Углеродные нанотрубки

Классификация нанотрубок

Получение углеродных нанотрубок

Структурные свойства

Возможные применения нанотрубок

Заключение

Использованная литература

Углеродные нанотрубки - протяжённые структуры, состоящие из свёрнутых гексагональных сеток с атомами углерода в узлах, открытые в 1991 году японским исследователем Иджимой. Первая нанотрубка была получена путём распыления графита в электрической дуге. Измерения, выполненные с помощью электронного микроскопа, показали, что диаметр таких нитей не превышает нескольких нанометров, а длина от одного до нескольких микрон.

Рис.1. Так выглядят нанотрубки под электронным микроскопом

Разрезав нанотрубку вдоль продольной оси, было обнаружено, что она состоит из одного или нескольких слоёв, каждый из которых представляет гексагональную сетку графита, основу которой составляют шестиугольники с расположенными в вершинах углов атомами углерода. Во всех случаях расстояние между слоями равно 0,34 нм, то есть такое же, как и между слоями в кристаллическом графите. Верхние концы трубочек закрыты полусферическими крышечками, каждый слой которых составлен из шести- и пятиугольников, напоминающих структуру половинки молекулы фуллерена.

Идеальная нанотрубка – это цилиндр, полученный при свёртывании плоской гексагональной сетки графита без швов. Взаимная ориентация гексагональной сетки графита и продольной оси нанотрубки определяет очень важную структурную характеристику нанотрубки – хиральность. Хиральность - это стереохимическое свойство, означающее несовместимость объекта со своим зеркальным отображением. Хиральность характеризуется 2 целыми числами (m, n), которые указывают местонахождение того шестиугольника сетки, который в результате свёртывания должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат. Хиральность нанотрубки может быть также однозначно определена углом α, образованным направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону. Имеется очень много вариантов свёртывания нанотрубок, но среди них выделяются те, в результате реализации которых не происходит искажения структуры гексагональной сетки. Этим направлениям отвечают углы α=0 и α=300, что соответствует хиральности (m, 0) и (2n, n). Индексы хиральности однослойной нанотрубки определяют её диаметр D:D= m2+n2-mn \* 3do/¦Р ,где do=0,142 нм – расстояние между атомами углерода в гексагональной сетке графита. Приведённое выше выражение позволяет по диаметру нанотрубки определить её хиральность.

Среди однослойных нанотрубок особый интерес представляют нанотрубки с хиральностью (10, 10). Проведённые расчёты показали, что нанотрубки с подобной структурой должны обладать металлическим типом проводимости, а также иметь повышенную стабильность и устойчивость по сравнению с трубками других хиральностей. Справедливость этих утверждений была экспериментально подтверждена в 1996 году, когда впервые был осуществлён синтез нанотрубок с D=1,36 нм, что соответствует хиральности (10, 10).

Классификация нанотрубок

Для получения нанотрубки (n, m), графитовую плоскость надо разрезать по направлениям пунктирных линий и свернуть вдоль направления вектора R. (рис2)

Рис.2 Графитовая плоскость

Как следует из определения, основная классификация нанотрубок проводится по способу сворачивания графитовой плоскости. Этот способ сворачивания определяется двумя числами n и m, задающими разложение направления сворачивания на вектора трансляции графитовой решётки. Это проиллюстрировано на рисунке справа.

По значению параметров (n, m) различают

прямые (ахиральные) нанотрубки

«кресло» или «зубчатые» (armchair) n=m

зигзагообразные (zigzag) m=0 или n=0

спиральные (хиральные) нанотрубки

Как нетрудно догадаться, при зеркальном отражении (n, m) нанотрубка переходит в (m, n) нанотрубку, поэтому, трубка общего вида зеркально несимметрична. Прямые же нанотрубки либо переходят в себя при зеркальном отражении (конфигурация «кресло»), либо переходят в себя с точностью до поворота.

Различают металлические и полупроводниковые нанотрубки. Металлические нанотрубки проводят электрический ток даже при абсолютном нуле температур, в то время как проводимость полупроводниковых трубок равна нулю при абсолютном нуле и возрастает при повышении температуры. Технически говоря у полупроводниковых трубок есть энергетическая щель на поверхности Ферми. Трубка оказывается металлической, если (n-m), делённое на 3, даёт целое число. В частности, металлическими являются все трубки типа «кресло». Более подробно см. раздел про электронные свойства нанотрубок.

Получение углеродных нанотрубок

В настоящее время наиболее распространенным является метод термического распыления графитовых электродов в плазме дугового разряда (см. схему на рис. 1). Процесс синтеза осуществляется в камере, заполненной гелием под давлением около 500 торр. При горении плазмы происходит интенсивное термическое испарение анода, при этом на торцевой поверхности катода образуется осадок, в котором формируются нанотрубки углерода. Наибольшее количество нанотрубок образуется тогда, когда ток плазмы минимален и его плотность составляет около 100 А/см2. В экспериментальных установках напряжение между электродами обычно составляет около 15-25 В, ток разряда несколько десятков ампер, расстояние между концами графитовых электродов 1-2 мм. В процессе синтеза около 90% массы анода осаждается на катоде.

Образующиеся многочисленные нанотрубки имеют длину порядка 40 мкм. Они нарастают на катоде перпендикулярно плоской поверхности его торца и собраны в цилиндрические пучки диаметром около 50 мкм. Пучки нанотрубок регулярно покрывают поверхность катода, образуя сотовую структуру. Ее можно обнаружить, рассматривая осадок на катоде невооруженным глазом. Пространство между пучками нанотрубок заполнено смесью неупорядоченных наночастиц и одиночных нанотрубок. Содержание нанотрубок в углеродном осадке (депозите) может приближаться к 60%.

Для разделения компонентов полученного осадка используется ультразвуковое диспергирование. Катодный депозит помещают в метанол и обрабатывают ультразвуком. В результате получается суспензия, которая (после добавления воды) подвергается разделению на центрифуге. Крупные частицы сажи прилипают к стенкам центрифуги, а нанотрубки остаются плавающими в суспензии. Затем нанотрубки промывают в азотной кислоте и просушивают в газообразном потоке кислорода и водорода в соотношении 1 : 4 при температуре 750?C в течение 5 мин. В результате такой обработки получается достаточно легкий и пористый материал, состоящий из многослойных нанотрубок со средним диаметром 20 нм и длиной около 10 мкм. Технология получения нанотрубок довольно сложна, поэтому в настоящее время нанотрубки - дорогой материал: один грамм стоит несколько сот долларов США.

Структурные свойства

Нанотрубки, как было сказано, являются на редкость прочным материалом, как на растяжение, так и на изгиб. Более того, под действием механических напряжений, превышающих критические, нанотрубки не "рвутся", а перестраиваются.

Основываясь на таком свойстве нанотрубок как высокая прочность, можно утверждать, что они являются наилучшим материалом для троса космического лифта на данный момент. Как показывают результаты экспериментов и численного моделирования, модуль Юнга однослойной нанотрубки достигает величин порядка 1-5 ТПа, что на порядок больше, чем у стали.

Приведённый ниже график показывает сравнение однослойной нанотрубки (Single Wall NanoTube) и высокопрочной стали.

Рис.3 Механические свойства нанотрубок

1 - Трос космического лифта по подсчётам должен выдерживать механическое напряжение 62,5 ГПа

2 - Диаграмма растяжения (зависимость механического напряжения σ от относительного удлинения ε)

Чтобы продемонстрировать существенное различие между самыми прочными на текущий момент материалами и углеродными нанотрубками, проведём следующий мысленный эксперимент. Представим, что, как это предполагалось ранее, тросом для космического лифта будет служить некая клиновидная однородная структура, состоящая из самых прочных на сегодняшний день материалов, то диаметр троса у GEO (geostationary Earth orbit) будет около 2 км и сузится до 1 мм у поверхности Земли. В этом случае общая масса составит 60\*1010 тонн. Если бы в качестве материала использовались углеродные нанотрубки, то диаметр троса у GEO составил 0,26 мм и 0,15 мм у поверхности Земли, в связи с чем общая масса была 9,2 тонн. Как видно из вышеуказанных фактов, углеродное нановолокно – это как раз тот материал, который необходим при постройке троса, реальный диаметр которого составит около 0,75 м, чтобы выдержать также электромагнитную систему, использующуюся для движения кабины космического лифта.

Вследствие малых размеров углеродных нанотрубок только в 1996 году удалось непосредственно измерить их удельное электрическое сопротивление четырёхконтактным способом.

На полированную поверхность оксида кремния в вакууме наносили золотые полоски. В промежуток между ними напыляли нанотрубки длиной 2-3 мкм. Затем на одну из выбранных для измерения нанотрубок наносили 4 вольфрамовых проводника толщиной 80 нм. Каждый из вольфрамовых проводников имел контакт с одной из золотых полосок. Расстояние между контактами на нанотрубке составляло от 0,3 до 1 мкм. Результаты прямого измерения показали, что удельное сопротивление нанотрубок может изменяться в значительных пределах – от 5,1\*10-6 до 0,8 Ом/см. Минимальное удельное сопротивление на порядок ниже, чем у графита. Большая часть нанотрубок обладает металлической проводимостью, а меньшая проявляет свойства полупроводника с шириной запрещённой зоны от 0,1 до 0,3 эВ.

Французскими и российскими исследователями (из ИПТМ РАН, Черноголовка) было открыто ещё одно свойство нанотрубок, как сверхпроводимость. Они проводили измерения вольт-амперных характеристик отдельной однослойной нанотрубки диаметром ~1нм, свернутого в жгут большого числа однослойных нанотрубок, а также индивидуальных многослойных нанотрубок. Сверхпроводящий ток при температуре, близкой к 4К, наблюдался между двумя сверхпроводящими металлическими контактами. Особенности переноса заряда в нанотрубке существенно отличаются от тех, которые присущи обычным, трехмерным проводникам и, по-видимому, объясняются одномерным характером переноса.

Возможные применения нанотрубок

Механические применения: сверхпрочные нити, композитные материалы, нановесы

Применения в микроэлектронике: транзисторы, нанопровода, прозрачные проводящие поверхности, топливные элементы

Для создания соединений между биологическими нейронами и электронными устройствами в новейших нейрокомпьютерных разработках

Капиллярные применения: капсулы для активных молекул, хранение металлов и газов, нанопипетки

Оптические применения: дисплеи, светодиоды

Медицина (в стадии активной разработки)

Одностенные нанотрубки (индивидуальные, в небольших сборках или в сетях) являются миниатюрными датчиками для обнаружения молекул в газовой среде или в растворах с ультравысокой чувствительностью — при адсорбции на поверхности нанотрубки молекул её электросопротивление, а также характеристики нанотранзистора могут изменяться. Такие нанодатчики могут использоваться для мониторинга окружающей среды, в военных, медицинских и биотехнологических применениях.

Кабель для космического лифта

Листы из углеродных нанотрубок можно использовать в качестве плоских прозрачных громкоговорителей, к такому выводу пришли китайские учёные[11]

Заключение

Открытие углеродных нанотрубок относится к наиболее значительным достижениям современной науки. Эта форма углерода по своей структуре занимает промежуточное положение между графитом и фуллереном. Однако многие свойства углеродных нанотрубок не имеют ничего общего ни с графитом, ни с фуллереном. Это позволяет рассматривать и исследовать нанотрубки как самостоятельный материал, обладающий уникальными физико-химическими характеристиками.

Исследования углеродных нанотрубок представляют значительный фундаментальный и прикладной интерес. Фундаментальный интерес к этому объекту обусловлен, в первую очередь, его необычной структурой и широким диапазоном изменения физико-химических свойств в зависимости от хиральности.

К проблеме исследования фундаментальных свойств углеродных нанотрубок вплотную примыкает проблема прикладного использования. Решение этой проблемы, в свою очередь, от создания способов дешевого получения углеродных нанотрубок в больших количествах. Эта проблема пока исключает возможность крупномасштабного применения этого материала. Тем не менее такие свойства нанотрубок, как сверхминиатюрные размеры, хорошая электропроводность, высокие эмиссионные характеристики, высокая химическая стабильность при существующей пористости и способность присоединять к себе различные химические радикалы, позволяют надеяться на эффективное применение нанотрубок в таких областях, как измерительная техника, электроника и наноэлектроника, химическая технология и др. В случае успешного решения этих задач мы станем свидетелями еще одного примере эффективного влияния фундаментальных исследований на научно технический прогресс.

Использованная литература

Электросопротивление единичных углеродных трубок // Природа. 1997. № 1. С.107—108

Транзистор на основе углеродной нанотрубки // Природа. 1999. № 2. С.104—105

Углеродные нанотрубки. Материалы для компьютеров XXI века.П.Н.Дьячков// Природа. 2000. №11

D.V. Smitherman, Jr. Marshall Space Flight Center, Huntsville, Alabama, 2000

Углеродные нанотрубки и нейроны

Опубликовано Tiniel в 18 марта, 2009 - 11:21

Нейроинженерия – новая, быстро развивающаяся междисциплинарная наука, изучающая фундаментальные механизмы передачи сигналов и возможности управления реакциями центральной и периферической нервной системы. Она использует методы и достижения клинической и экспериментальной неврологии, нейрофизиологии, биофизики, кибернетики, компьютерной инженерии, материаловедения и, конечно же, нанотехнологий

Одна из основных задач – создание гибридных систем из живых и неживых элементов для внедрения имплантов, управляемых нервной системой с целью устранения ее нарушений. Для ее решения необходимо создать биосовместимый стабильный интерфейс нервной клетки и соответствующего неживого элемента. Результаты исследований, полученные в различных научных лабораториях, показывают, что углеродные нанотрубки (УНТ) могут быть использованы в нейроинженерии и для фундаментальных исследований поведения нервных клеток, и для практического применения – для изучения роста и организации нейронной сети, улучшения эффективности передачи сигналов в нервной системе, создания биосовместимого интерфейса, наноэлектродов [1–3].

Структурно-функциональной единицей нервной системы является нервная клетка – нейрон. По оценкам, в нервной системе человека более 100 млрд. нейронов, которые связаны между собой в цепи. Типичный нейрон состоит из сомы, или тела клетки, содержащего ядро, и отростков, одного обычно неветвящегося – аксона, и нескольких ветвящихся – дендритов (рис.1). Аксоны и дендриты покрыты клеточной мембраной и еще одной или двумя оболочками. Тела нейронов образуют скопления (нервные центры и узлы), а аксоны и дендриты, объединяясь в общей оболочке, формируют нервы. По аксону импульсы идут от тела клетки к так называемым эффекторам (мышцам, железам) (рис.1а) или другим нейронам (рис.1б), а по дендритам – в тело клетки (от рецепторов или других нейронов). Соединение между аксоном одного нейрона и дендритом следующего – синапс. Передача импульса обусловлена электрическими и химическими возмущениями.

Широко распространена мембранная теория: концентрации ионов (главным образом натрия и калия) вне нейрона и внутри него не одинаковы, поэтому нервная клетка в состоянии покоя заряжена изнутри отрицательно, а снаружи положительно, и на мембране клетки имеется разность потенциалов – так называемый «потенциал покоя». При раздражении нейрона некоторые из Na+ – каналов открываются в точке стимуляции, ионы натрия входят внутрь клетки, снижая отрицательный заряд внутренней поверхности мембраны в области канала, – возникает «потенциал действия», то есть нервный импульс, который можно зарегистрировать.

Несмотря на большой интерес нейрофизиологов, биологов и других исследователей к углеродным нанотрубкам, детали взаимодействия нейрон – УНТ пока мало известны. Значительный прогресс в этой области достигнут в работах коллектива авторов из Италии и Швейцарии [1,2]. Ученые в течение 8–12 дней культивировали нервные клетки гиппокампа (гиппокамп – часть головного мозга) крыс на подложках из одностенных нанотрубок. Для получения подложек раствор нанотрубок осаждали на стекло, где после термообработки образовывалась механически прочная пленка толщиной 50–70 нм. Данные электронной микроскопии показали, что по всей подложке разрослись нейроны, имеющие размеры и морфологию, типичные для здоровых клеток. И не просто разрослись, а тесно соединились с нанотрубками (рис.2 A-D)! Детальный анализ с помощью микроскопии более высокого разрешения выявил наличие плотного контакта мембраны нейрона с нанотрубкой (рис.2 E-F), что очень важно для создания интерфейса нейронная ткань / внешнее устройство. Рост нейронов и образование функциональной сети на ОСНТ указывает на полную биосовместимость.

Микрофотографии нейронов на ОСНТ. (А) Подложка из ОСНТ. (В-D) Рост нейронов в течение 10 дней на образце А. (E,F) – детали областей, выделенных на рис.D. Масштабная шкала (показана на Е): А – 1 мкм, В – 200 мкм, С – 25 мкм, D – 10 мкм, E – 2 мкм, F – 450 нм

Основной результат работы – в нейронах возникали отклики на внешнюю электростимуляцию, осуществляемую через нанотрубки с помощью подсоединенного к подложке Ag-электрода. Таким образом, нанотрубки не только хорошая поверхность для выращивания нейронной сети. Они могут способствовать повышению эффективности работы мозга благодаря передаче электрического сигнала по нанотрубке.

В последующих экспериментах ученые использовали как одностенные, так и многостенные нанотрубки [1]. Влияние УНТ на функции нейронов исследовали сравнивая данные для гиппокампальных клеток крыс, культивированных 8–12 дней на УНТ-пленках и контрольных подложек. Материалами контрольных подложек служили оксид индия-олова ITO, имеющий высокую электропроводность, и пептиды – не электропроводные, но самособирающиеся в нановолокна, похожие на нанотрубки.

Были использованы стандартные электрофизиологические методы, которые позволили зарегистрировать заметное повышение синаптической активности для УНТ-образцов. Результаты подтвердили специфичность нанотрубок, так как ни высокая электропроводность первой контрольной подложки, ни нановолокнистая структура второй не помогли стимулировать нейроны. Далее авторы изучили, как нанотрубка может влиять на электрические свойства отдельного, изолированного от сети нейрона. На основании результатов измерений и математического моделирования они пришли к выводу, что нанотрубка может служить «цепью короткого замыкания» между телом нейрона и отростками, таким образом «приближая» к телу удаленные участки нейрона. Если это действительно так, то можно надеяться, что углеродные нанотрубки помогут не только устранить некоторые заболевания и нарушения нервной системы, но и смогут заметно повысить эффективность работы мозга.

Средняя и максимальная длина отростков нейронов на контрольной подложке и подложках из ОСНТ разной толщины. Числа в скобках указывают на количество изученных нейронов [3]

Исследования американских ученых показали, что годятся не всякие подложки из проводящих УНТ [3]! Оказывается, существует достаточно узкий диапазон электропроводности, оптимальный для эффективного развития нейронов. Авторы работы синтезировали ОСНТ, добавили полиэтиленгликоль (ПЭГ), способствующий их растворению и, соответственно, улучшающий биосовместимость, в УЗ-ванне получили однородную дисперсию и распылением нанесли на горячее покровное стекло однородную пленку. Изменяя толщину пленки, можно было контролируемым образом менять электропроводность. Материалы подложек толщиной 10, 30 и 60 нм имели удельную электропроводность 0,3; 28 и 42 См/см, соответственно. Для контроля использовали покровные стекла, покрытые неэлектропроводным полиэтиленимином (ПЭИ), который применяется в нейробиологии для активизации адгезии и роста клеток. Культуры гиппокампальных нейронов крыс выращивали на подложках в течение 3 дней. Нейроны имели флуоресцентную метку, и их рост можно было наблюдать с помощью флуоресцентной и интерференционно-контрастной микроскопии. Цель исследований – понять, какую роль играет «пассивная» проводимость. Выяснилось, что разрастание нейронов на 30– и 60-нм ОСНТ-ПЭГ пленках не отличалось от контроля. А вот для подложки толщиной 10 нм общее разрастание отростков, длина всех ветвей заметно увеличились для каждого нейрона (рис.3). Эти наблюдения могут объяснить различия в результатах, полученных в ряде экспериментов с электропроводными подложками.

Авторы [3] пока не могут однозначно объяснить, почему наилучший рост нейронов наблюдается на пленке с определенной (низкой) проводимостью. Похожие результаты для другого типа клеток, культивированных на подложках из полипиррола с разной проводимостью, были ранее объяснены модификацией ионного транспорта через клеточную мембрану. Возможны и другие механизмы. Тем не менее, сделан важный вывод о влиянии электропроводности подложки на развитие нейронов.

О. Алексеева

G.Cellot et al., Nature Nanotech. 4, 126 (2009)

A.Mazzatenta et al., J. Neurosci. 27, 6931 (2007)

E.B. Malarkey Nano Lett. 9, 264 (2009)

Углеродные нанотрубки

Схематическое изображение нанотрубки

Углеродные нанотрубки — протяженные цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких микрон состоят из одной или нескольких свернутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей (графенов) и заканчиваются обычно полусферической головкой.

(См. также фуллерены (более общая категория) и букиболы (молекулы — шары)) Содержание [показать]

править

Основные свойства

[править]

Классификация нанотрубок

Рис.1,Углеродная нанотрубка

Рис.2,Для получения нанотрубки (n, m), графитовую плоскость (см.Рис.1) надо разрезать по направлениям пунктирных линий (на Рис.1 — вектор вертикальный) и свернуть вдоль направления вектора R.

Как следует из определения, основная классификация нанотрубок проводится по способу сворачивания графитовой плоскости. Этот способ сворачивания определяется двумя числами n и m, задающими разложение направления сворачивания на вектора трансляции графитовой решётки. Это проилюстрировано на рисунке.

Для получения нанотрубки (n, m), графитовую плоскость (см.Рис.1,2) надо разрезать по направлениям пунктирных линий (на Рис.1 — вектор вертикальный) и свернуть вдоль направления вектора R.

По значению параметров (n, m) различают

прямые (ахиральные) нанотрубки

«кресло» или «зубчатые» (armchair) n=m

зигзагообразные (zigzag) m=0 или n=0

спиральные (хиральные) нанотрубки

Как нетрудно догадаться, при зеркальном отражении (n, m) нанотрубка переходит в (m, n) нанотрубку, поэтому, трубка общего вида зеркально несимметрична. Прямые же нанотрубки либо переходят в себя при зеркальном отражении (конфигурация «кресло»), либо переходят в себя с точностью до поворота.

Различают металлические и полупроводниковые нанотрубки. Металлические нанотрубки проводят электрический ток даже при абсолютном нуле температур, в то время как проводимость полупроводниковых трубок равна нулю при абсолютном нуле и возрастает при повышении температуры. Технически говоря у полупроводниковых трубок есть энергетическая щель на поверхности Ферми. Трубка оказывается металлической, если n-m делится на 3. В частности, металлическими являются все трубки типа «кресло». Более подробно см. раздел про электронные свойства нанотрубок.

[править]

Однослойные и многослойные нанотрубки

Сказанное относится к простейшим однослойным нанотрубкам. В реальных условиях трубки нередко получаются многослойными, то есть представляют собой несколько однослойных нанотрубок, вложеных одна в другую (так называемые "матрешки" (russian dolls)).

править

История открытия

Как известно, фуллерен (C60) был открыт группой Смоли, Крото и Кёрла в 1985 г.[1], за что в 1996 г. эти исследователи были удостоены Нобелевской премии по химии. Что касается углеродных нанотрубок, то здесь нельзя назвать точную дату их открытия. Хотя общеизвестным является факт наблюдения структуры многослойных нанотрубок Ииджимой в 1991 г. [2], существуют более ранние свидетельства открытия углеродных нанотрубок. Так, например в 1974—1975 гг. Эндо и др. [3] опубликовали ряд работ с описанием тонких трубок с диаметром менее 100 A, приготовленных методом конденсации из паров, однако более детального исследования структуры не было проведено. В 1992 в Nature [4] была опубликована статья, в которой утверждалось, что нанотрубки наблюдали в 1953 г. Годом ранее, в 1952, в статье советских ученых Радушкевича и Лушкиновича [5] сообщалось об электронно-микроскопическом наблюдении волокон с диаметром порядка 100 нм, полученных при термическом разложении окиси углерода на железном катализаторе. Эти исследования также не были продолжены.

Существует множество теоретических работ по предсказанию данной аллотропной формы углерода. В работе [6] химик Джонс (Дедалус) размышлял о свернутых трубах графита. В работе Л. А. Чернозатонского и др. [7], вышедшую в тот же год, что и работа Ииджимы, были получены и описаны углеродные нанотрубы, а М. Ю. Корнилов не только предсказал существования однослойных углеродных нанотруб в 1986 г., но и высказал предположение об их большой упругости[8].

↑ H.W. Kroto, J.R.Heath, S.C. O’Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, C60: Buckminsterfullerene, Nature 318 162 (1985)

↑ S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, Nature 354 56 (1991)

↑ A. Oberlin, M. Endo, and T. Koyama. High resolution electron microscope observations of graphitized carbon fibers Carbon, 14, 133 (1976)

↑ J.A.E. Gibson. Early nanotubes? Nature, 359, 369 (1992)

↑ Л. В. Радушкевич и В. М. Лушкинович. О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте. ЖФХ, 26, 88 (1952)

↑ D.E.H. Jones (Daedalus). New Scientist 110 80 (1986)

↑ З. Я. Косаковская, Л. А. Чернозатонский, Е. А. Фёдоров. Нановолоконная углеродная структура. Письма в ЖЭТФ 56 26 (1992)

↑ М. Ю. Корнилов. Нужен трубчатый углерод. Химия и жизнь 8 (1985)

править

Структурные свойства

упругие свойства; 5-7-дефекты при превышении критической нагрузки

открытые и закрытые нанотрубки

править

Электронные свойства нанотрубок

[править]

Электронные свойства графитовой плоскости

Обратная решётка, первая зона Бриллюэна

Все точки K первой зоны Бриллюэна отстоят друг от друга на вектор трансляции обратной решётки, поэтому все они на самом деле эквивалентны. Аналогично, эквивалентны все точки K'.

Спектр в приближении сильной связи (См. более подробно Графен)

Спектр углеродной плоскости в первой зоне Бриллюэна. Показана только часть E(k)>0, часть E(k)<0 получается отражением в плоскости kx, ky.

Дираковские точки в периодически продолженном за пределы первой зоны Бриллюэна спектре графитовой плоскости

Дираковские точки

Графит — полуметалл, что видно невооруженным глазом по характеру отражения света. Можно убедиться, что электроны p-орбиталей полностью заполняют первую зону Бриллюэна. Таким образом, оказывается, что уровень Ферми графитовой плоскости проходит точно по дираковским точкам, т.о. вся поверхность Ферми (точнее, линия в двумерном случае) вырождается в две неэквивалентные точки.

Если энергия электронов мало отличается от энергии Ферми, то можно заменить истинный спектр электронов вблизи дираковской точки на простой конический, такой же как спектр безмассовой частицы подчиняющейся уравнению Дирака в 2+1 измерениях.

SU(4) симметрия

[править]

Преобразование спектра при сворачивании плоскости в трубку

Условия квантования Борна-Кармана

Эффективное уравнение Дирака

Металлические и полупроводниковые трубки

Поведение спектра при приложении продольного магнитного поля

[править]

Учёт взаимодействия электронов

Бозонизация

Латтинжеровская жидкость

Разделение спина и заряда

Экспериментальный статус

[править]

Сверхпроводимость в нанотрубках

Экспериментальный статус

Теория

править

Экситоны и биэкситоны в нанотрубках

править

Оптические свойства нанотрубок

Полупроводниковые модификации углеродных нанотрубок (сумма индексов хиральности не кратна трем) являются прямозонными полупроводниками. Это означает, что в них может происходить непосредственная рекомбинация (физика полупроводников) электрон-дырочных пар, приводящая к испусканию фотона. Прямозонность автоматически включает нанотрубки в число материалов оптоэлектроники.

править

Свойства интеркалированных нанотрубок

править

Возможные применения нанотрубок

Механические применения: сверхпрочные нити, композитные материалы, нановесы

Применения в микроэлектронике: транзисторы, нанопровода, топливные элементы

Капиллярные применения: капсулы для активных молекул, хранение металлов и газов, нанопипетки

Оптические применения: дисплеи, светодиоды

Медицина (в стадии активной разработки)

Одностенные нанотрубки (индивидуальные или в небольших сборках) являются миниатюрными датчиками для обнаружения молекул в газовой среде или в растворах с ультра высокой чувствительностью - при адсорбции на поверхности нанотрубки молекул ее электросопротивление может изменяться на 3 порядка в течение нескольких секунд. Такие нанодатчики могут использоваться для мониторинга окружающей среды, в военных, медицинских и биотехнологических применениях.

Кабель для космического лифта

Углеродные нанотрубки: их свойства и применение

Иванов И.П. (Научная лаборатория школьников)

Многие из перспективных направлений в материаловедении, нанотехнологии, наноэлектронике, прикладной химии связываются в последнее время с фуллеренами, нанотрубками и другими похожими структурами, которые можно назвать общим термином углеродные каркасные структуры. Что же это такое?

Углеродные каркасные структуры - это большие (а иногда и гигантские!) молекулы, состоящие исключительно из атомов углерода. Можно даже говорить, что углеродные каркасные структуры - это новая аллотропная форма углерода (в дополнение к давно известным: алмазу и графиту). Главная особенность этих молекул - это их каркасная форма: они выглядят как замкнутые, пустые внутри "оболочки". Самая знаменитая из углеродных каркасных структур - это фуллерен C60 (Рис.1а), абсолютно неожиданное открытие которого в 1985 году вызвало целый бум исследований в этой области (Нобелевская премия по химии за 1996 год была присуждена именно первооткрывателям фуллеренов Роберту Керлу, Гарольду Крото и Ричарду Смалли). В конце 80-х, начале 90-х годов, после того как была разработана методика получения фуллеренов в макроскопических количествах, было обнаружено множество других, как более легких, так и более тяжелых фуллеренов: начиная от C20 (минимально возможного из фуллеренов) и до C70, C82, C96, и выше (некоторые из них показаны на Рис.1).

Рис.1. Некоторые представители семейства фуллеренов: a) C60; b) C70; c) C80

Однако разнообразие углеродных каркасных структур на этом не заканчивается. В 1991 году, опять-таки совершенно неожиданно, были обнаружены длинные, цилиндрические углеродные образования, получившие названия нанотрубок (Рис.2). Визуально структуру таких нанотрубок можно представить себе так: берем графитовую плоскость, вырезаем из нее полоску и "склеиваем" ее в цилиндр (предостережение: такое сворачивание графитовой плоскости - это лишь способ представить себе структуру нанотрубки; реально нанотрубки растут совсем по-другому). Казалось бы, что проще - берешь графитовую плоскость и сворачиваешь в цилиндр! - однако до экспериментального открытия нанотрубок никто из теоретиков их не предсказывал! Так что ученым оставалось только изучать их - и удивляться!

Рис.2. Примеры нанотрубок

А удивительного было много. Во-первых, разнообразие форм: нанотрубки могли быть большие и маленькие, однослойные и многослойные, прямые (Рис.2а, б) и спиральные (Рис.2в). Во-вторых, несмотря на кажущуюся хрупкость и даже ажурность, нанотрубки оказались на редкость прочным материалом, как на растяжение, так и на изгиб. Более того, под действием механических напряжений, превышающих критические, нанотрубки также ведут себя экстравагантно: они не "рвутся" и не "ломаются", а просто-напросто перестраиваются! Далее, нанотрубки демонстрируют целый спектр самых неожиданных электрических, магнитных, оптических свойств. Например, в зависимости от конкретной схемы сворачивания графитовой плоскости, нанотрубки могут быть и проводниками, и полупроводниками! Может ли какой-либо иной материал с таким простым химическим составом похвастаться хотя бы частью тех свойств, которыми обладают нанотрубки?!

Наконец, поражает разнообразие применений, которые уже придуманы для нанотрубок. Первое, что напрашивается само собой, это применение нанотрубок в качестве очень прочных микроскопических стержней и нитей. Как показывают результаты экспериментов и численного моделирования, модуль Юнга однослойной нанотрубки достигает величин порядка 1-5 ТПа, что на порядок больше, чем у стали! Правда, в настоящее время максимальная длина нанотрубок составляет десятки и сотни микронов - что, конечно, очень велико по атомным масштабам, но слишком мало для повседневного использования. Однако длина нанотрубок, получаемых в лаборатории, постепенно увеличивается - сейчас ученые уже вплотную подошли к миллиметровому рубежу: см. работу [Z. Pan et al, 1998], где описан синтез многослойной нанотрубки длиной в 2 мм. Поэтому есть все основания надеяться, что в скором будущем ученые научатся выращивать нанотрубки длиной в сантиметры и даже метры! Безусловно, это сильно повлияет на будущие технологии: ведь "трос" толщиной с человеческий волос, способный удерживать груз в сотни килограмм, найдет себе бесчисленное множество применений.

Нанотрубки могут выступать не только в роли исследуемого материала, но и как инструмент исследования. На основе нанотрубки можно, к примеру, создать микроскопические весы. Берем нанотрубку, определяем (спектроскопическими методами) частоту ее собственных колебаний, затем прикрепляем к ней исследуемый образец и определяем частоту колебаний нагруженной нанотрубки. Эта частота будет меньше частоты колебаний свободной нанотрубки: ведь масса системы увеличилась, а жесткость осталась прежней (вспомните формулу для частоты колебаний груза на пружинке). Например, в работе [2] было обнаружено, что груз уменьшает частоту колебаний с 3.28 МГц до 968 кГц, откуда была получена масса груза 228 фг (фемтограмм, т.е. 10-15 грамм!)

Другой пример, когда нанотрубка является частью физического прибора - это "насаживание" ее на острие сканирующего туннельного или атомного силового микроскопа. Обычно такое острие представляет собой остро заточенную вольфрамовую иглу, но по атомным меркам такая заточка все равно достаточно грубая. Нанотрубка же представляет собой идеальную иглу диаметром порядка нескольких атомов. Прикладывая определенное напряжение, можно подхватывать атомы и целые молекулы, находящиеся на подложке непосредственно под иглой, и переносить их с места на место.

Необычные электрические свойства нанотрубок сделают их одним из основных материалов наноэлектроники. Уже сейчас созданы опытные образцы полевых транзисторов на основе одной нанотрубки: прикладывая запирающее напряжение в несколько вольт, ученые научились изменять проводимость однослойных нанотрубок на 5 порядков!

Еще одно применение в наноэлектронике - создание полупроводниковых гетероструктур, т.е. структур типа металл/полупроводник или стык двух разных полупроводников. Теперь для изготовления такой гетероструктуры не надо будет выращивать отдельно два материала и затем "сваривать" их друг с другом. Все, что требуется, это в процессе роста нанотрубки создать в ней структурный дефект (а именно, заменить один из углеродных шестиугольников пятиугольником). Тогда одна часть нанотрубки будет металлической, а другая - полупроводником!

Разработано уже и несколько применений нанотрубок в компьютерной индустрии. Например, созданы и опробованы прототипы тонких плоских дисплеев, работающих на матрице из нанотрубок. Под действием напряжения, прикладываемого к одному из концов нанотрубки, с другого конца начинают испускаться электроны, которые попадают на фосфоресцирующий экран и вызывают свечение пикселя. Получающееся при этом зерно изображения будет фантастически малым: порядка микрона!

С помощью того же атомного микроскопа можно производить запись и считывание информации с матрицы, состоящей из атомов титана, лежащих на -Al2O3 подложке. Эта идея уже также реализована экспериментально: достигнутая плотность записи информации составляла 250 Гбит/см2. Однако в обоих этих примерах до массового применения пока далеко - слишком уж дорого обходятся такие наукоемкие новшества. Поэтому одна из самых главных задач здесь - разработать дешевую методику реализации этих идей.

Пустоты внутри нанотрубок (и углеродных каркасных структур вообще) также привлекали внимание ученых. В самом деле, а что будет, если внутрь фуллерена поместить атом какого-нибудь вещества? Эксперименты показали, что интеркаляция (т.е. внедрение) атомов различных металлов меняет электрические свойства фуллеренов и может даже превратить изолятор в сверхпроводник! А можно ли таким же образом изменить свойства нанотрубок? Оказывается, да. В работе [K.Hirahara et al, 2000] ученые смогли поместить внутрь нанотрубки целую цепочку из фуллеренов с уже внедренными в них атомами гадолиния! На Рис.3 схематично показана структура такой нанотрубки и приведен снимок, полученный исследователями с помощью электронной микроскопии. Электрические свойства такой необычной структуры сильно отличались как от свойств простой, полой нанотрубки, так и от свойств нанотрубки с пустыми фуллеренами внутри. Как, оказывается, много значит валентный электрон, отдаваемый атомом металла во всеобщее распоряжение! Кстати, интересно отметить, что для таких соединений разработаны специальные химические обозначения. Описанная выше структура записывается как Gd@C60@SWNT, что означает "Gd внутри C60 внутри однослойной нанотрубки (Single Wall NanoTube)".

Рис.3. Gd@C60@SWNT, т.е. "Gd внутри C60 внутри однослойной нанотрубки (Single Wall NanoTube)"

В нанотрубки можно не только "загонять" атомы и молекулы поодиночке, но и буквально "вливать" вещество. Как показали эксперименты, открытая нанотрубка обладает капиллярными свойствами, то есть она как бы втягивает в себя вещество. Таким образом, нанотрубки можно использовать как микроскопические контейнеры для перевозки химически или биологически активных веществ: белков, ядовитых газов, компонентов топлива и даже расплавленных металлов. Попав внутрь нанотрубки, атомы или молекулы уже не могут выйти наружу: концы нанотрубок надежно "запаяны", а углеродное ароматическое кольцо слишком узкое для большинства атомов. В таком виде активные атомы или молекулы можно безопасно транспортировать. Попав в место назначения, нанотрубки раскрываются с одного конца (а операции "запаивания" и "распаивания" концов нанотрубок уже вполне под силу современной технологии) и выпускают свое содержимое в строго определенных дозах. Это - не фантастика, эксперименты такого рода уже сейчас проводятся во многих лабораториях мира. И не исключено, что через 10-20 лет на базе этой технологии будет проводиться лечение заболеваний: скажем, больному вводят в кровь заранее приготовленные нанотрубки с очень активными ферментами, эти нанотрубки собираются в определенном месте организма некими микроскопическими механизмами и "вскрываются" в определенный момент времени. Современная технология уже практически готова к реализации такой схемы.

Углеродные нанотрубки: свойства и применение

Ключевые слова: углеродные нанотрубки

Автор(ы): Иванов И.П. (Научная лаборатория школьников), Лапин Дмитрий Владимирович

Опубликовал(а): Лапин Дмитрий Владимирович

20 апреля 2008

Материал: Иванов И.П. (Научная лаборатория школьников)

Многие из перспективных направлений в материаловедении, нанотехнологии, наноэлектронике, прикладной химии связываются в последнее время с фуллеренами, нанотрубками и другими похожими структурами, которые можно назвать общим термином углеродные каркасные структуры. Что же это такое?

Углеродные каркасные структуры - это большие (а иногда и гигантские!) молекулы, состоящие исключительно из атомов углерода. Можно даже говорить, что углеродные каркасные структуры - это новая аллотропная формауглерода (в дополнение к давно известным: алмазу и графиту). Главная особенность этих молекул - это их каркасная форма: они выглядят как замкнутые, пустые внутри "оболочки". Самая знаменитая из углеродных каркасных структур - это фуллерен C60, абсолютно неожиданное открытие которого в 1985 году вызвало целый бум исследований в этой области (Нобелевская премия по химии за 1996 год была присуждена именно первооткрывателям фуллеренов Роберту Керлу, Гарольду Крото и Ричарду Смалли). В конце 80-х, начале 90-х годов, после того как была разработана методика получения фуллеренов в макроскопических количествах, было обнаружено множество других, как более легких, так и более тяжелых фуллеренов: начиная от C20 (минимально возможного из фуллеренов) и до C70, C82, C96, и выше.

Однако разнообразие углеродных каркасных структур на этом не заканчивается. В 1991 году, опять-таки совершенно неожиданно, были обнаружены длинные, цилиндрические углеродные образования, получившие названия нанотрубок. Визуально структуру таких нанотрубок можно представить себе так: берем графитовую плоскость, вырезаем из нее полоску и "склеиваем" ее в цилиндр (предостережение: такое сворачивание графитовой плоскости - это лишь способ представить себе структуру нанотрубки; реально нанотрубки растут совсем по-другому). Казалось бы, что проще - берешь графитовую плоскость и сворачиваешь в цилиндр! - однако до экспериментального открытия нанотрубок никто из теоретиков их не предсказывал! Так что ученым оставалось только изучать их - и удивляться!

А удивительного было много. Во-первых, разнообразие форм: нанотрубки могли быть большие и маленькие, однослойные и многослойные, прямые и спиральные. Во-вторых, несмотря на кажущуюся хрупкость и даже ажурность, нанотрубки оказались на редкость прочным материалом, как на растяжение, так и на изгиб. Более того, под действием механических напряжений, превышающих критические, нанотрубки также ведут себя экстравагантно: они не "рвутся" и не "ломаются", а просто-напросто перестраиваются! Далее, нанотрубки демонстрируют целый спектр самых неожиданных электрических, магнитных, оптических свойств. Например, в зависимости от конкретной схемы сворачивания графитовой плоскости, нанотрубки могут быть и проводниками, и полупроводниками! Может ли какой-либо иной материал с таким простым химическим составом похвастаться хотя бы частью тех свойств, которыми обладают нанотрубки?!

Наконец, поражает разнообразие применений, которые уже придуманы для нанотрубок. Первое, что напрашивается само собой, это применение нанотрубок в качестве очень прочных микроскопических стержней и нитей. Как показывают результаты экспериментов и численного моделирования, модуль Юнга однослойной нанотрубки достигает величин порядка 1-5 ТПа, что на порядок больше, чем у стали! Правда, в настоящее время максимальная длина нанотрубок составляет десятки и сотни микронов - что, конечно, очень велико по атомным масштабам, но слишком мало для повседневного использования. Однако длина нанотрубок, получаемых в лаборатории, постепенно увеличивается - сейчас ученые уже вплотную подошли к миллиметровому рубежу: см. работу [Z. Pan et al, 1998], где описан синтез многослойной нанотрубки длиной в 2 мм. Поэтому есть все основания надеяться, что в скором будущем ученые научатся выращивать нанотрубки длиной в сантиметры и даже метры! Безусловно, это сильно повлияет на будущие технологии: ведь "трос" толщиной с человеческий волос, способный удерживать груз в сотни килограмм, найдет себе бесчисленное множество применений.

Другой пример, когда нанотрубка является частью физического прибора - это "насаживание" ее на острие сканирующего туннельного или атомного силового микроскопа. Обычно такое острие представляет собой остро заточенную вольфрамовую иглу, но по атомным меркам такая заточка все равно достаточно грубая. Нанотрубка же представляет собой идеальную иглу диаметром порядка нескольких атомов. Прикладывая определенное напряжение, можно подхватывать атомы и целые молекулы, находящиеся на подложке непосредственно под иглой, и переносить их с места на место.

Необычные электрические свойства нанотрубок сделают их одним из основных материалов наноэлектроники. Уже сейчас созданы опытные образцы полевых транзисторов на основе одной нанотрубки: прикладывая запирающее напряжение в несколько вольт, ученые научились изменять проводимость однослойных нанотрубок на 5 порядков!

Еще одно применение в наноэлектронике - создание полупроводниковых гетероструктур, т.е. структур типа металл/полупроводник или стык двух разных полупроводников. Теперь для изготовления такой гетероструктуры не надо будет выращивать отдельно два материала и затем "сваривать" их друг с другом. Все, что требуется, это в процессе роста нанотрубки создать в ней структурный дефект (а именно, заменить один из углеродных шестиугольников пятиугольником). Тогда одна часть нанотрубки будет металлической, а другая - полупроводником!

Разработано уже и несколько применений нанотрубок в компьютерной индустрии. Например, созданы и опробованы прототипы тонких плоских дисплеев, работающих на матрице из нанотрубок. Под действием напряжения, прикладываемого к одному из концов нанотрубки, с другого конца начинают испускаться электроны, которые попадают на фосфоресцирующий экран и вызывают свечение пикселя. Получающееся при этом зерно изображения будет фантастически малым: порядка микрона!

С помощью того же атомного микроскопа можно производить запись и считывание информации с матрицы, состоящей из атомов титана, лежащих на -Al2O3 подложке. Эта идея уже также реализована экспериментально: достигнутая плотность записи информации составляла 250 Гбит/см2. Однако в обоих этих примерах до массового применения пока далеко - слишком уж дорого обходятся такие наукоемкие новшества. Поэтому одна из самых главных задач здесь - разработать дешевую методику реализации этих идей.

Пустоты внутри нанотрубок (и углеродных каркасных структур вообще) также привлекали внимание ученых. В самом деле, а что будет, если внутрь фуллерена поместить атом какого-нибудь вещества? Эксперименты показали, что интеркаляция (т.е. внедрение) атомов различных металлов меняет электрические свойства фуллеренов и может даже превратить изолятор в сверхпроводник! А можно ли таким же образом изменить свойства нанотрубок? Оказывается, да. В работе [K.Hirahara et al, 2000] ученые смогли поместить внутрь нанотрубки целую цепочку из фуллеренов с уже внедренными в них атомами гадолиния! Электрические свойства такой необычной структуры сильно отличались как от свойств простой, полой нанотрубки, так и от свойств нанотрубки с пустыми фуллеренами внутри. Как, оказывается, много значит валентный электрон, отдаваемый атомом металла во всеобщее распоряжение! Кстати, интересно отметить, что для таких соединений разработаны специальные химические обозначения. Описанная выше структура записывается как Gd@C60@SWNT, что означает "Gd внутри C60 внутри однослойной нанотрубки (Single Wall NanoTube)".

В нанотрубки можно не только "загонять" атомы и молекулы поодиночке, но и буквально "вливать" вещество. Как показали эксперименты, открытая нанотрубка обладает капиллярными свойствами, то есть она как бы втягивает в себя вещество. Таким образом, нанотрубки можно использовать как микроскопические контейнеры для перевозки химически или биологически активных веществ: белков, ядовитых газов, компонентов топлива и даже расплавленных металлов. Попав внутрь нанотрубки, атомы или молекулы уже не могут выйти наружу: концы нанотрубок надежно "запаяны", а углеродное ароматическое кольцо слишком узкое для большинства атомов. В таком виде активные атомы или молекулы можно безопасно транспортировать. Попав в место назначения, нанотрубки раскрываются с одного конца (а операции "запаивания" и "распаивания" концов нанотрубок уже вполне под силу современной технологии) и выпускают свое содержимое в строго определенных дозах. Это - не фантастика, эксперименты такого рода уже сейчас проводятся во многих лабораториях мира. И не исключено, что через 10-20 лет на базе этой технологии будет проводиться лечение заболеваний: скажем, больному вводят в кровь заранее приготовленные нанотрубки с очень активными ферментами, эти нанотрубки собираются в определенном месте организма некими микроскопическими механизмами и "вскрываются" в определенный момент времени. Современная технология уже практически готова к реализации...

ПОЛУЧЕНИЕ СЗМ ИЗОБРАЖЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК. Оценка РАДИУСА ЗАКРУГЛЕНИЯ ОСТРИЯ ЗОНДА

Лабораторная работа была разработана в Центре Нанотехнологии в Электронике Московского Института Электронной Техники (Технический Университет)

1. Цели работы .......................................................................................................................... 1

2. Информация для преподавателя ...................................................................................... 2

3. Содержание работы ............................................................................................................. 2

4. Методические указания ..................................................................................................... 10

5. Техника безопасности ......................................................................................................... 10

6. Задание ................................................................................................................................... 10

7. Контрольные вопросы ........................................................................................................ 11

8. Литература ............................................................................................................................ 12

1. Цели работы

1. Получение практических навыков работы с отдельными молекулами на примере углеродных нанотрубок. Знакомство с их свойствами и изучение основных характеристик.

2. Изучение особенностей сканирования слабозакрепленных наноразмерных объектов на поверхности. Получение топографии углеродных нанотрубок на поверхности кремниевой подложки.

3. Оценка радиуса закругления по изображению нанотрубок.

2. Информация для преподавателя

Наблюдение углеродных нанотрубок является одним из высших достижений для СЗМ NanoEducator и требует проявления высокого искусства от работающих на микроскопе операторов.

Работа состоит из двух частей, выполняемых на одном занятии (4 часа). Первая часть работы заключается в получении изображения углеродных нанотрубок на поверхности методом атомно-силовой микроскопии в полуконтактном режиме.

Вторая часть работы заключается в оценке радиуса острия зонда по изображению нанотрубок.

Принципиальным для получения изображения является радиус острия зонда – он должен быть не более 150 нм. В связи с этим до начала работы необходимо подобрать зонды с соответствующим радиусом острия для каждого студента. Для этого целесообразно предварительно определить форму зонда на тестовой решетке TGT1.

Образцы для исследования: тестовые образцы, содержащие углеродные нанотрубки. Отличительной особенностью тестового образца, содержащего углеродные нанотрубки, является наличие слабо закрепленных объектов (нанотрубок) на планарной поверхности (полированной кремниевой подложке).

Тестовые образцы с углеродными нанотрубками рассчитаны на работу и хранение в чистых условиях не более 1 года. Тем не менее, желательно, по мере необходимости проводить отжиг структуры при температуре 500 ºС в течении нескольких минут.

3. Содержание работы

- Углеродные нанотрубки: структура, физические свойства.

- Получение изображения углеродных нанотрубок на поверхности.

- Оценка радиуса закругления острия по изображению углеродных нанотрубок.

Введение

Нанотрубки сегодня являются одним из перспективных наноматериалов для внедрения в наноиндустрии. Свойства данного вида молекул необычны и во многом уникальны. В связи с этим, в российских и зарубежных публикациях постоянно появляются работы, связанные с обнаружением новых свойств или созданием новых уникальных приборов на основе нанотрубок. В области электроники ведутся интенсивные исследования по созданию наноэлементов, активной частью которых являются нанотрубки [1]. На стадии промышленного внедрения находятся исследования эмиссионных и адсорбционных свойств нанотрубок.

За последние десять лет работы, посвященные свойствам нанотрубок, были систематизированы и сведены в нескольких монографиях. Однако, развитие индустриальной субмикронной технологии на основе новых материалов, станет возможным только после скрупулезной отработки методов получения структур и рабочих элементов в лабораторных условиях. Поэтому необходимость разработки надежной и воспроизводимой технологии формирования подобных элементов, всестороннего изучения параметров их функционирования, а также усовершенствования методов зондовой микроскопии для исследования объектов наноэлектроники при решении более широкого круга задач определяет актуальность данной лабораторной работы.

Основные параметры, характеризующие свойства нанотрубок

До 1985 года об углероде было известно, что он может существовать в природе в двух аллотропных состояниях: 3D форме (структура алмаза) и слоистой 2D форме (структура графита). Тогда стала известна новая 0D форма углерода: сферическая структура из 60 атомов углерода [2]. Из-за сходства формы новых образований с геодезическими зданиями, спроектированными и построенными архитектором Р. Бакминстером Фуллером (R. Buckminster Fuller), углеродные кластеры стали известны как «бакминстер-фуллерены» ( “buckminsterfullerence” ) или просто «bucky ball». Данная новая форма углерода была открыта во время экспериментов по лазерному испарению. Спектральный масс-анализ показал присутствие кластеров с четным числом атомов углерода для n>40, с четким пиком для C60. Все молекулы C60 со структурой в виде каркаса стали называть фуллеренами.

Рис. 9-1. Первые изображения нанотрубок: a) - ПЭМ фотография многослойных нанотрубок с различными диаметрами (d) и количеством слоев(N): N=5, d=6,7 нм (слева); N=2, d=5,5 нм (справа) [3]; б) - СТМ изображение ультратонкой наноструктуры углерода, нанесенной на поверхность (001) графита [4]

В 1991 году, Иижима [3] обнаружил другую новую 1D форму углерода: продолговатые трубчатые образования, названные «нанотрубками» (рис. 9-1а). Следует отметить, что примерно в это же время российские ученые объявили об открытии нанотрубок и их связок [4], имеющих, однако, намного меньший коэффициент отношения длины к диаметру и напоминавших скорее продолговатые фуллерены (рис. 9-1б). Данные структуры состоят из сетки атомов углерода в форме гексагонов, и могут рассматриваться как цилиндр, скрученный из планарной графитовой плоскости.

Нанотрубки обладают уникальными свойствами (полный обзор свойств нанотрубок можно найти в [5, 6]). Так, они имеют очень малую массу и в то же время рекордно высокий модуль упругости (до 1 ТПа [7]). Нанотрубки на данный момент являются прочнейшими волокнами, которые когда-либо могли быть созданы. При этом их можно произвольно закручивать: они не ломаются, а только гнуться. Данное свойство было успешно применено для использования нанотрубок в производстве зондов для атомно-силовой микроскопии [8].

Существует только два способа образования высокосимметричных углеродных нанотрубок. Такие трубки известны как нанотрубка типа “zigzag” и типа “armchair”. Остальные нанотрубки называются хиральными.

Однослойную углеродную нанотрубку часто представляют в виде листа графита, моноатомной толщины, свернутого в цилиндр. На рис 9-2 представлено схематическое изображение атомной структуры плоскости графита, и показано, каким образом из нее можно получить нанотрубку.

Рис. 9-2. Схематическое изображение атомной структуры графеновой плоскости. Способы образования однослойной нанотрубки

Наиболее просто нанотрубку можно описать с помощью вектора, соединяющего два атома на графитовом листе. Цилиндр получается при сворачивании данного листа таким образом, чтобы совмещались начало и конец такого вектора. Данный вектор можно выразить через базисные вектора элементарной ячейки графенового листа C = na1 + ma2, при этом принято, что n ≥ m. Каждая пара чисел (n,m) представляет возможную структуру нанотрубки.

Таким образом симметричные нанотрубки – типа “zigzag” и “armchair” представляются векторами (n,0) и (n,n) соответственно.

Нанотрубки также могут характеризоваться диаметром и углом хиральности. Хиральным углом нанотрубки называется угол между осью трубки и рядами наиболее плотно упакованных атомов. Из геометрических соображений легко вывести зависимости для хирального угла и диаметра нанотрубки:

,

где - постоянная решетки (=1,41 Å).

Пара целых чисел (n,m) однозначно соответствует паре значений (q,d). На практике обычно измеряется именно диаметр и угол хиральности нанотрубки и переводится потом в более наглядные и понятные векторные обозначения.

Одиночная трубка обычно называется однослойной нанотрубкой (ОСНТ). Известный наименьший диаметр нанотрубки 0.7 нм, что является диаметром молекулы фуллерена C60. Нанотрубки, состоящие из коаксиальных графитовых цилиндров, с расстоянием между слоями 0.34 нм, называются многослойными нанотрубками (МСНТ).

Нанотрубки за счет сил Ван-дер-Ваальса при производстве обычно соединяются в пучки. В свою очередь, произвольно расположенные пучки образуют сетки.

Получение изображения углеродных нанотрубок на приборе NanoEducator

После вызова программы NanoEducator на экране компьютера появляется главное окно. Выполните команду File New. Выберите конфигурацию СЗМ: сканирующий силовой микроскоп (ССМ).

Внимание! Несмотря на то, что нанотрубки являются проводящими ток структурами, они нанесены на окисленную кремниевую подложку и сканирование в режиме СТМ невозможно.

Установите образец с углеродными нанотрубками на сканирующий столик.

Подготовьте сканирующий зонд. Установите зондовый датчик.

Выберите место сканирования. Нанотрубки нанесены на поверхность подожки равномерно со средней плотностью 1-5 штук на мкм2, однако, следует избегать сканирования по краям образца на расстоянии 1 мм в связи с возможным присутствием загрязнений.

Выполните ручной подвод к образцу.

Выполните поиск резонансной частоты (ADJUST.RESONANCE) в ручном режиме (Manual). При этом амплитуда колебаний, задаваемых генератором (Oscillation Amplitude) должна быть не нулевой (в диапазоне 20-50 мВ). Коэффициент усиления амплитуды (AM Gain) должен быть выбран оптимально, чтобы обеспечивать достаточной величину амплитуды колебаний зонда (около 5 В) Сначала найдите резонансную частоту в грубом режиме (Rough) (рис. 9-3а). Далее убедитесь в плавности пика в более точном приближении (Fine) (рис. 9-3б). В случае недостаточной плавности пика проверьте, хорошо ли прикреплен зондовый картридж и варьируйте напряжение, задаваемое генератором, до тех пор, пока не добьетесь плавности.

Рис. 9-3. Окно режима поиска резонанса и установки рабочей частоты в ручном режиме: а) – грубый режим; б) – точный режим

При подводе зонда (Landing) установите коэффициент усиления в цепи обратной связи Feed Back Loop Gain на значении 2-3, параметр Amplitude Suppression в окне Set Interaction на величину 0,20 – 0.30 (рис. 9-4).

Рис. 9-4. Окно установки величины взаимодействия зонда и образца

После выполнения процедуры подвода (Landing) установите следующие параметры в окне сканирования Scanning :

Площадь сканирования Scan Area (Xnm\*Ynm): 5000\*5000 нм,

Количество точек измерений по осям X, Y : NX=300, NY=300,

Скорость сканирования Velocity =3000 nm/s,

Усиление петли обратной связи Feed Back Loop Gain = 2,

В окне Set Interaction значение Amplitude Suppression на величину 0.10 (рис. 9-5).

Рис. 9-5. Окно управления процессом и отображения результатов сканирования ССМ

Нажмите кнопку Apply для подтверждения ввода параметров и кнопку START для начала сканирования.

В процессе сканирования изменяйте параметры Velocity, Amplitude Suppression и Feed Back Loop Gain для достижения наилучшего качества изображения.

Отличительной особенностью тестового образца, содержащего углеродные нанотрубки, является наличие слабо закрепленных объектов (нанотрубок) на планарной поверхности (полированная кремниевая подложка). При сканировании в АСМ режиме из-за слишком высокого значения усиления петли обратной связи может возникать самогенерация вынужденных колебаний зонда, что приводит к нестабильности положения зонда относительно подложки. Данный эффект проявляется на полученном изображении в виде гребенки и может приводить к сметанию нанотрубок с поверхности подложки, кроме того наличие гребенки не позволяет получить необходимое для расчета радиуса закругления острия зонда качество изображения.

Уменьшить влияние самогенерации можно варьируя следующие параметры:

Velocity – скорость сканирования недолжна быть слишком высокой чтобы петля обратной связи успевала установить положение, однако этот параметр должен быть подобран разумно, чтобы сканирование все же завершилось,

Amplitude Suppression – данный параметр характеризует силу взаимодействия зонда с подложкой (образцом). Значение этого параметра рекомендуется варьировать для получения наилучшего качества изображения, однако следует помнить, что большое значение вызывает генерацию вынужденных колебаний, а малое взаимодействия зонда с подложкой не позволяет идентифицировать малые объекты (нанотрубки) на поверхности,

Feed Back Loop Gain – рекомендуется устанавливать значение 2, однако если не удается избавиться от гребенки на изображении, следует снизить его значение до 1.

Оценка радиуса закругления острия зонда по изображению углеродных нанотрубок

В силу конструктивных особенностей СЗМ NanoEducator острие зонда в полуконтактном режиме сканирования совершает не только нормальные к поверхности подложки колебания, но и двумерные малые колебания в плоскости параллельной поверхности образца. Если частоты колебаний зонда ωi значительно больше обратного времени нахождения зонда для измерения в каждой точке поверхности τизм:

ωi>>τизм-1,

то колебание острия зонда можно представить в первом приближении как полусферу с эффективным радиусом R, превышающим реальный радиус острия.

В связи с этим рассмотрим острие зонда в приближении конуса, заканчивающего полусферой, радиусом закругления R (см. рис. 9-6). Тогда результирующее изображение нанотрубки будет являться суммой форм острия иглы кантилевера и нанотрубки. Зная диаметр нанотрубки d, и измерив ширину полученного изображения w, можно вычислить эффективный радиус закругления острия кантилевера АСМ (см. рис. 9-6б). При этом используем приближение, в котором считаем, что нанотрубка не претерпевает значительных деформаций, и высота нанотрубки равна ее диаметру. Так, радиальное сжатие однослойных нанотрубок по отношению к свободной недеформированной трубке не превышает 10% для трубок диаметром около 3 нм и незначительно для трубок меньшего диаметра [10].

Измерение ширины изображения нанотрубки лучше проводить на ее полувысоте, так как изображение границы перехода нанотрубка - подложка не всегда может быть точно определена. Тогда эффективный радиус острия иглы АСМ вычисляется по следующей формуле (см. рис. 9-6):

R = 0.25d-1·(w2-d2),

где R – эффективный радиус острия иглы сканирующего зондового микроскопа; d - диаметр нанотрубки; w - ширина изображения нанотрубки, измеренная на полувысоте.

а б

Рис. 9-6. а) - траектория движения иглы сканирующего зондового микроскопа при сканировании нанотрубки, лежащей на основании; б) - вид сечения изображения нанотрубки в сканирующем зондовом микроскопе

При неупорядоченном расположении нанотрубок на основании с заданной плотностью, измерив профиль изображения нанотрубок под различными углами к направлению сканирования, возможно восстановить трехмерное изображение острия иглы кантилевера с использованием математических расчетов.

После получения изображения нанотрубок на подложке, если необходимо, вычтите первую плоскость из полученного изображения (Plane Delete) и удалите ступени (Step Delete) (рис. 9-7).

Рис. 9-7. Изображение нанотрубок на поверхности оксида кремния

Сделайте сечение нанотрубки в направлении перпендикулярном ее оси (меню Edit→Cut Section) (рис. 9-7, линии 1 и 2). Проведите анализ сечения изображения (Tools→Analisis). Первоначально, измерите высоту нанотрубки d. Далее, измерьте ширину изображения нанотрубки w на ее полувысоте (рис. 9-8). По полученным данным можно вычислить радиус острия зонда R.

а б

Рис. 9-8. Примеры измерений высоты и ширины изображения нанотрубки: а) – сечение 1; б) – сечение 2

4. Методические указания

Прежде чем приступить к работе на сканирующем зондовом микроскопе NanoEducator следует изучить руководство пользования для прибора.

5. Техника безопасности

Прибор управляется напряжением 220В. Эксплуатацию сканирующего зондового

микроскопа NanoEducator производить в соответствии с ПТЭ и ПТБ электроустановок

потребителей напряжением до 220 В.

6. Задание

Часть1. Получение топографии поверхности участка с нанотрубками исследуемого образца.

1.1. Установите на держатель образца исследуемый образец – тестовую решетку с углеродными нанотрубками.

1.2. Установите зондовый датчик в гнездо измерительной головки прибора NanoEducator. Лишь слегка затяните прижимающий винт.

1.3. Запустите управляющую программу прибора NanoEducator. Выберите режим сканирующего силового микроскопа (ССМ).

1.4. Произведите настройку датчика на резонанс. Рекомендуется устанавливать величину амплитуды, задаваемой генератором в диапазоне 20-50 mV. Установите амплитуду колебаний зонда на величину 5 В подбором коэффициента AM Gain. Если на графике есть несколько пиков, попытайтесь уменьшить амплитуду дополнительных пиков, подбирая степень прижатия датчика винтом фиксации.

1.5. Осуществите сближение зонда с образцом с помощью винта ручного подвода до расстояния примерно 1 мм.

1.6. Войдите в меню «Landing». Увеличьте в окне «Options» значение «Integrator delay» (время, необходимое для вытягивания сканера на полный диапазон при включении следящей системы) до 1000 мс, что позволит осторожно осуществлять сближение. Установите значение «Amplitude Suppresion» равным приблизительно 0,2-0,3.

1.7. Осуществите сближение, нажав кнопку «Start». После захвата взаимодействия (появится надпись OK) уменьшите величину взаимодействия до значения 0,1. Убедитесь, что величина Z не уменьшается.

1.8. Откройте окно сканирования, нажав в меню кнопку «Scan». Задайте необходимые параметры сканирования. Для тестового образца с нанотрубками скорость сканирования рекомендуется установить около 3000 nm/s, шаг сканирования – меньше, чем ожидаемая величина радиуса закругления острия зонда (<100 nm) для кадра размером 5\*5 мкм.

1.9. Осуществите измерение топографии поверхности исследуемого образца. Сохраните полученные результаты.

1.10. После окончания эксперимента закройте окно сканирования и осуществите отвод зонда от образца.

Часть 2. Вычисление радиуса закругления острия зонда по изображению нанотрубки.

2.1. Загрузите полученное изображение нанотрубок.

2.2. Возьмите сечение перпендикулярное оси изображения нанотрубки (Cut Section).

2.3. В окне сечения измерьте высоту изображения нанотрубки d и ширину на полувысоте w изображения.

2.4. Оцените эффективный радиус закругления зонда R по следующей формуле:

R = 0.25d-1·(w2-d2)

7. Контрольные вопросы

1. Углеродные нанотрубки как новая аллотропная форма углерода. Расскажите об основных свойствах углеродных нанотрубок.

2. Расскажите об особенностях сканирования слабо закрепленных объектов на поверхности.

3. Назовите особенности изображения низкоразмерных структур в сканирующем силовом микроскопе.

8. Литература

1. Неволин В.К. Зондовые нанотехнологии в электронике. М.: Техносфера. 2005. 148 с.

2. Kroto H.W., Heath J.R., O’Brein S.C., Curl R.F., Smalley R.I. С60: Buckminsterfullerene // Nature. 1985. Vol. 318. P. 162-163.

3. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. 1991. Vol. 354. P. 56-58.

4. Косаковская З.Я, Чернозатонский Л.А., Федоров Е.А. Нановолоконная углеродная структура // Письма в ЖЭТФ. 1992. Том. 56. Вып. 1. С.26-30.

5. Харрис П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века. М.: Техносфера. 2003. 336 с.

6. Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties and applications (Topics in applied physics). Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Avouris Ph. (eds.) // Springer-Verlag: Berlin. 2001. 448 p.

7. Volodin A., Ahlskog M., Seynaeve E., Van Haesendonck C., Fonseca A., and Nady J.B. Imaging the elastical properties of coiled carbon nanotubes with atomic force microscopy // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 84. N. 15. P. 3342-3345.

8. Dai H., Hafner J.H., Rinzler A.G., Colbert D.T., Smalley R.E. Nanotubes as nanoprobes in scanning probe microscopy // Nature. 1996. Vol. 384. N. 6605. P. 147-150.

9. Haesendonck C. V., Stockman L.,. Vullers R.J.M. et al. Nanowire bonding with the scanning tunneling microscope // Surface Science. 1997.V. 386. P. 279–289.

10. Hertel T., Walkup R.E., Avouris Ph. Deformation of carbon nanotubes by surface van-der-Waals forces. Phys. Rev. B. 1998. Vol. 58. N. 20. P.13870-13874.

доктор технических наук Золотухин И. В.

доктор физико-математических наук Калинин Ю. Е.

Замечательные качества углеродных нанотрубок

В последние годы в физике конденсированного состояния всё более популярными становятся объекты нанометрового масштаба. Это нанокристаллические ферромагнитные сплавы [1], фуллерены [2], углеродные нанотрубки [3], нанокомпозиты [4], тонкоплёночные многослойные наноструктуры [5] и т. д. Подобные системы интересны сочетанием ряда параметров, недостижимых для традиционных моно- и поликристаллических структур; не менее важно, что в них начинают работать новые физические явления. Было установлено: уменьшение размера кристалликов в материале (в первую очередь в металлах) может приводить к существенному изменению их свойств. Изменения наблюдаются, когда средний размер кристаллических зёрен не превышает 100 нм, и наиболее заметны при размере зерен менее 10 нм (1 нм = 10 –9 м ). Сформированные из таких частиц или кластеров наноструктурированные твёрдые тела привлекательны как для изучения фундаментальных свойств, так и для использования в новых технологиях, например, при разработке информационных сред с большой плотностью записи. Всё это позволяет говорить о рождении новой отрасли — нанотехнологии [6].

Трубки, свитки, матрёшки…

Особое место среди наноструктурированных твёрдых тел занимают углеродные нанотрубки, открытые совсем недавно. В 1991 г. японский исследователь С. Иджима, рассматривая в электронном микроскопе сажу, полученную в результате распыления графита в плазме электрической дуги, обнаружил тонкие протяжённые нити — цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких нанометров и длиной до нескольких микрометров. Они состояли из одного или нескольких свёрнутых в трубку гексагональных графитовых слоёв, торцы которых закрывались полусферической головкой. Получив название углеродные нанотрубки, эти объекты с тех пор находятся в фокусе внимания мировой научной и инженерной общественности благодаря целому ряду необычных физических свойств. К числу последних относится, прежде всего, удивительная прочность в сочетании с высокими значениями упругой деформации, позволяющая получать сверхпрочные композиционные материалы. Совсем необычны электронные свойства. С одной стороны, есть трубки с хорошей электронной проводимостью, превышающей таковую для признанных проводников (Cu, Ag), с другой стороны, большинство трубок — это полупроводники с шириной запрещённой зоны от 0.1 до 2 эВ. Управляя их зонной структурой, можно создать различные электронные приборы. В частности, появляется реальная перспектива разработать запоминающие устройства с плотностью записи до 10 14 бит/см 2. Одно из самых замечательных свойств — связь между геометрической структурой нанотрубки и её электронными характеристиками, которую можно предсказать на основе квантово-химических расчётов [7]. Угол ориентации графитовой плоскости относительно оси трубки определяет, какой проводимостью она будет обладать: металлической или полупроводниковой. В последнем случае ширина запрещённой зоны задаётся геометрическими параметрами — хиральностью (углом скручивания) и диаметром нанотрубки. Налицо возможность создания новых электронных приборов с рекордно малыми размерами.

Ещё одно достоинство нанотрубок связано с холодной эмиссией электронов, которая возникает при приложении вдоль оси трубки электрического поля. Напряжённость поля в окрестности верхней части в сотни раз превышает ту, что существует в объёме. Это приводит к аномально высоким значениям тока эмиссии при сравнительно низком внешнем напряжении и позволяет использовать нанотрубные макроскопические системы в качестве холодных эмиссионных катодов.

Рис. 1. Схематическое представление графитовой плоскости, иллюстрирующее решёточные векторы и вектор свёртывания С. Предельные нехиральные случаи: зигзаг (n, 0) и ковшик с ручкой (n, n) показаны пунктирными линиями. Вектор трансляции Т, направленный вдоль оси нанотрубки, определяет одномерную единичную ячейку. Площадь, закрашенная цветом, представляет собой элементарную ячейку, образуемую Т и С. Диаграмма построена для (n, m) = (4, 2).

Не менее важно, что нанотрубки имеют аномально высокую удельную поверхность, поскольку вся масса сосредоточена в поверхностном слое. Кроме того, расстояние между графитовыми слоями в многослойных системах (≈0.34 нм) оказывается достаточным, чтобы некоторые вещества в атомарном виде (например, молекулы Н2 ) могли располагаться в межстенном пространстве. Данное пространство (в совокупности с внутренними каналами и даже внешней поверхностью) образует уникальную ёмкость для хранения газообразных, жидких и даже твёрдых веществ. (При физической адсорбции вещества на внутренней и внешней поверхности трубки плотность нового слоя может быть близка к плотности вещества в конденсированном состоянии.) Таким образом, с одной стороны, трубки рассматриваются как ёмкость, в которой можно хранить вещества, не пользуясь привычными нам сосудами с толстыми стенками или оболочками для хранения агрессивных сред. С другой стороны, внедрённые элементы модифицируют свойства самих трубок, позволяя создавать разнообразные гетероструктуры на их основе [7].

Как уже понял читатель, углеродные нанотрубки бывают однослойными и многослойными. Нанотрубки первого типа могут быть получены в виде одномерной структуры в результате свёртывания графитовой поверхности в трубку (рис. 1) [8]. Диаметр трубки и угол свёртывания (или шаг свёртывания) обычно характеризуются вектором свёртывания С = n а1 + m а2 ≡ (n, m), кристаллографическим аналогом элементарной ячейки для двумерного графитового листа, из которого выкраивается единичный повторяющийся кусочек нанотрубки. Здесь а 1 и а 2 — базисные векторы графитовой гексагональной ячейки, а n и m — целые числа. Свёртывание производится так, чтобы начало и конец вектора С совместились. В пределе нехиральных случаев свёртывание происходит по линии зигзаг (при m = 0 ) и по линии ковшик с ручкой (её ещё называют подлокотник кресла — armchair) при m = n. Эти направления на рисунке изображены пунктирными линиями. Вектор трансляции Т вдоль продольной оси нанотрубки перпендикулярен С, его величина показывает, на каком расстоянии вдоль оси структура воспроизводится. Площадь свёртывания, заключённая между Т и С (закрашена цветом), соответствует единичному кусочку нанотрубки, который многократно повторяется вдоль продольной оси.

Индексы хиральности (m, n) определяют диаметр D однослойной нанотрубки

√ 3×d 0

D = √ m 2 + n 2 + mn , (1)

π

где d 0 = 0.142 нм — расстояние между соседними атомами углерода в гексагональной сетке графитовой плоскости. Таким образом, зная D, можно найти хиральность (соотношение m и n ). Между индексами хиральности ( m, n ) и углом свёртывания α существует определённая связь.

Рис. 2. Модели поперечного сечения многослойных нанотрубок.

Геометрия свёртывания задаёт структуру углеродных нанотрубок — расстояние между атомами и, соответственно, силу связи между атомами. Расчёты электронной зонной структуры показывают, что как раз от индексов ( n, m ) зависит, будет проводимость системы металлической или полупроводниковой.

Минимальный диаметр трубки близок к 0.4&nnbsp;нм, что соответствует хиральностям (3, 3), (5, 0), (4, 2). К сожалению, объекты такого диаметра наименее стабильны. Из однослойных самой стабильной оказалась нанотрубка с индексами хиральности (10, 10); её диаметр равен 1.36 нм.

Многослойные нанотрубки отличаются от однослойных большим разнообразием форм и конфигураций. Поперечная структура у них имеет две разновидности, рис. 2 [9]. Первую назвали русской матрёшкой: она представляет собой коаксиально вложенные друг в друга однослойные цилиндрические нанотрубки. Вторая напоминает скатанный рулон или свиток. Для рассмотренных структур среднее расстояние между соседними слоями, как и в графите, составляет 0.34 нм.

Как их получают

Самый распространённый метод получения углеродных нанотрубок — синтез в плазме дугового разряда между графитовыми электродами в атмосфере гелия. Типичная схема электродуговой установки для изготовления материала, содержащего нанотрубки и фуллерены, а также

Рис. 3. Схема установки для получения нанотрубок электродуговым методом.

другие углеродные образования, показана на рис. 3.

Рис. 3. Схема установки для получения нанотрубок электродуговым методом.

Дуговой разряд возникает и горит в камере с охлаждаемыми водой стенками

при давлении буферного газа (гелий или аргон) порядка 500 Торр. Обычно межэлектродное расстояние равно 1–2 мм; оно устанавливается автоматически. Чтобы получить максимальное количество нанотрубок, ток дуги должен быть 65–75 А, напряжение — 20–22 В, температура электронной плазмы — порядка 4000 К. В этих условиях графитовый анод интенсивно испаряется, поставляя отдельные атомы или пары атомов углерода, из которых на катоде или на охлаждённых водой стенках камеры и формируются углеродные нанотрубки. В большинстве случаев на катоде образуется твёрдый депозит-осадок макроскопического размера (в виде плоского пятна диаметром 11–12 мм и толщиной до 1–1.5 мм). Он состоит из наносвязок — нитей длиной 1–3 мкм и диаметром 20–60 нм, содержащих 100–150 уложенных в гексагональную упаковку однослойных или многослойных нанотрубок. Такие связки напоминают связки круглых брёвен, которые перевозят на лесовозах, или сплавляющиеся плоские плоты из брёвен. Нити наносвязок и отдельные нанотрубки часто образуют беспорядочную (а иногда и упорядоченную) сеть, похожую на паутину. Пространство этой паутины заполнено другими компонентами частиц углерода; поскольку электронная плазма дуги неоднородна, не весь графит идёт на строительство нанотрубок. Из большей части графитового анода образуются различные наночастицы или даже аморфный углерод, которые можно назвать общим словом — сажа.

Чтобы освободиться от других углеродных образований, депозит подвергают ультразвуковой обработке в какой-либо жидкости: этаноле, толуоле, дихлорэтане и других неполярных растворителях. В результате диспергации можно получить как отдельные нанотрубки, так и нерасщеплённые наносвязки. Для отделения сажи раствор после диспергации заливают в центрифугу. То, что остаётся в жидкости, и есть раствор, содержащий нанотрубки или наносвязки, которые затем используются для исследования и практического использования в нанотехнологии.

Рис. 4. Схема установки для получения нанотрубок методом химического осаждения.

Существенные достижения в технологии получения нанотрубок связаны с использованием процесса каталитического разложения углеводородов. На рис. 4 представлена схема проведения такого процесса. В качестве катализатора используется мелкодисперсный металлический порошок, который засыпается в керамический тигель, расположенный в кварцевой трубке. Последняя, в свою очередь, помещается в нагревательное устройство, позволяющее поддерживать регулируемую температуру в области от 700 до 1000°С. По кварцевой трубке продувают смесь газообразного углеводорода и буферного газа. Типичный состав смеси C2 H2 : N2 в отношении 1:10. Процесс может продолжаться от нескольких минут до нескольких часов. На поверхности катализатора вырастают длинные углеродные нити, многослойные нанотрубки длиной до нескольких десятков микрометров с внутренним диаметром от 10 нм и внешним — 100 нм. Имеются также металлические частицы, покрытые многослойной графитовой оболочкой. Как видим, в этом процессе трудно получить однородные нанотрубки, ибо каталитический порошок — слишком неоднородная среда, чтобы получить при выращивании однородную трубку.

В результате многочисленных исследований был найден оптимальный вариант: подложка, на которой нужно выращивать нанотрубки, должна быть пористой с высокой степенью однородности пор, заполненных частицами металлического катализатора. Если размеры частиц и пор совпадают, диаметр вырастающих трубок оказывается практически таким же. Если поры имеют достаточную глубину и поверхностная плотность их достаточно высока, то трубки вырастают строго перпендикулярно поверхности подложки и оказываются в высокой степени однородными. Таким образом, проблема сводится к приготовлению подложки, поверхность которой была бы пронизана многочисленными глубокими, однородными порами. На дне последних должен располагаться металлический катализатор, служащий затравкой на начальной стадии роста трубки. Катализаторами обычно работают Fe, Cо и Ni.

Рекорды упругости

Первые же исследования показали, что нанотрубки обладают великолепными механическими свойствами. Модуль упругости вдоль продольной оси трубки составляет 7000 ГПа, тогда как у легированной стали и наиболее упругого металла иттрия — 200 и 520 ГПа соответственно [10]. Кроме того, однослойные нанотрубки способны упруго удлиняться на 16%. Чтобы наглядно представить подобное свойство материала у стальной спицы длиной 30 см, вообразим, что она растягивается под нагрузкой на 4.5 см, а после снятия нагрузки возвращается к исходному размеру. Такое свойство называется сверхупругостью. Из сверхупругой нанотрубки можно сделать зонд для электрических измерений: при превышении некоторого усилия он будет изгибаться упруго, обеспечивая тем самым хороший контакт с поверхностью.

Рис. 5. Создание телескопической нанотрубной системы:

а) исходная нанотрубка;

б) нанотрубка после удаления внешних слоёв на вершине;

в) нанотрубка с манипулятором;

г) движение манипулятора вызывает обратимое перемещение внутренних слоёв нанотрубки относительно наружных;

д) отсоединение манипулятора от нанотрубки приводит к возврату внутренних слоёв нанотрубки в исходное положение.

Наиболее типична для многослойных нанотрубок структура русской матрёшки, когда трубки меньшего размера вложены в более крупные. Эксперименты сейчас достигли такого изящества, что с помощью специального манипулятора можно вытянуть внутренние слои, оставив внешние слои фиксированными (см. рис. 5) [3]. Нанотрубка удлиняется подобно телескопической антенне или удочке, приобретая коническую со ступеньками форму. Это делается так (рис. 5,а): трубку укрепляют с одного конца и снимают с неё несколько слоёв вблизи вершины, чтобы сделать кончик, за который можно ухватиться. Затем к заострённому концу подводят манипулятор, двигая которым можно удлинять или укорачивать трубку за счёт вытягивания внутренних слоёв из внешней оболочки. Если удалить манипулятор, вытянутая часть возвращается под действием сил притяжения Ван-дер-Ваальса, как пружина. Измеряя время возвращения внутренних слоёв после удаления манипулятора, определили силы статического ( 2,3×10 –14 Н / атом ) и динамического ( 1,5×10 –14 Н / атом ) трения одного слоя о другой. С этой точки зрения многослойная углеродная нанотрубка является великолепным цилиндрическим подшипником. Если внутреннюю часть оставить неподвижной, а внешнюю заставить вращаться, можно получить почти идеальный подшипник скольжения, где поверхность скольжения атомно-гладкая, а силы взаимодействия между поверхностями очень слабые (силы Ван-дер-Ваальса). При этом статическая сила трения на единице площади оказывается всего лишь 60 Н·см –2 , а динамическая — 45 Н·см –2. Как известно, при скольжении коэффициент трения есть отношение силы трения к силе нормального давления. Если предположить, что последняя составляет 0.01 модуля сдвига, равного для многослойных трубок ~ 25 ГПа, то коэффициент трения получится 10 –5 — на два порядка меньше, чем у лучших пар трения в макроскопических твёрдых телах! Итак, открывается возможность создать миниатюрные наноподшипники с пренебрежимо малыми силами трения, необходимые для наносистемной техники будущего (нанодрелей, наностанков и др.).

Мегатоки в нанопроводах

Вследствие малых размеров нанотрубок только в 1996 г. удалось непосредственно измерить удельное электрическое сопротивление (ρ) четырёхконтактным методом [11]. Чтобы читатель оценил экспериментальное мастерство, потребовавшееся для этого, дадим краткое описание метода. На полированную поверхность оксида кремния в вакууме наносились золотые полоски. В промежутках между ними напылялись нанотрубки длиной 2–3 мкм. Затем на одну из них, выбранную для измерения, наносились четыре вольфрамовых проводника

Рис. 6. Измерение электрического сопротивления индивидуальной нанотрубки четырёхзондовым методом:

1 — подложка из оксида кремния;

2 — золотые контактные площадки;

3 — вольфрамовые проводящие дорожки;

4 — углеродная нанотрубка.

толщиной 80 нм, расположение которых показано на рис. 6.

Рис. 6. Измерение электрического сопротивления индивидуальной нанотрубки четырёхзондовым методом:

1 — подложка из оксида кремния;

2 — золотые контактные площадки;

3 — вольфрамовые проводящие дорожки;

4 — углеродная нанотрубка.

Каждый из вольфрамовых проводников имел контакт с одной из золотых

полосок. Расстояние между контактами на нанотрубке составляло 0.3–1.0 мкм. Результаты прямых измерений показали, что ρ трубок изменяется в огромных пределах — от 5×10 –6 до 0,8 Ом·см; минимальная величина ρ оказалась на порядок ниже, чем у графита. Такой разброс значений не должен удивлять, поскольку трубки (и однослойные, и многослойные) могут иметь как металлическую, так и полупроводниковую проводимость. С другой стороны, сопротивление индивидуальных нанотрубок оказывается значительно ниже, чем подводящих дорожек и непосредственных контактных переходов. Техника эксперимента совершенствуется, и в 2001 г. удалось провести измерения на многослойных трубках диаметром 8.6 нм [12], которые показали, что нанотрубки с минимальным ρ = 5×10 –6 Ом·см могут пропускать чудовищную плотность тока ≈ 1,8×10 10 A / см 2. При Т = 250°С такой ток сохранялся в течение двух недель ( 334 ч ) без какой-либо деградации трубки за счёт электромиграции. В опытах использовались вольфрамовые контакты, нанесённые электронно-лучевым способом, поперечное сечение которых было на два порядка больше, чем у трубок.

Следует напомнить, что проводники из высокопроводящих чистых металлов (Au, Ag, Cu) при пропускании электрического тока плотностью уже 10 6 A / см 2 разрушаются из-за джоулева нагрева и электромиграции атомов. Таким образом, проводящие нанотрубки в качестве проводников в наноэлектронике позволят подводить токи огромной плотности — на три-четыре порядка больше, чем обычные проводники, — не нагреваясь при этом.

Электроны на конвейере

В научных исследованиях и инженерной практике очень часто необходимы пучки свободных электронов. Электронов полным-полно в любом проводнике, но выйти за его границы им мешает потенциальный барьер на поверхности. Чтобы извлечь электрон из твёрдого тела, нужно совершить определённую работу — так называемую работу выхода. Необходимую энергию можно доставить, нагревая проводник, — так работают термоэмиссионные катоды. Другой вариант — создать у поверхности заземлённого проводника внешнее электрическое поле, которое позволит электронам преодолеть барьер. Тогда возникает автоэлектронная эмиссия; её величина (ток) будет функцией приложенного напряжения.

Как только нанотрубки появились в достаточном количестве, сразу стали проводиться интенсивные исследования их электронной эмиссии. В этом весьма преуспели наши соотечественники [13]. Если трубки расположены перпендикулярно подложке, величина тока эмиссии находится в хорошем соответствии с известным выражением Фаулера-Нордгейма I = cE exp(– ( kφ 3 / 2 / E )), в котором с и k — константы; φ — работа выхода электронов из металла; Е — напряжённость электрического поля в тех местах, где осуществляется выход электронов (у вершин нанотрубок). Грубую оценку Е можно получить [13], зная, что Е ~ U / r, где U — напряжение между катодом и анодом, r — радиус закругления верхней части нанотрубки. Считая, что r ~ 10 –6 см, при U = 500 В получаем Е = 5×10 8 В / см. Этой напряжённости электрического поля вполне достаточно для вытягивания электронов при работе выхода φ = 5 эВ. Таким образом, автоэмиссия в данном случае обеспечивается за счёт конфигурации поверхности, из которой извлекаются электроны, — щётки заострённых тонких иголок, обеспечивающей достаточно высокую напряжённость электрического поля у вершин.

Исследования показали, что эмиссионные свойства нанотрубок зависят от легирования, адсорбции газов из окружающей среды и других факторов, влияющих на работу выхода электронов. В настоящее время многие фирмы взялись за создание электронных приборов с холодными катодами на основе нанотрубок. Этот класс приборов включает в себя электронные дисплеи, источники рентгеновского излучения, люминесцентные источники света и т. п., которые отличаются от традиционных аналогов более низкими напряжениями питания, потребляют меньшую мощность, имеют малые массу и поперечные размеры.

Холодный катод, используемый в качестве генератора электронов, должен иметь высокую стабильность тока, достаточную яркость источника, малый разброс электронов по энергиям, хорошую поверхностную однородность эмиссионных характеристик. Катоды на основе нанотрубок хорошо удовлетворяют этим требованиям, и вскоре такие приборы появятся и в быту, и в инженерной практике. В частности, с их помощью можно создать плоские телевизионные экраны огромных размеров.

Сюрпризы магнетизма

Углерод, особенный элемент, составляющий основу множества природных и синтетических материалов, удивляет нас и тем, что в форме нанотрубок он приобретает необычные магнитные свойства.

Хорошо известно аномально высокое значение диамагнитной восприимчивости графита, когда внешнее магнитное поле направлено перпендикулярно графитовым плоскостям. Восприимчивость определяется по формуле Лармора-Ланжевена χ = – ( Ne 2 / 4mc 2 )R 2. Здесь с — скорость света, m и e — масса и заряд электрона, N — число Авогадро, R — радиус циркулирующего тока. Для p-электронов графита R = 0.78 нм, т. е. площадь, охватываемая круговым током, включает в себя 36 элементарных ячеек графита. Это приводит к величине χ ~ 10 –4 СГСМ·моль –1, что в 25 раз больше диамагнитной восприимчивости алмаза.

Рис. 7. Модель колончатой структуры катодных депозитов.

Многослойные нанотрубки в виде плотной неупорядоченной плетёнки находятся на боковых поверхностях колонок и в виде разрежённой нанотрубной паутины в пространстве между ними.

Как только были получены углеродные нанотрубки, встал вопрос о роли циркуляции круговых токов по окружности трубки в магнитных процессах. Расчёты показали, что при ориентации магнитного поля вдоль продольной оси нанотрубки со средним радиусом r = 8 нм диамагнитная восприимчивость может достигать значений ~ 10 –2 CГCМ·моль –1 — на два порядка выше, чем у графита!

Совсем поразительные магнитные свойства обнаруживаются у скоплений нанотрубок, сформированных в виде колонок, поверхности которых будто сотканы разрежённой нанотрубной паутиной из многослойных нанотрубок [14] (см. рис. 7). (Подобная структура, напомним, получается при синтезе в плазме электрического разряда.) Если поместить нанотрубные колонки в магнитное поле, перпендикулярное их продольной оси, магнитный поток захватывается — в результате того, что магнитное поле индуцирует не затухающие при гелиевых и очень слабо затухающие при комнатных температурах токи. Данное явление очень похоже на происходящее в многосвязной сверхпроводящей структуре. Был предложен специальный эксперимент, когда образец, представляющий собой колонки из углеродных нанотрубок, выдерживался с захваченным магнитным потоком при 100°С в течение двух часов. Величина магнитного момента после такой выдержки уменьшалась всего в два раза! Это означает, что циркулирующий по многосвязной структуре ток очень медленно затухает, т. е. проводимость по нанотрубным каналам сильно отличается от той, которая характерна для обычных металлических проводников.

Совсем недавно был доказан квантовый характер проводимости многослойных нанотрубок диаметром 5–25 нм и длиной до 10 мкм, измеренной при комнатной температуре: проводимость не зависит от длины трубки и её диаметра и равна кванту проводимости σ = 2е 2 / h = ( 12,9 кОм ) –1. Уже при плотности электрического тока порядка 10 7 А / см 2, протекающего через нанотрубку, рассеиваемая на ней мощность (вследствие конечного квантового сопротивления) составляет ~ 0,003 Вт. Если эта мощность рассеивалась бы равномерно по длине нанотрубки, её температура достигла величины 20 000 К. Отсюда следует, что высокотемпературный перенос электронов в многослойных углеродных нанотрубках является баллистическим, т. е. электроны движутся от одного конца к другому, не встречая препятствий (как артиллерийский снаряд при стрельбе). Такой перенос заряда происходит без выделения тепла. Значит, циркулирующие токи, созданные внешним магнитным потоком, могут достаточно долго существовать даже при температурах выше комнатных.

\* \* \*

Открытие углеродных нанотрубок относится к наиболее значительным достижениям современной науки. Эта форма углерода по структуре занимает промежуточное положение между графитом и фуллеренами. Однако по многим свойствам она разительно отличается как от первого, так и от вторых. Поэтому нанотрубки следует рассматривать как новый материал с уникальными физико-химическими свойствами, открывающий большие возможности для широкого применения.

Разнообразие новых и необычных механических, электрических и магнитных свойств трубок обеспечивает основу прорыва в наноэлектронике и наномеханике. Реальной стала перспектива сделать одноэлектронные транзисторы и чипы с плотностью записи 10 14 бит / см 2, плоские дисплеи, потребляющие на порядок меньше электроэнергии для своей работы и т. д. Уже сейчас нанотрубки используются в качестве кантилеверов в атомно-силовых электронных микроскопах, позволяющих увидеть как отдельные атомы, так и молекулы. Рассматривается вопрос о создании наноподшипников скольжения, нанодрелей и наномонтажных станочков на основе трубок.

Впереди нас ждёт увлекательная работа по конструированию и изготовлению наноэлектронных и наномеханических устройств, которые значительно облегчат жизнь человека.

Литература

1. Гусев А.В. // УФН. 1998. Т.168. №1. С.55–83.

2. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // Успехи физ. наук. 1995. Т.165. №9. С.977–1009.

3. Елецкий А.В. // Успехи физ. наук. 2002. Т.172. №4. С.401–438.

4. Калинин Ю.Е., Пономаренко А.Т., Ситников А.В. и др. // Физика и химия обработки материалов. 2001. №5. С.14–20.

5. Касаткин С.И., Васильева Н.П., Муравьёв А.М. Многослойные тонкопленочные магниторезистивные элементы. Тула, 2001.

6. Головин Ю.И. Нанотехнологическая революция стартовала! // Природа. 2004. №1. С.25–36.

7. Дьячков П.Н. // Углеродные нанотрубки. Материалы для компьютеров XXI века // Природа. 2000. №11. С.23–30.

8. Odom T.W., Huang J.-W., Kim P. et. al. // J. Phys. Chem. B. 2000. V.104. P.2794–2800.

9. Золотухин И.В. // Соросовский образоват. журн. 1999. №3. C.111–115.

10. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Стогней О.В. Новые направления физического материаловедения. Воронеж, 2000.

11. Ebbesen T.W., Lezec H.J., Hiura H. et al. // Nature. 1996. V.382. P.54–56.

12. Wei B.Q., Vajtai R., Ajayan P.M. et al. // Appl. Phys. Lett. 2001. V.79. №8. P.1072–1074.

13. Гуляев Ю.В., Синицын Н.И., Торгашов Г.В. и др. // Микроэлектроника. 1997. Т.2. С.84–88.

14. Цебро В.И., Омельяновский О.Е. // Успехи физ. наук. 2000. Т.170. №8. С.906–912.

Об авторах:

Иван Васильевич Золотухин, доктор технических наук, профессор кафедры физики твёрдого тела Воронежского государственного технического университета.

Юрий Егорович Калинин, доктор физико-математических наук, заведующий той же кафедрой.

„Природа“

VIVOS VOCO

Статьи близкой тематики:

Пять новелл о наноуглероде. М. Ю. Корнилов.

Электроны и углеродные трубы. Л. Хатуль.

Горошины в стручке. А. Л. Ивановский.

От умножителей атомов до медицинских нанороботов. Рафаил Нудельман.

Размышления о некоторых проблемах энергетики. А. Е. Шейндлин.

Получение углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза этанола из газовой фазы

Загрузить полную версию статьи в формате .pdf (272 кб)

Технология получения углеродных наноструктур [1], в частности нанотрубок, в настоящее время стала актуальной задачей в связи с развитием нанотехнологий [2] и значительными перспективами их использования для различных целей. Одним из ключевых элементов любой технологии является оборудование.

Разработана установка (рис. 1), позволяющая производить углеродные нанотрубки и нановолокна на катализаторах произвольной формы и на пластинах диаметром до 75 мм с предварительно сформированным рисунком катализатора [3].

В установке, состоящей из реактора (рис. 2), электронного блока, форвакуумного насоса и системы подачи углеродсодержащей парогазовой смеси (ПГС), реализована возможность контроля температуры и давления.

Основным рабочим органом, предназначенным для производства углеродных нанотрубок, является реактор, внутренняя поверхность которого изготовлена из кварцевой керамики с малой теплопроводностью, а внешняя стенка – из жаропрочной стали. Откачка реактора производится через клапан. Нагрев осуществляется с использованием муфельного нихромового нагревателя. Для контроля температуры непосредственно у рабочего столика размещена термопара. Напуск ПГС осуществляется через натекатель. Для активной подачи ПГС используется подогрев на водяной бане.

Максимальная температура нагрева реактора 1200°С. Остаточное давление в нем при работе насоса ≈ 1 кПа.

Электронный блок обеспечивает программирование режимов работы установки и позволяет задавать и контролировать температуру процесса, скорости нагрева и охлаждения, время отжига, давление в камере. Максимальная скорость нагрева — 150°С/с. Использование энергонезависимой памяти позволяет сохранять до 100 пользовательских программ.

Система подачи состоит из источника – колбы с углеродсодержащей жидкостью, соединенной с вентилем, регулирующим скорость подачи ПГС, и "водяной бани" для ее активизации. Температура колбы регулируется изменением расстояния между ней и кипящей водяной баней. Введение смеси осуществляется за счет разницы давлений в колбе и камере. Регрессионным анализом случайной выборки значений из разных экспериментов получено эмпирическое уравнение зависимости давления в камере от температуры водяной бани:

Р = Т – 49, где

Р — давление в реакторе, кПа,

Т — температура колбы с источником ПГС, 0С.

Использование уравнения позволяет регулировать подачу ПГС с помощью манометра, измеряющего давление в реакторе. Перед технологическим процессом колба откачивается до давления насыщенных паров жидкости.

Технологический процесс организуется следующим образом. Катализатор на подложке помещается в реактор, который откачивается до давления 40 мбар и затем нагревается со скоростью 200С/мин. Установлено, что такая скорость нагрева обеспечивает максимально плавный выход на рабочую температуру и отсутствие видимого переходного процесса. После выхода на необходимую температуру в реактор подается этанол, при этом давление в нем, чтобы не образовывалась сажа, не должно превышать 21 кПа. После окончания процесса печь естественным образом охлаждается до температуры ниже 4040С (Т самовоспламенения этанола). После этого система откачки отключается, и происходит напуск атмосферы. При необходимости в процессе вакуумирования реактор может быть продут инертным газом через систему напуска атмосферы. После ряда технологических циклов на керамической теплоизоляции может накапливаться сажа, для устранения которой необходимо проведение пятиминутного отжига в воздушной атмосфере при 10000С.

Для тестирования возможности роста углеродных нанотрубок используется специальный золь-гель катализатор [3]. Гель наносится на корундовую подложку. После нанесения катализатора подложка помещается в реактор, где проводится каталитический пиролиз этанола при 6000С в течение 15 минут. В результате получается черное покрытие, имеющее дендритную структуру (рис. 3а).

Полученный композит преимущественно состоит из углеродных нанотрубок со средним диаметром 10-50 нм, (рис. 3б). Температурный диапазон получения углеродных нанотрубок на золь-гель катализаторе находится в пределах 550-7000С.

Установка позволяет также выращивать углеродные нанотрубки с помощью специального трехслойного катализатора на основе никеля [3] в плоскости, параллельной поверхности подложки (рис. 4) между контактами.

Температурный диапазон получения углеродных нанотрубок на пленочном катализаторе находится в пределах 600-7500С. Углеродные нанотрубки имеют характерный диаметр 2-60 нм (рис. 3б).

Парогазовая смесь может доставляться в реактор методом барботажной дозации [4], что позволяет расходовать ее более экономно, избавиться от появления конденсата в системе подачи смеси и более точно контролировать процесс пиролиза. При таком способе углеродные нанотрубки растут только на золь-гель катализаторе, поскольку частицам катализатора нужно меньше углерода для насыщения.

Температурный диапазон получения углеродных нанотрубок на золь-гель катализаторе находится в аналогичных пределах (табл.).

Выводы

В разработанной установке каталитического пиролиза могут выращиваться углеродные нанотрубки различного назначения:

• в виде композита (проводящая или упрочняющая присадка к различным полимерам);

• в микросистемных приложениях (колебательный элемент или проводник);

• демонстрация процесса каталитического пиролиза и роста углеродных нанотрубок.

Конструкция камеры сочетает в себе преимущества кварца (термическая инертность) и керамики (малая теплопроводность); металлический кожух предохраняет оператора от воздействия высоких температур. Диаметр используемых подложек – стандартный для микроэлектронной технологии. Установка обеспечивает оптимальную совокупность параметров по конструкционным критериям и компонентам для решения ряда исследовательских задач, а также для использования в качестве учебного оборудования. Использование установки в качестве учебного оборудования обусловлено простотой управления ею, отсутствием хрупких и бьющихся частей. В технологическом процессе не используются вредные или взрывоопасные вещества.

Литература

1. Елецкий А.В., Углеродные нанотрубки // Успехи Физических Наук, т. 167 №9. – М.: 1997, с. 945-971.

2. Anantram М.Р., Leonard F., Physics of carbon nanotube electronic devices // Reports on Progress in Physics 69. 2006, pр. 507-561.

3. Бобринецкий И.И., Неволин В.К., Симунин М.М. Технология производства углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза из газовой фазы этанола //Химическая технология, 2007, №2, с. 58-62.

4. Комаров И.А., Симунин М.М. АСМ-исследования углеродных нанотрубок, полученных на установке каталитического пиролиза этанола с подсистемой барботажной дозации //Микроэлектроника и информатика. Тезисы докладов. – МИЭТ, 2007, с. 11.