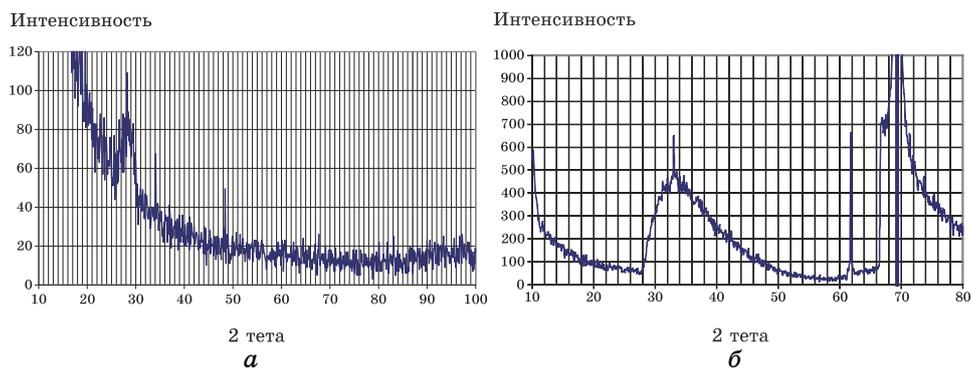


Рис. 5. Рентгенограммы структур, сформированных на кремниевых подложках в результате испарения и осаждения в оптической печи: *а* — *h*-BN, *б* — композит *h*-BN–ламповая сажа.

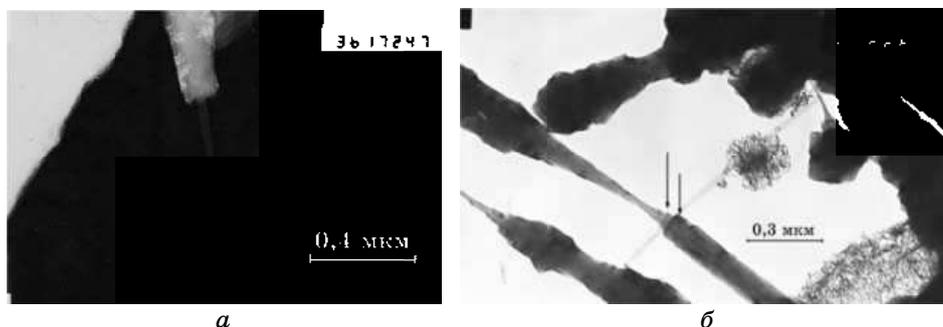


Рис. 6. ТЕМ-исследования структурных особенностей вискерсов, которые образуются на краю кратера: *а* — усы состоят из поликристаллической толстой оболочки и крошечной трубки внутри вискерсов; *б* — стрелки указывают на сложную слоистую структуру вискерсов, где разрушение происходит послойно.

ния композита *h*-BN–ламповая сажа.

Исследование вискерсов, которые образуются на краю кратера на поверхности уплотненного образца из *h*-BN при помощи ТЕМ, раскрыло эволюцию их роста (рис. 6). Зародышеобразованием для формирования вискерсов является тонковолокнистая структура, хотя поверхность вискерса может представлять собой толстую поликристаллическую оболочку (рис. 6, *а*). Многостенные нанотрубки составляют тонковолокнистую структуру внутри оболочки, так как присутствует ступенчатое разрушение, направленное вдоль волокна вискерса (рис. 6, *б*). Последняя стенка многостенной нанотрубки превращается в оболочку вискерса после того как становится затруднительно сохранять дальний порядок в структуре стенки

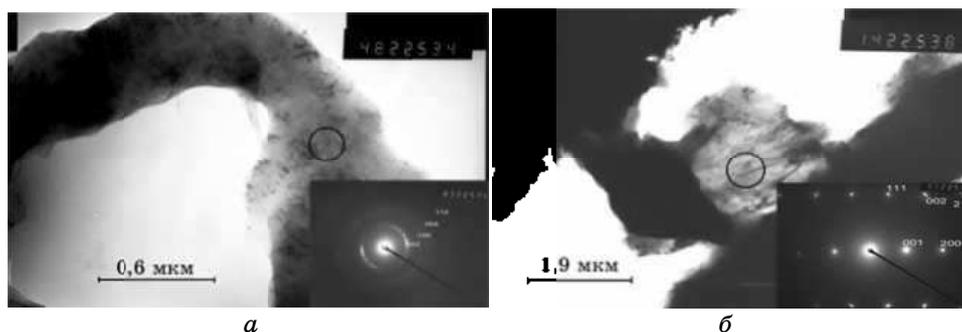


Рис. 7. Анализ структуры поверхности толстой оболочки вискерсов: *а* — поликристаллический мелкозернистый *h*-BN; *б* — хорошо упорядоченная структура поверхности двух сопряженных монокристаллов *h*-BN и $B_{51.2}N$.

из-за ее большого размера. Анализ поверхности поликристаллической оболочки, выполненный ТЕМ, и ее типичная картина дифракции электронов указывают на присутствие различных структур (рис. 7).

Структура поверхности оболочки может быть преобразована в вполне упорядоченный монокристалл с совершенной решеткой (рис. 7, *а*). Дифракционная картина электронов, состоящая из нечетких колец, представленная на (рис. 7, *б*), демонстрирует наличие также поликристаллической мелкозернистой структуры. Моно- и поликристаллические структуры представляют собой *h*-BN и обогащенную бором тетрагональную фазу $B_{51.2}N$. Этот результат подтверждает результаты рентгенофазовых исследований (рис. 5, *а*).

Изучение структуры, образующейся в результате сублимации или испарения, а также осаждения композита *h*-BN–ламповая сажа на поверхности камеры при помощи ТЕМ, также продемонстрировало наличие отдельных структур вытянутой формы (рис. 8). Однако в отличие от усов, эти структуры не имеют поликристаллической оболочки и выглядят как стекловолокно, которое было вытянуто из расплава.

4. КАЧЕСТВЕННАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ И РОСТА НАНОТРУБОК И ВИСКЕРСОВ

В последние годы была выполнена большая аналитическая работа и для объяснения роста вискерсов, при различных условиях синтеза, было предложено несколько движущих сил [19, 20, 23–28]. Например, в работе [5] была предложена гипотетическая модель преобразования морфологии бамбукообразных трубок в однородные BNNTs



Рис. 8. Структуры, образующиеся в результате испарения и осаждения в оптической печи композита h -BN–ламповая сажа на поверхности камеры.

на основе того, что некоторые частицы сплава железа, закапсулированные вовнутрь трубок, могут повлиять на процесс преобразования. Градиент температуры рассматривается как определяющий фактор для процесса роста нанотрубок. Это не очень убедительно, поскольку такая важная деталь как присутствие кислорода или других газов в порошках не учитывалась. Тем не менее, в работах [20, 23, 24] было показана важность концентрации кислорода для формирования нанотрубок и нанопроволок. Таким образом, начало процесса и движущая сила для формирования и роста нанотрубок и вискерсов все еще не установлены.

На основе всестороннего анализа ТЕМ, SEM и РФА данных о структурных и фазовых превращениях мелкодисперсного графитоподобного порошка h -BN и композита h -BN–ламповая сажа при нагреве в оптической печи в потоке азота и основе результатов работы [19, 20, 23–30], хотелось бы подчеркнуть некоторые недостатки и несоответствия присущие в принятом в настоящее время механизме формирования нанотрубок путем скручивания графеновых слоев. Новая модель формирования и механизм роста нанотрубок и вискерсов BN, которые основаны на выходе газа из порошка и эволюции пузырька, может объяснить экспериментальные результаты лучше, чем те, которые предлагались до сих пор. Основными движущими силами этого процесса являются выход газов из жидкого материала в процессе их эволюции в вертикальном направлении, которая инициируется нагревом световым пучком, а также градиент температуры, который может способствовать формированию нанотрубок и их росту. Таким образом, этапы формирования и роста нанотрубок и вискерсов BN могут быть представлены следующим образом (рис. 9).

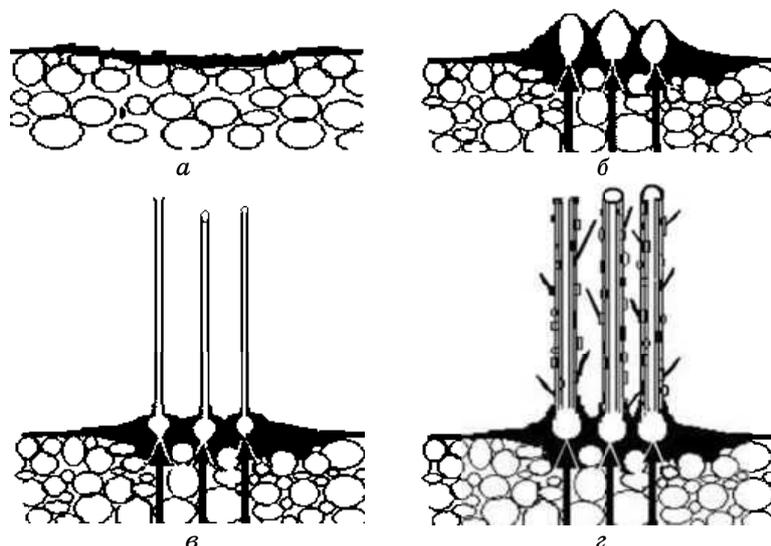


Рис. 9. Этапы формирования и механизмы роста вискерсов: *a* — формирование тонкого слоя расплава; *б* — дегазация порошкового образца и формирование пузырьков; *в* — пузырек движется вверх, инициируя формирование нанотрубок; *г* — многочисленные дефекты, включение проходящих атомов и ионов, выброс газа приводит к росту новых ветвей и поликристаллической оболочки на поверхности многослойных нанотрубок.

1. Рост температуры поверхности уплотненного образца под действием нагрева световым пучком приводит к формированию тонкого расплавленного слоя (рис. 9, *a*).

2. Присутствие расплавленного материала ведет к нагреву растворенных и адсорбированных уплотненным порошком газов в образце из *h*-BN, к подниманию нагретых газов и к последующему образованию газовых пузырьков под расплавленной поверхностью. Газы могут мигрировать вверх по дефектам системы, возникшим за счет уплотнения. Затем, имеет место увеличение давления внутри пузырьков (рис. 9, *б*).

3. Так как BN имеет высокие значения коэффициента поверхностного натяжения и вязкости, а внутри пузыря давление усиливается, происходит разрыв отдельных слоев поверхности (листов) графитоподобной структуры пузырька ступенчато, что, в свою оче-

редь, может привести к начальному образованию стенок нанотрубки, а не к полному разрыву пузырьков на поверхности. В связи с тем, что прямой нагрев крышки или нижней части нанотрубки происходит постоянно, также как в [11], пузырек начинает расти вверх, поскольку его боковые стенки охлаждаются быстрее, чем другие части.

Исследования в [11] также подтверждают этот факт и их трубки аксиально направлены вдоль потока тепла во время их роста. Предположение авторов, что нанотрубки растут на поверхности капель бора во всех направлениях, не правильно, потому что, в конечном счете, полученные волокна имеют направление вдоль оси нагрева. Охлаждаемая металлическая проволока, которая был использована в работе [11] пересекает облако нагретого бора и действует как конденсатор, оставляя капельки бора (с газом внутри) на своем пути для гомогенного зародышеобразования. Финальная фибрилла фиксированной длины появляется в видео-визуализации, как нить или лента, прикрепленная одним концом к конденсатору, и выглядит как флаг, хлопающий на ветру [11]. Пузырек,двигающийся вверх, может приводить к появлению волнистой поверхности, которая очень напоминает волны на свободной поверхности воды, как в [27]. Это результат двух типов неустойчивости потоков внутри пузырька в зависимости от того находится ли пузырек при одноосном или двухосном растяжении [27]. Кроме того, небольшое отклонение в растяжении может вызвать образование нанотрубок различной хиральности. Шаг за шагом вздутие пузырька приводит к образованию трубки, которая растет снизу [25] или верхней областью (рис. 9, в). Нанотрубки могут расти в высоту и увеличивать свой вес до тех пор, пока он меньше, чем сила давления внутри пузыря и есть поток тепла, который поднимается от поверхности и поддерживает эти нанотрубки в вертикальном положении, как в [28]. Эти наблюдения также находятся в соответствии с наномасштабным механизмом корневого роста для высокотемпературного синтеза BNNTs [29], где рост отдельных трубок и их связок происходит из круглых капелек жидкого бора. Эксперименты выполнялись при низком давлении окружающей среды [29], и капли бора образовывались путем естественного охлаждения. К сожалению, авторы [29] не упомянули о давлении газов в качестве движущей силы этого процесса.

4. В условиях оптической печи и в потоке азота некоторые из нанотрубок отрываются от поверхности и осаждаются на подложку и стенки камеры, другие продолжают расти, потому что в ходе их роста газообразные бор и азот постоянно осаждаются на их поверхности. Новые структуры нитрида бора метастабильны и способствуют росту гексагональной сети путем включения приходящих атомов, так как B–N-связи энергетически более выгодны, чем B–B-

и N–N-связи. Изменения высоты и веса нанотрубок BN требуют поддержания их равновесия в турбулентном потоке тепла, поднимающегося с поверхности. Это приводит к тому, что нитридные нанотрубки начинают расти в ширину, увеличивая количество стенок до тех пор, пока поверхность внешней стенки нанотрубки не достигнет значительных размеров. Соответственно многочисленные дефекты упаковки и дислокации могут появиться на наружной стенке нанотрубки. Дефекты, включение газообразных атомов и ионов бора и азота, выход газов с поверхности стенки нанотрубок приводит к росту новых ветвей вискерсов и поликристаллической оболочки, возникающей на поверхности многостенных нанотрубок (рис. 9, з).

5. ВЫВОДЫ

Таким образом, нагрев сильным световым излучением в локальной зоне образца из уплотненного порошка приводит к градиенту температуры, нагреву и движению газов со дна на поверхность образца, а также образованию и росту нитевидных структур на поверхности нитридного образца.

Поскольку композит *h*-BN–ламповая сажа имеет более низкую температуру плавления, на поверхности образца композита вследствие легкого разрыва пузырьков расплава и низкого давления окружающей среды были сформированы грубые, скалоподобные структуры.

Покрытия на поверхности подложки, полученные в результате сублимации и испарения в оптической печи, в основном состоят из частиц и небольшого количества нитевидных наноструктур (вискерсов и нанотрубок), которые были захвачены потоком азота с поверхности образца. Аморфная фаза, *h*-BN, обогащенные бором тетрагональные фазы $B_{51,2}N$ и $B_{25}N$, а также чистый бор входят в состав покрытия на поверхности подложки. Осаждение композита *h*-BN–ламповая сажа на подложку приводит к образованию структур сложного фазового состава, в который могут входить различные соединения углерода, а также небольшие количества карбида и карбонитрида бора.

Было показано, что вискерсы, которые были выращены в условиях оптической печи на поверхности уплотненного образца нитрида бора, являются многостенными нанотрубками покрытыми поликристаллической оболочкой.

Была построена качественная модель, объясняющая образование и рост нанотрубок и вискерсов. Движение пузырьков вверх, в вертикальных каналах, во время выхода газов под действием градиентов температуры из поверхности расплавленного материала под воздействием светового нагрева является основной движущей си-

лой, которая способствует формированию и росту нанотрубок и вискерсов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была выполнена при поддержке УНТЦ (проект № 4133). Я высказываю также свою благодарность А. А. Фролову за помощь в выполнении экспериментов, а И. И. Тимофеевой, Н. И. Даниленко, А. Ю. Ковалю и И. В. Урубкову — за поддержку в выполнении электронно-микроскопических и рентгенофазовых исследований.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, and A. Zettl, *Science*, **269**, No. 5226: 966 (1995).
2. E. Bengu and L. D. Marks, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, No. 11: (2001).
3. Ch. Tang, Y. Bando, Ya. Huang, Sh. Yue, Ch. Gu, *J. Am. Chem. Soc.*, **9**, No. 18: 127 (2005).
4. H. J. Xiang, Z. Y. Chen, and J. Yang, *Electronic and Piezoelectric Properties of BN Nanotubes from Hybrid Density Functional Method*. arXiv:cond-mat/0510412 v1 16 Oct 2005.
5. R. Ma, Y. Bando, and T. Sato, *J. of Electron Microscopy*, **51**: S259 (2002).
6. L.-W. Yin, M.-S. Li, Y.-X. Liu, B. Xu, J.-L. Sui, and Y.-X. Qi, *Advanced Materials*, **15**, Iss. 9: 720 (2003).
7. M. Ishigami, J. Deep Sau, Sh. Aloni, M. L. Cohen, and A. Zettl, *Phys. Rev. Lett.*, **94**: 056804 (2005).
8. J. Cumings and A. Zettl, *Chemical Physics Letters*, **316**: 211 (2000).
9. Y. Chen, J. Zou, S. J. Campbell, and G. Le Caer, *Appl. Phys. Lett.*, **84**: 13 (2004).
10. T. Laude, *Boron Nitride Nanotubes Grown by Non-Ablative Laser Heating: Synthesis, Characterization and Growth Processes* (Thesis of Dissert. for PhD) (University of Tsukuba and Ecole Centrale Paris: March 2001). (Ask: t.laude@tei-jin.co.jp for a copy.)
11. M. W. Smith, K. C. Jordan, Ch. Park, J.-W. Kim, P. T. Lillehei, R. Crooks, and J. S. Harrison, *Nanotechnology*, **20**: 505604 (2009).
12. D. Golberg, Y. Bando, C. C. Tang, and C. Y. Zhi, *Advanced Materials*, **19**, Iss. 18: 2413 (2007).
13. L. L. Sartinska, S. Barcikowski, N. Wardenga, B. M. Rud', and I. I. Timofeeva, *Appl. Surface Science*, **253**, Iss. 9: 4295 (2007).
14. L. L. Sartinska, A. A. Frolov, A. Yu. Koval', N. I. Danilenko, I. I. Timofeeva, and B. M. Rud', *Materials Chemistry and Physics*, **109**, No. 1: 20 (2008).
15. L. L. Sartinska, L. L. Fedorenko, A. A. Frolov, I. I. Timofeeva, and B. M. Rud', *Modern Problems of Physical Materials Science* (Kyiv: IPMS, N.A.S.U.: 2005) (in Russian).
16. A. A. Frolov, E. P. Andrievskaya, and L. L. Sartinska, *Int. Conf. 'Modern Materials Science: Achievements & Problems'* (26–30 Sept., 2005) (Kyiv: 2005) (in Russian).
17. A. A. Frolov, L. L. Sartinska, and A. Yu. Koval', *Int. Conf. 'Science & Develop-*

- ment of Biosphere Process of the Periscii: Experience and Challenge of the Period'* (29 Nov.–1 Dec. 2005) (in Russian).
18. T. S. Laszlo, *Image Furnace Techniques* (New York: Wiley-Interscience: 1965).
 19. X. Wang, C. Dang, H. Zhang, and M. Dudley, *Materials Research Society Symposium Proceedings* (2006), vol. **911**, p. 2.
 20. T. Ishii, T. Sato, Y. Sekikawa, and M. Iwata, *J. of Crystal Growth*, **52**: 285 (1981).
 21. J. Haidar and J. J. Lowke, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **29**: 2951 (1996).
 22. J. C. Bird, R. de Ruiter, L. Courbin, and H. A. Stone, *Nature*, **465**: 759 (2010) | doi:10.1038/nature09069.
 23. J.-H. Boo, S.-B. Lee, K.-S. Yu, Y. Kim, Y.-S. Kim, and J. T. Park, *J. of the Korean Physical Society*, **34**: S532 (1999).
 24. M. H. Rëummeli, O. Jost, M. Lëoffler, R. Schëonfelder, A. Grëuneis, E. Boro-wiak-Palen, T. Gemming, T. Pichler, M. Knupfer, M. Kalb'ac, L. Dunsch, H.-W. Hëubers, and B. Bëuchner, *Electronic Properties of Novel Materials: 'Molecular Nanostructures'—IWEPNM* (Kirchberg, Tirol, Austria: 2006).
 25. S. T. Lee, N. Wang, and C. S. Lee, *Materials Science and Engineering A*, **286**: 16 (2000).
 26. F. F. Xu, Y. Bando, and D. Golberg, *New J. Phys.*, **5**: 118 (2003).
 27. H. Zhang, J. Yu, Y. Chen, and J. Fitz Gerald, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, No. 2: 675 (2006).
 28. Ch. D. Han and J. Y. Park, *Journal of Applied Polymer Science*, **19**: 3291 (2003).
 29. Jefferson Lab News Release. Lasers Used to Make First Boron-Nitride Nano-tube Yarn, *Science Daily* (Dec. 3, 2009) http://www.jlab.org/news/releases/2009/nanotube_yarn.html.
 30. R. Arenal, O. Stephan, J.-L. Cochon, and A. Loiseau, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**: 16183–9 (2007).