

И Р материалов и технологий

П. ХАРРИС

Углеродные
нанотрубы и
родственные
структуры.
Новые материалы
XXI века

Перевод с английского под
редакцией и с дополнением
Л.А. Чернозатонского

ТЕХНОСФЕРА

Москва

2003

Углеродные нанотрубы и родственные структуры.

Новые материалы XXI века

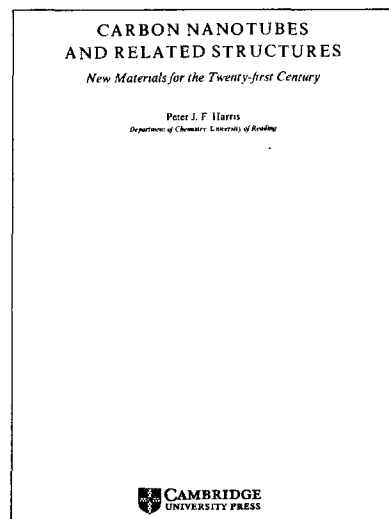
Москва:

Техносфера, 2003. — 336 с. ISBN 5-94836-013-X

Первая монография по углеродным нанотрубам. Книга будет интересна химикам, физикам, материаловедам и инженерам, работающим с углеродными материалами, фуллеренами и непосредственно связанными с ними структурами, такими как углеродные наночастицы и неуглеродные фуллерены.

Книга написана в ясной и сжатой форме с представлением богатого иллюстративного материала. Она является прекрасным введением в новый мир нанотрубных структур.

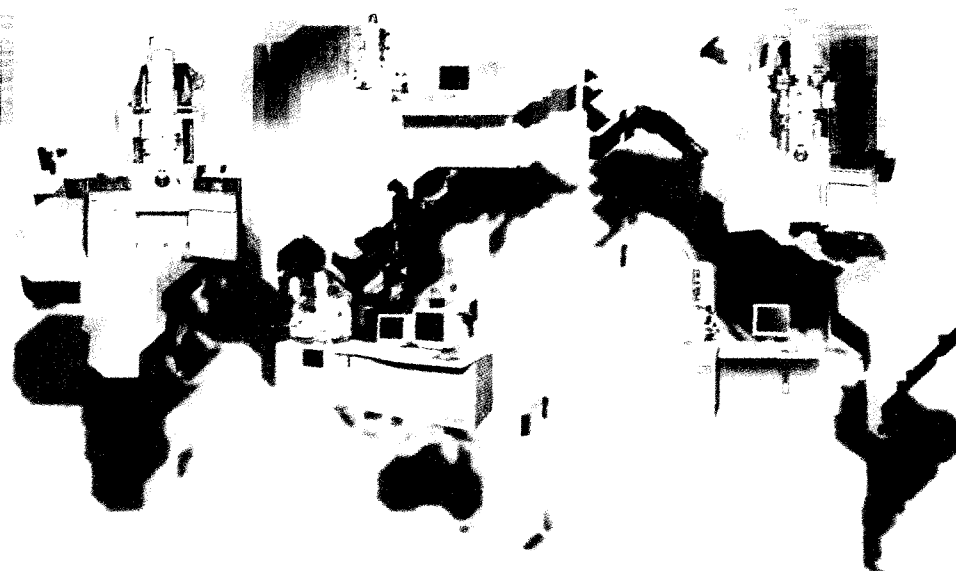
Монография рассматривает методы приготовления, механизмы роста, технологию и физику структур; нанокапсулы и трубы-нанотесты; механические свойства углеродных нанотруб; искривленные кристаллы, неорганические фуллерены и наностержни; углеродные луковичи и сферoidalный углерод; перспективные направления исследований в данной области.



© Cambridge University Press 1999
© 2003, ЗАО «РИЦ «Техносфера»
перевод на русский язык,
оригинал-макет, оформление.

ISBN ISBN 5-94836-013-X
ISBN 0 521 55446 2 (англ.)

JEOL



ЭЛЕКТРОННЫЕ РАСТРОВЫЕ И ПРОСВЕЧИВАЮЩИЕ МИКРОСКОПЫ
АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИСТАВКИ К ЭЛЕКТРОННЫМ МИКРОСКОПАМ
РЕНТГЕНО-СПЕКТРАЛЬНЫЕ МИКРОАНАЛИЗАТОРЫ
РЕНТГЕНОФЛЮОРЕСЦЕНТНЫЕ АНАЛИЗАТОРЫ
ДРУГОЕ НАУЧНОЕ И АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

TOMAS TOKYO BOEKI LTD.

ОФИЦИАЛЬНЫЙ ПРЕДСТАВИТЕЛЬ JEOL
50 лет на рынке России и СНГ

МОСКОВСКОЕ ПРЕДСТАВИТЕЛЬСТВО

125009 г. Москва, ул. Тверская, д. 16/2, стр. 1 Тел./факс: (095)933-2838

E-mail: systems@tokyo-boeki.ru

WWW.: <http://www.tokyo-boeki.ru>

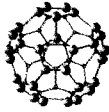
Содержание

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА	14
ГЛАВА 1. ВВЕДЕНИЕ	17
1.1. Открытие родственных фуллеренам углеродных нанотруб	20
1.2. Свойства многослойных нанотруб	21
1.3. Однослойные нанотрубы	24
1.4. Свидетельства существования углеродных нанотруб перед 1991 г.	26
1.5. Исследование нанотруб	28
1.6. Организация книги	30
1.7. Дополнение редактора	31
Литература	34
ГЛАВА 2. СИНТЕЗ: МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ, МЕХАНИЗМЫ РОСТА И ТЕХНОЛОГИИ	37
2.1. Производство многослойных нанотруб: некаталитические методы	39
2.1.1. Техника дугового испарения	39
2.1.2. Качество нанотрубных образцов, производимых при дуговом испарении	42
2.1.3. Проблемы безопасности	43
2.1.4. Конденсация углеродного пара в отсутствие электрического поля	44
2.1.5. Пиролитические методы	46
2.1.6. Электрохимический синтез нанотруб	46
2.2. Эксперименты по нагреву фуллереновой сажи	47
2.3. Каталитически приготовленные многослойные нанотрубы	51
2.3.1. Происхождение	51
2.3.2. Механизмы роста каталитически получаемых нанотруб	53
2.3.3. Синтез протяженных нанотруб при катализе	56
2.4. Нанотрубы на ТЭМ сетках-подложках: предупреждающее слово	58
2.5. Однослойные нанотрубы	60
2.5.1. Открытие	60
2.5.2. Последующая работа по однослойным нанотрубам	62
2.5.3. Нанотрубные «жгуты»	65
2.6. Теории роста нанотруб	66
2.6.1. Общие замечания	66
2.6.2. Почему нанотрубы остаются открытыми во время роста?	68
2.6.3. Свойства дуговой плазмы	69
2.6.4. Альтернативные модели	70
2.6.5. Рост однослойных нанотруб	71
2.7. Очистка многослойных труб	73
2.8. Очистка однослойных труб	76
2.9. Выравнивание нанотрубных образцов	77
2.10. Контроль длины углеродных нанотруб	78
2.11. Анализ исследований	79
Литература	80
ГЛАВА 3. СТРУКТУРА	85
3.1. Классификация трубчатых биологических структур	86
3.2. Связь в углеродных материалах	89
3.3. Структура углеродных нанотруб: теоретический анализ	91
3.3.1. Векторное обозначение для углеродных нанотруб	91
3.3.2. Элементарные ячейки нанотруб	93
3.3.3. Многослойные нанотрубы	95
3.3.4. Теория закрытия нанотруб	97
3.3.5. Классификация нанотруб по симметрии	101
3.3.6. Локтевые соединения, торы и змеевики	103
3.3.7. Массивы однослойных нанотруб	106
3.4. Физическая стабильность углеродных нанотруб	107
3.5. Экспериментальные исследования структуры нанотруб: многослойные нанотрубы	108
3.5.1. Методы исследования	108
3.5.2. Слоистая структура: экспериментальные наблюдения	110
3.5.3. Слоистая структура: модели	111
3.5.4. Электронная дифракция	115
3.5.5. Изображения в горизонтальной проекции, полученные с помощью ВРЭМ	117
3.5.6. Профиль поперечного среза многослойных нанотруб	117
3.5.7. ВРЭМ исследования структуры шапок	120
3.5.8. Локтевые соединения и разветвленные структуры	123
3.6. Экспериментальные исследования нанотрубной структуры: однослойные нанотрубы	125
3.6.1. Высокорастворяющая электронная микроскопия и электронная дифракция	125

3.6.2. Сканирующая зондовая микроскопия	127
3.6.3. Нанотрубные обручи и удвоение диаметра	129
3.7. Структура углеродных наночастиц	131
3.8. Наноконусы	134
3.9. Заключение	134
Литература	136
ГЛАВА 4. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОНАТРУБ	139
4.1. Электронные свойства графита и углеродных волокон	140
4.1.1. Зонная структура графита	140
4.1.2. Транспортные свойства графита, неупорядоченных углеродов и углеродных волокон	142
4.1.3. Магнетосопротивление графита и углеродных волокон	143
4.2. Электронные свойства нанотруб: теория	144
4.2.1. Зонная структура однослойных нанотруб	144
4.2.2. Зонная структура многослойных нанотруб	149
4.2.3. Электронный транспорт в нанотрубках	150
4.2.4. Нанотрубные соединения	150
4.2.5. Электронные свойства нанотруб в магнитном поле	151
4.3. Электронные свойства нанотруб: экспериментальные измерения	153
4.3.1. Измерения сопротивления многослойных нанотруб	153
4.3.2. Измерения сопротивления однослойных нанотруб	161
4.3.3. Допирование нанотрубных пучков	165
4.3.4. Электронный спиновый резонанс	166
4.4. Магнитные свойства нанотруб	170
4.5. Оптические свойства нанотруб	172
4.6. Колебательные спектры нанотруб	173
4.6.1. Симметрия колебательных мод	173
4.6.2. Экспериментальные ИК- и Раман-спектры: многослойные нанотрубы	176
4.6.3. Экспериментальные ИК- и Раман-спектры: однослойные нанотрубы	178
4.7. Спектроскопия электронных энергетических потерь нанотруб	182
4.8. Нанотрубные полевые эммитеры	182
4.9. Заключение	184
Литература	186

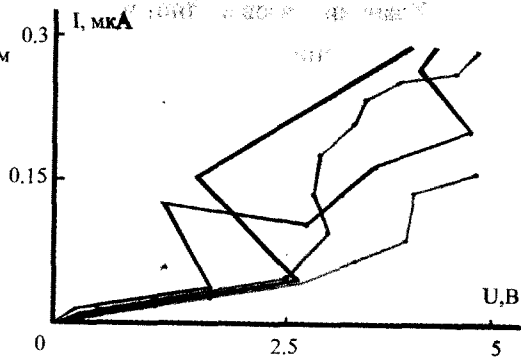
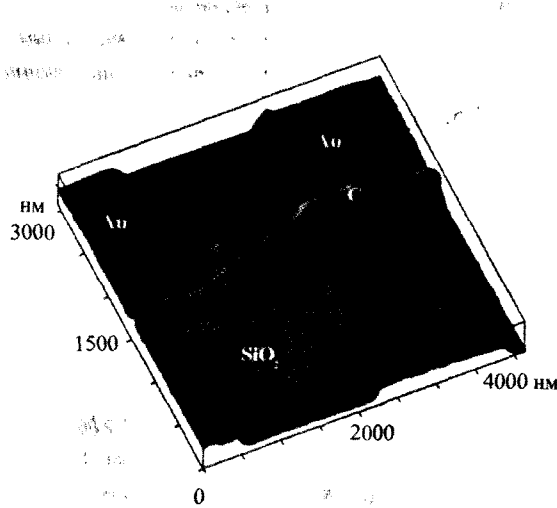
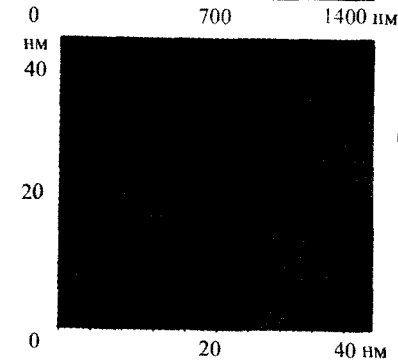
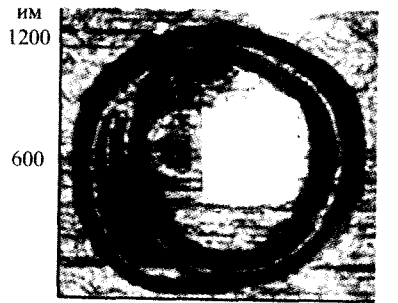
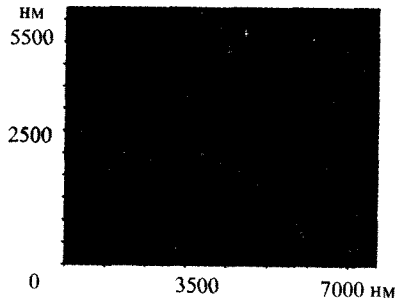
ГЛАВА 5. НОНОКАПСУЛЫ И НАНОТЕСТ-ТРУБЫ	191
5.1. Металлофуллерены	192
5.2. Заполнение нанотруб и наночастиц при дуговом испарении	194
5.2.1. Ранние работы	194
5.2.2. Дальнейшие исследования	195
5.3. Приготовление заполненных наночастиц из микропористого углерода	198
5.4. Свойства заполненных наночастиц	199
5.4.1. Защита от деградации под воздействием окружающей среды	199
5.4.2. Капсулирование магнитных материалов	200
5.4.3. Капсулирование радиоактивных материалов	200
5.5. Технегаз	202
5.6. Раскрытие и заполнение нанотруб при использовании химических методов и капиллярности	203
5.6.1. Работа Аджайяна и Ииджимы	203
5.6.2. Селективное раскрытие при использовании газофазных оксидантов	204
5.6.3. Раскрытие при действии азотной кислоты	206
5.6.4. Альтернативные жидкофазные оксиданты	208
5.6.5. Заполнение расплавленными материалами	209
5.6.6. Эксперименты по эффектам капиллярности и смачиванию	210
5.6.7. Химия и кристаллизация в нанотрубках	212
5.6.8. Биологические молекулы в нанотрубках	215
5.7. Заполнение однослойных нанотруб	216
5.8. Хранение газов в нанотрубках	218
5.9. Обсуждение	219
Литература	220
ГЛАВА 6. ПРЕДЕЛЬНОЕ УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО? МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НОНАТРУБ	223
6.1. Обычные углеродные волокна	224
6.2. Графитовые вискеры	226
6.3. Каталитически выращенные углеродные волокна	228
6.4. Механические свойства углеродных нанотруб	228
6.4.1. Теоретические предсказания	228
6.4.2. Качественные экспериментальные наблюдения с помощью ТЭМ	229
6.4.3. Количественные экспериментальные ТЭМ наблюдения	235
6.4.4. Экспериментальные наблюдения, использующие сканирующую зондовую микроскопию	236

Научно-исследовательский институт физики фуллеренов
и новых материалов РАЕН



НИИ ФФНМ РАЕН (ак. Петрик В.И.) в 2000-2001 г.г. впервые создали способ холодной деструкции графитовых соединений и получен новый супрамолекулярный углеродный материал, содержащий смесь наноструктурных элементов (углеродные нанотрубки, однослойные и многослойные, нанокольца, нанофракталы и др.).

Совместно с МИЭТ (д.ф.-м.н. Неволин В.К.) на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47N фирмы "НТ-МДТ", г. Зеленоград (д.т.н. Быков В.А.) при комнатной температуре были получены топограммы прямых, кольцевых и ветвящихся нанотрубок, а так же создан двухэлектродный элемент на углеродных нанотрубках, допированных Pt-Pd и измерены его вольт-амперные характеристики.



За дополнительной информацией обращаться по адресу:
Россия, 119002, г. Москва, Кривоарбатский пер., 16/22, а/я 28.
Тел.: 291-99-72, 241-66-67, 974-87-62.

www.fulleren.ru E-mail: fuller@fulleren.ru



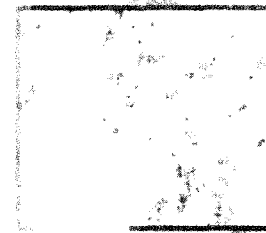
АСТРИН-ХОЛДИНГ

Многослойные
фуллероидные
наночастицы
Астралены

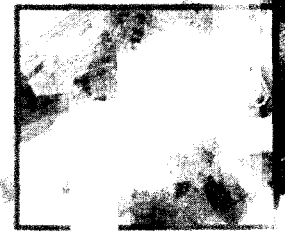
Полидисперсные
многослойные
углеродные
нанотрубки

Применение:

- добавка-модификатор для полимерных и неорганических композиционных материалов, а также композиционных сплавов;
- компонент специализированных сорбентов;
- антифрикционная добавка к конструкционным материалам и смазкам;
- элемент холодных катодов;
- элемент нелинейно-оптических систем, в том числе широкополосных ограничителей лазерного излучения;
- компонент фотохимических генераторов синглетного кислорода;
- компонент новых онкотерапевтических и антивирусных препаратов



Микрофотография раленов



Структура Астраленов

Основные параметры:

	Астралены	Нанотрубки
1. Содержание углерода, не менее, %	99,99	99,99
2. Насыпная плотность, г/см ³	0,6-0,8	0,6-0,8
3. Истинная плотность, г/см ³	2,2	2,0-2,1
4. Средний размер частиц, нм	80-150	20-3000
5. Средний размер пор, нм	20-60	2-4
6. Степень графитации, не более, %	0,2	0,02
7. Термобароустойчивость (3000 С не менее, кБар)	50	-
8. Межслоевые расстояния, нм	0,342	0,342
9. Сорбция по СС1 ₂ , не менее, мл/г	50	200
10. Электрическое сопротивление (при 120 МПа), не более, Ом*м	2,5*10 ⁻⁴	1,5*10 ⁻⁴
11. Плотность газа холодной эмиссии (1000В мм ² / 10 ⁻³ мм рт.ст.), не менее мА/см ²	1	10

198095, Россия, г. Санкт-Петербург,
ул. Промышленная, дом 7
Тел./факс: (812) 186-16-19
E-mail: astriin@inbox.ru

6.5. Углеродные нанотрубные композиты	239
6.5.1. Введение	239
6.5.2. Связь между нанотрубками и матрицей	240
6.5.3. Аспектное отношение	242
6.5.4. Эксперименты по внедрению нанотрубок в матрицу	243
6.5.5. Применения композитов, содержащих нанотрубки	245
6.6. Нанотрубки как острия для сканирующих зондовых микроскопов ..	246
6.7. Обсуждение	248
Литература	250
ГЛАВА 7. ИЗОГНУТЫЕ КРИСТАЛЛЫ, НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ФУЛЛЕРЕНА И НАНОСТЕРЖНИ	253
7.1. Хризотил и имоголит	254
7.2. Неорганические фуллерены из слоистых металлических дихалькогенидов	258
7.2.1. Синтез халькогенидных фуллеренов	258
7.2.2. Структура халькогенидных фуллеренов	261
7.2.3. Неорганические фуллерены как твердотельные смазочные материалы	262
7.3. Нанотрубки и наночастицы состоящие из бора и азота	264
7.3.1. Бор-углеродно-нитридные трубы	264
7.3.2. Чисто нитрид-борные трубы и наночастицы	265
7.3.3. Структура нитрид-борных труб и наночастиц	269
7.4. Карбидные наностержни	272
7.5. Обсуждение	272
Литература	274
ГЛАВА 8. УГЛЕРОДНЫЕ ЛУКОВИЦЫ И ШАРОВИДНЫЙ УГЛЕРОД	277
8.1. Углеродные луковичи	277
8.1.1. Открытие	277
8.1.2. Эксперименты Угартэ: облучение катодной сажи	279
8.1.3. Получение луковичи из других углеродных форм	279
8.1.4. Структура углеродных луковичи	282
8.1.5. Механизм образования углеродных луковичи	285
8.1.6. Стабильность углеродных луковичи	287
8.1.7. Производство углеродных луковичи в больших количествах ..	288
8.1.8. Образование алмаза внутри углеродной частицы	289
8.2. Сферические графитовые частицы в саже	291
8.2.1. Происхождение	291
8.2.2. Механизм роста: традиционный подход	291
8.2.3. Икоспиральный механизм роста	293

8.2.4. Структура углеродной сажи	296
8.3. Чугун с шаровидным графитом	299
3.3.1. История	299
8.3.2. Структура шаровидного графита	302
8.3.3. Процесс осаждения	305
8.4. Сфероидальные структуры в мезофазной смоле	305
8.5. Обсуждение	307
Литература	308
ГЛАВА 9. БУДУЩИЕ НАПРАВЛЕНИЯ	311
9.1. На пути к химии углеродных нанотрубок	312
9.2. Новые чисто углеродные структуры	313
9.3. Нанотрубки в нанотехнологии	314
9.4. Финальные мысли	317
Литература	317
ГЛАВА 10. НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НОНАТРУБНЫХ СТРУКТУР	319
10.1. Общее состояние в мировом процессе УНТ технологий	319
10.2. Наножидкостные устройства	320
10.3. Газовые датчики	321
10.4. Работают острия нанотрубок	322
10.4.1. Новый миниатюрный рентгеновский аппарат	322
10.4.2. Микроскоп ближнего оптического поля	322
10.4.3. Нановибратор	323
10.5. УНТ в электронике	324
10.5.1. Электрические контакты между компонентами микросхем ..	324
10.5.2. УНТ полевой транзистор - конкурент кремниевого	325
10.5.3. Разделение ОСНТ по типу проводимости	326
10.6. Пряжа из УНТ нитей	327
10.7. Организация углеродных нанотрубных пучков на подложках ..	328
10.8. Новые полевые эмиттеры для экранов	328
10.9. Снижение работы выхода электрона с однослойных нанотрубок, допированных калием	329
10.10. ОСНТ наноизлучатель света	329
10.11. Новая информация о нанотрубках	330
Литература	331
Предметный указатель	334

Предисловие редактора перевода

Нанотехнология — наука об изготовлении и свойствах элементов техники на атомном и молекулярном уровне — у всех сейчас «на слуху». Наноприборы и наномашинны из таких элементов из области фантазий уже переходят в современную жизнь. И частью этой науки является быстро растущая ветвь нанотрубных и фуллеренных исследований, привлечших сотни исследовательских групп физиков, химиков и материаловедов.

Проблема создания наноструктур с заданными свойствами и контролируемыми размерами входит в число важнейших проблем XXI века. Ее решение революционизирует электронику, материаловедение, механику, химию, медицину и биологию.

Перед вами первая и пока единственная по широте охвата монография по углеродным нанотрубам. Эта книга несмотря на ее возраст не потеряла своей актуальности. Она уже завоевала широкую популярность на Западе и стала классической, поскольку умело сочетает научную строгость с достаточно популярным изложением научно-технических основ недавно зародившейся области нанотрубных исследований. В ней обсуждаются как углеродные структуры, включая родственные нанотрубам углеродные наночастицы, так и их неорганические «родственники». Отметим, что изучению их свойств и применений только за последние 3 года посвящено более 5 тысяч работ и обзоров.

Углеродные нанотрубы (УНТ) являются уникальными макромолекулярными системами. Их весьма малый нанометровый диаметр и большая микронная длина указывают на то, что они наиболее близки по своей структуре к идеальным одномерным (1D) системам. Поэтому УНТ — идеальные объекты для проверки теории квантовых явлений, в частности, квантового транспорта в низкоразмерных твердотельных системах. Они химически и термически стабильны по крайней мере до 2000К, обладают превосходной теплопроводностью, уникальными прочностными и механическими характеристиками. К слову сказать, буквально на днях поступило сообщение, что правительство США приняло программу по созданию спутникового «поводка» из самой прочной в мире УНТ нити, тянущейся от центра управления на Земле до самого спутника.

Надо отметить, что российские ученые, несмотря на известные всем трудности переходного периода истории нашей страны, активно принимали и принимают участие в этой области. Еще в конце 1991 г., когда Ииджима доложил о первом наблюдении многослойных нанотруб, я фантазировал о различных возможных иных, чем известный уже тогда фуллерен, полых углеродных структурах, рассуждая так: если фуллерен разрезать пополам и между половинками вставить свернутый в цилиндр кусок графитового листа, то должен получиться баррелен — вытянутая бочкообразная молекула. Расчет такой молекулы, проведенный в группе И.В.Станкевича (Институт элементоорганических соединений РАН), показал ее высокую устойчивость и указал на отличные проводящие свойства «бесконечного» по длине ее аналога — нанотрубы. А получаться такие молекулы, как мне думалось, должны были бы в сходных с приготовлением фуллеренов условиях, но в присутствии потоковой составляющей углеродного пара, которая и определяет рост нанотрубы. Осенью 1991 г. эти идеи обсуждались на теоретическом семинаре В.Л. Гинзбурга в ФИАН'е. На их основе в конце этого же 1991 г. З.Я. Косаковской (Институт радиотехники и электроники РАН) был успешно осуществлен оригинальный метод приготовления пленок, содержащих УНТ, при выбивании электронным пучком углеродного факела из графита. Е.А. Федоров (Московский государственный университет) СТМ исследованиями подтвердил присутствие тубеленных молекул. Статья об этом появилась в «Письмах в ЖЭТФ» в начале 1992 г. одновременно с работой Аджайяна и Эбессена в Nature, где в дуговом разряде был разработан метод получения УНТ в макроколичествах. В 1994 г. группа исследователей во главе с Ю.В. Гуляевым (Институт радиотехники и электроники РАН) впервые доложили о высокоэффективной полевой эмиссии электронов с нанотруб на конференциях: 7-th International Vacuum Microelectronics Conference'94 и Boston MRS'94 Fall Meeting.

Сейчас это уже признанный факт, и эмиссия с УНТ (см. Главу 10) стала применяться в различных приборах. Так, южно-корейская фирма Samsung уже в 1999 г. сделала макет цветного телевизора с дисплеем на нанотрубках, а известная в мире фирма Motorola лицензирует сейчас технологию дисплеев на нанотрубках, базируясь на опыте производства УНТ при низких температурах с задаваемой ориентацией с их использованием в крупногабаритных плоскочастотных дисплеях. Эта технология даст производителям возможность создавать дисплеи с качеством изображения, сравнимого с качеством изображения плазменных и LCD дисплеев, но по более низкой цене. По словам специалистов Motorola, используя новую

технологии, можно создавать дисплеи с диагональю более 50 дюймов и толщиной 1 дюйм, например для рекламных щитов.

В электронике и оптоэлектронике наряду с транзисторами и наноисточниками света, использующими УНТ, ожидают своего использования нелинейные элементы из многотерминальных соединений нанотруб (диоды, переключатели, ограничители тока и др.). УНТ нанопружины, нановибраторы, элементы механоэлектрических микромашин ждут широкого выхода к потребителю.

Простота структуры нанотруб позволяет развивать новые теоретические модели структур из них. Поэтому новые неожиданные применения ждут УНТ в будущем, особенно это касается применений в биологии (манипулирование молекулами внутри клетки, искусственные нейронные сети, наномеханическая память и др.).

Конечно, все это ставит перед исследователями много вопросов: можно ли тиражировать УНТ заданной структуры и диаметра? Можно ли при усовершенствовании старых и создании новых методов синтеза УНТ наладить многотоннажное производство для их широкого использования в композитах? Можно ли синтезировать совершенные кристаллы УНТ подобно фуллеритам C_{60} , создавая легкие пористые твердые и сверхтвердые материалы? Можно ли будет получить высокотемпературные сверхпроводники из нанотруб (не обязательно на углеродной основе)?

Несомненно, будущее нанотруб таит много такого, «что и не снилось мудрецам».

В конце хочу выразить благодарность моим аспирантам Инне Пономаревой и Елене Михеевой за помощь в переводе Глав 3, 5, 7, 8.

Москва

Сентябрь 2003

Леонид А. Чернозатонский

ГЛАВА I

ВВЕДЕНИЕ

В конце концов, под сканирующим электронным микроскопом последние «подпорки» атомов должны быть заменены рядами окончательных суб-суб-миниатюрных «растяжек» такого порядка размера, где мы уже говорим об атомном диаметре Эти последние растянутые «проволочки» будут просто химическими связями.

Хуг Кеннер, Баки: Экскурсия по Бакминстеру Фуллеру

Способность углерода соединяться с самим собой и с другими атомами в ансамблевые различные комбинации цепочек и колец является основой для такой всеобъемлющей научной дисциплины, как современная органическая химия. Однако до недавнего времени мы знали только два типа чисто углеродных кристаллических структур: алмаза и графита — естественно образующихся аллотропных модификаций углерода. Несмотря на огромные усилия нескольких всемирно известных химиков-синтетиков, все попытки приготовить новые формы молекулярного или полимерного углерода ни к чему не привели: элегантные чисто углеродные структуры Роальда Хоффманна, Орвилла Чапмена и других оставались прочно в царстве чистого вымысла. В конечном итоге прорыв, который революционизировал науку об углероде, пришел не из химии органического синтеза, а из экспериментов по кластерам, формирующимся при лазерном испарении графита.

Гарри Крото из Университета Сассекса, Ричард Смолли из Райс Университета Хьюстона имели различные причины для проявления интереса к синтезу углеродных кластеров. С начала 60-х годов Крото увлекся процессами, происходящими на поверхности звезд. Он полагал, что эксперименты по испарению графита могут дать ключ к пониманию таких процессов. С другой стороны, Смолли, работая несколько лет над синтезом кластеров, использовал лазерное испарение, концентрируясь главным образом на Si и GaAs. Но он также заинтересовался тем, что может получиться при испарении углерода. В августе 1985 г. два ученых собрались в Райсе и вместе с группой коллег и студентов начали новую знаменитую серию экспериментов по испарению графита. Они были сразу же ошеломлены удивительным результатом. В распределении газофазных углеродных кластеров, обнаруженном

масс-спектрометрией, C_{60} бесспорно доминировал над всеми. Это превосходство становилось даже более заметным в условиях, при которых увеличивалось время «отжига» кластеров в гелии. Не было никакого очевидного сразу объяснения тому, что получилось, ничего специального об открытых структурах из 60 атомов. Момент эврики пришел, когда они осознали, что закрытый кластер из точно 60 углеродных атомов должен иметь структуру, уникальную по стабильности и симметрии, как показано на рис. 1.1. Хотя они не имели никакого прямого доказательства для предположения такой структуры, последующее исследование подтвердило их правильность. Открытие C_{60} , опубликованное в ноябре 1985 г. в Nature (1.1), имело воздействие, быстро распространившееся за пределы академической химической физики, и обозначило начало новой эры в науке об углероде (1.2-1.5).

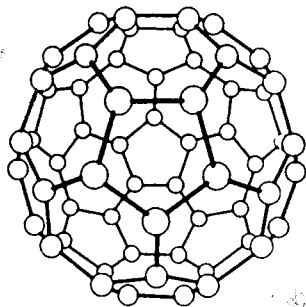


Рис. 1.1. C_{60} : буминстерфуллерен.

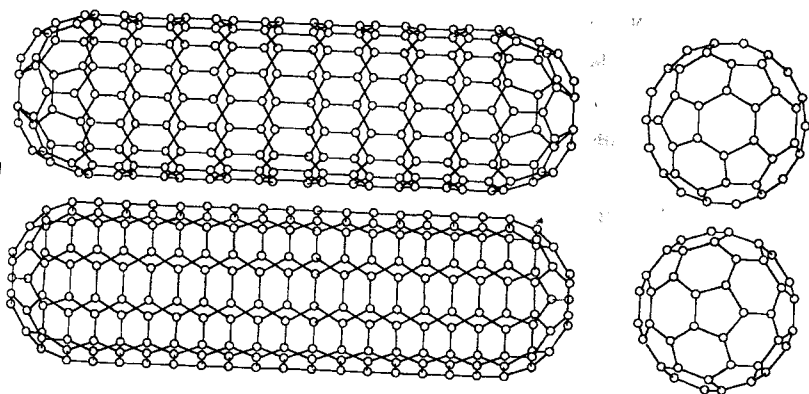


Рис. 1.2. Рисунки двух нанотрубок, которые могут быть закрыты половинкой C_{60} молекулы (1.7). (а) Зигзагная (9,0) структура, (б) кресельная (5,5) структура (см. Главу 3, где объясняются индексы).

Однако вначале дальнейший прогресс шел медленно. Главной причиной было то, что количество C_{60} , получаемое в экспериментах Крото - Смолли, было мизерным: «дуновением в гелиевом ветре». Чтобы C_{60} мог стать более, чем лабораторным курьезом, нужно было найти какой-то путь для его получения в большом объеме. В конце концов, было очевидно, что нужна технология, очень похожая на Крото-Смолливскую. Вольфганг Кретчмер из Института Макса Планка Гайдельберга и Дональд Хаффман из Аризонского Университета со своими соавторами использовали вместо мощного лазера простую угольную дугу для испарения графита и снова в атмосфере гелия. Они собрали сажу, которая осела на стенки камеры (1.6). Диспергирование сажи в бензоле привело к получению красного раствора, после просушки которого получались замечательные пластинчатые кристаллы «фуллерита»: 90% C_{60} и 10% C_{70} . Работа Кретчмера и Хаффмана, опубликованная в 1990 г., показала, что макроскопические количества C_{60} можно получать, используя методы, приемлемые для любой лаборатории, и это вызвало поток исследований.

Углеродные нанотрубки, основной объект этой книги, может быть, самые важные плоды этого исследования. Эти «молекулярные углеродные волокна», открытые в 1991 г. электронным микроскопистом Сумио Ииджимой из NEC лабораторий в Японии, состоят из крохотных цилиндров графита, закрытых с обоих концов крышками, которые содержат ровно шесть пентагональных колец. Мы можем проиллюстрировать их структуру, рассматривая две «архитипичные» углеродные нанотрубки, которые можно образовать разрезанием C_{60} — молекулы пополам и помещением графенового цилиндра между этими двумя половинками. Разделяя C_{60} параллельно одной из осей третьего порядка, получаем зигзагную нанотрубку, показанную на рис. 1.2(а), тогда как разрезая C_{60} вдоль оси пятого порядка, получаем креслообразную нанотрубку, показанную на рис. 1.2(б). Термины «зигзаг» и «кресло» относятся к расположению гексагонов по окружности. Имеется третий класс структур, в которых гексагоны располагаются по спирали вокруг оси трубы (см. Главу 3). Экспериментально трубы вообще не так уж совершенны, как показано на рис. 1.2. Они могут быть как многослойными, так и однослойными.

Углеродные нанотрубки завоевали воображение одинаково как физиков, так и химиков и материаловедов. Физиков привлекли их необычные электронные свойства, химиков — их возможность служить трубами-нанощупами, а материаловедов — их потрясающая жесткость, прочность и упругость. На более гипотетическом уровне нанотехнологи рассматривают

возможные устройства передач и подшипников на основе нанотруб. В этой книге предпринята попытка перекрыть как все наиболее важные области нанотрубных исследований, так и провести обсуждение подобных структур, таких, как наночастицы, углеродные луковицы и «неорганические фуллерены». Эта открывающая книгу глава начинается с короткого рассказа об открытии углеродных нанотруб и потом описывает некоторые основные характеристики нанотруб, синтезированных дуговым испарением. Далее обсуждаются доказательства существования нанотруб, полученные перед 1991 г., и суммируются некоторые направления, в которых развивается исследование нанотруб. И в конце приводится схема организации данной книги.

1.1. Открытие углеродных нанотруб, родственных фуллеренам

Ииджима был очарован статьей Кретчера и Хаффмана в *Nature* и решил начать детальное ТЭМ-изучение сажи, получаемой их методом. Он имел основательные причины считать, что она может содержать некоторые интересные структуры. Десятью годами раньше он исследовал сажу, образованную в установке дугового испарения, очень похожей на установку Кретчера и Хаффмана, и обнаружил разнообразие новых углеродных архитектур, включая жестко изогнутые, закрытые наночастицы и продолговатые трубообразные структуры (1.8, 1.9). Может, и такие частицы также присутствуют в К-Х-саже? Первоначальные ТЭМ-исследования высокого разрешения были разочаровывающими – сажа, собранная со стенок камеры дугового испарения, была почти полностью аморфной с мало очевидной протяженной структурой. В конце концов Ииджима отказался от рыскания по саже, получаемой со стенок камеры, и обратил внимание на твердый цилиндрический осадок, который формировался на графитовом катоде после дугового испарения. Тут его усилия наконец вознаградились. Вместо аморфной массы катодная сажа содержала целый ряд новых графитовых структур, и наиболее изумляющими из них были длинные полые волокна, более тонкие и более совершенные из когда-либо виденных. Прекрасные изображения Ииджимы углеродных нанотруб, показанные впервые на конференции в Ричмонде (Вирджиния, США) в октябре 1991 г. и опубликованные в *Nature* месяцем позже (1.10), побудили «фуллеренных» ученых в мире снова осмотреть использованные угольные катоды, ранее выбрасываемые как старье.

1.2. Свойства многослойных нанотруб

Типичный образец катодной сажи, содержащей нанотрубы, представлен на рис. 1.3(а) при среднем увеличении. Как можно увидеть, нанотрубы сопровождаются другим материалом, включающим наночастицы (полые фуллереноподобные структуры) и некоторый аморфный углерод. Нанотрубы колеблются по длинам от нескольких десятков нанометров до нескольких микрометров, а по внешнему диаметру – от 2.5 до 30 нм. При высоком разрешении, как на рис. 1.3(б), можно увидеть индивидуальные слои, образующие концентрические трубки. Довольно часто можно наблюдать, что центральная полость нанотрубки пересекается графитными слоями, фактически закрывающими шапки одну или более внутренних труб и уменьшающими общее число слоев в данной трубке. Пример этого приведен на рис. 1.4, где отдельный слой образует шапку центральной трубки, уменьшая число концентрических слоев от шести до пяти.

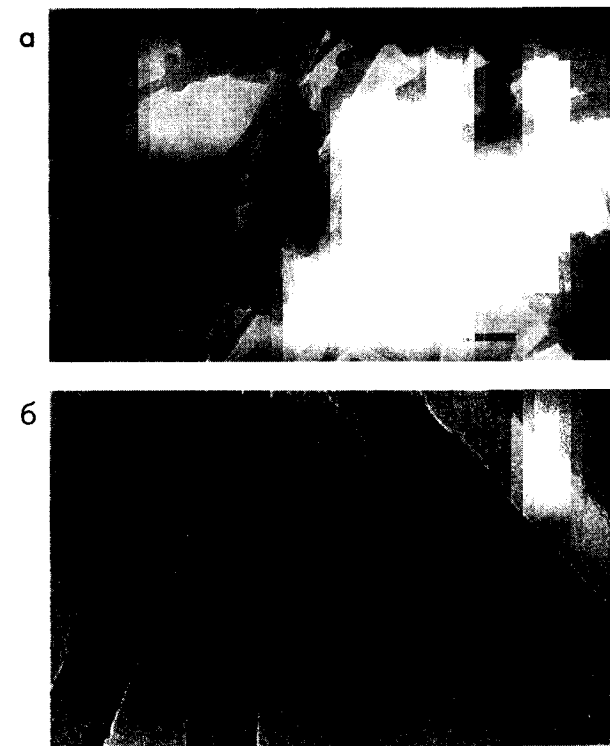


Рис. 1.3. (а) ТЭМ-изображение содержащей нанотрубы сажи. Масштабная шкала 100 нм. (б) Сильно увеличенное изображение отдельных труб. Масштабная шкала 10 нм.



Рис. 1.6. Японская бамбуковая ваза, которая включает пентагональные и гептагональные кольца. (С разрешения проф. Ейджи Осава).

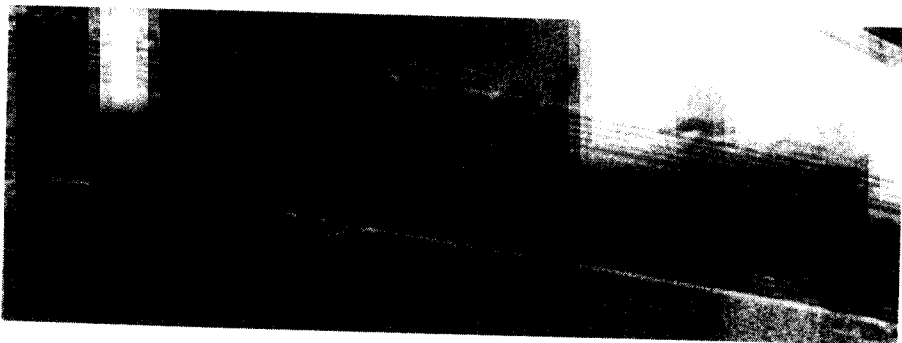


Рис. 1.4. Изображение высокого разрешения многослойной нанотрубы с «внутренней шапкой». Масштабная шкала 5 нм.

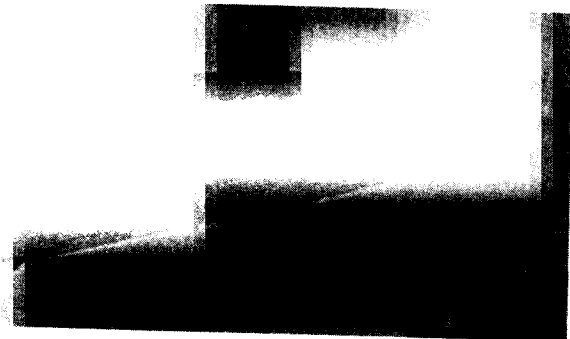


Рис. 1.5. Изображение типичной шапки многослойной нанотрубы. Масштабная шкала 5 нм.

Как отмечалось выше, почти все трубы закрыты с обоих концов шапками, которые содержат пентагональные углеродные кольца. На практике шапки бывают редко полусферами по форме, но могут быть разнообразных морфологий, типичный пример которых приведен на рис. 1.5. Часто наблюдаются более сложные структуры шапок из-за присутствия гептагональных колец наряду с пентагональными (1.11). Ииджима часто иллюстрирует роль, играемую пентагональными и гептагональными кольцами в нанотрубных шапках, ссылкой на искусство изготовления японской корзины, вид которой показан на рис. 1.6, где негексагональные кольца играют подобную топологическую роль. Структуры, аналогичные нанотрубным, встречаются также среди вирусов (см. Главу 3) и, может быть, неизбежно, среди архитектурных построений Букминстера Фуллера (рис. 1.7).

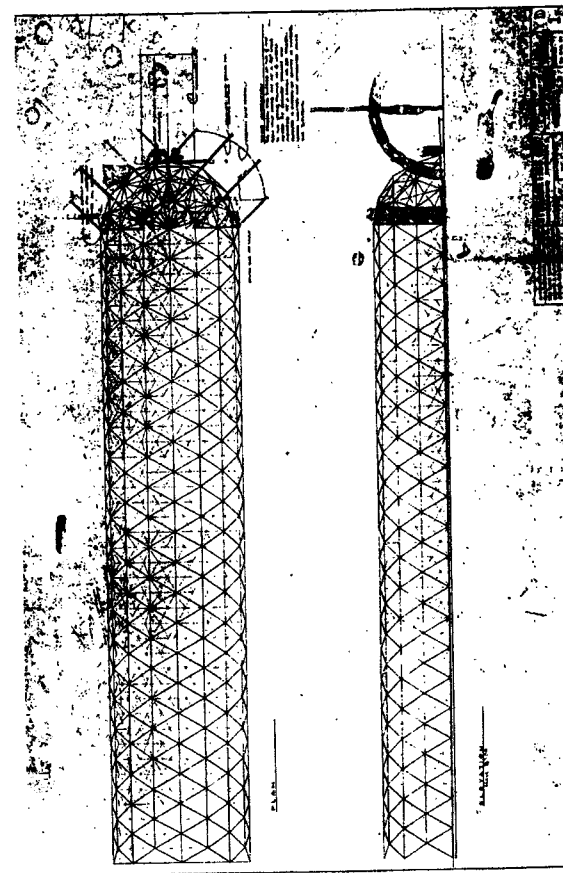


Рис. 1.7. Первоначальная «бакитруба»? Чертеж Букминстера Фуллера для входного павильона купола Union Tank Car Company, Baton Rouge, Louisiana (США) (1.12).

1.3. Однослойные нанотрубы

Нанотрубы, описанные Ииджимой в 1991 г., неизменно содержат как минимум два графитовых слоя и имеют внутренние диаметры около 4 нм. В 1993 г. Ииджима и Тошихаши Ичихаши из NEC и Дональд Бетюн с коллегами из IBM исследовательского центра Альмадены в Калифорнии независимо доложили о синтезе однослойных нанотруб (1.13, 1.14). Это оказалось чрезвычайно важным событием, поскольку однослойные нанотрубы должны были иметь структуру, приближающуюся к структурам «идеальных» нанотруб, показанных на рис. 1.2. Более того, однослойные нанотрубы сами по себе оказались весьма необычными. Хотя многослойные графитовые трубочки, получаемые при катализе, были известны много лет назад до открытия фуллереноподобных нанотруб, никаких однослойных углеродных нанотруб никто ранее не наблюдал. Первоначальное изображение образца из однослойных нанотруб (ОСНТ) показано на рис. 1.8(а). Видно, что их внешность совершенно отлична от образцов из многослойных нанотруб (МСНТ). Отдельные трубы имеют очень малые диаметры (порядка 1 нм) и скорее скручены и перемотаны, чем распрямлены. На этом изображении трубы загрязнены аморфным углеродом и каталитическими частицами. Последующие исследования позволили получать более чистые образцы. На рис. 1.8(б) показано изображение высокого разрешения отдельных труб.

Альтернативный метод приготовления однослойных нанотруб был описан в 1996 г. группой Смолли (1.16). Он, подобно оригинальному методу приготовления C_{60} , включал лазерное испарение графита и давал в результате высокий выход однослойных труб, необычайно однородных по диаметру. Такие довольно однородные трубы имели очень большую склонность формировать более выровненные пучки, чем получаемые при дуговом испарении, что побудило Смолли окрестить эти пучки нанотрубами «жгутами». В первых экспериментах было обнаружено, что образцы из жгутов содержали очень высокую составляющую однослойных нанотруб со специфической кресельной структурой. Это сообщение вызвало повышенный интерес (1.17), так как одной из проблем нанотрубных образцов было присутствие в них широкого диапазона различных структур. Однако последующая работа наводила на мысль о том, что образцы из жгутов могут быть менее однородными, чем думалось вначале. Тем не менее синтез нанотрубных жгутов дал большой толчок для нанотрубных исследований, и некоторые наиболее впечатляющие работы были выполнены на этих образцах.

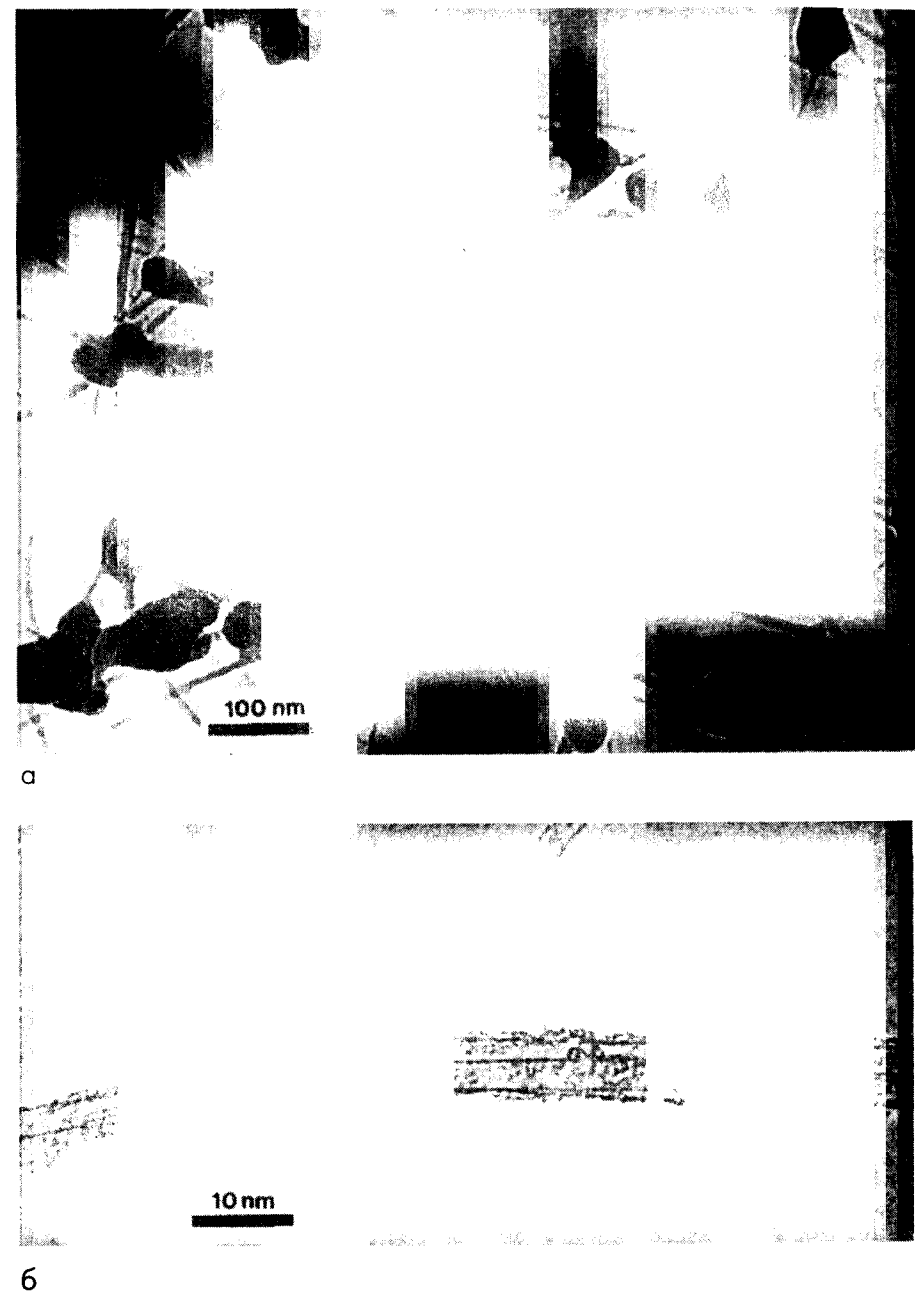


Рис. 1.8. Типичный образец однослойных нанотруб. (а) Общий вид, показывающий трубы, покрытые аморфным углеродом. Можно также увидеть частицы каталитического металла (Дональд Бетюн). (б) Изображение отдельных труб при более высоком разрешении (1.15).

1.4. Свидетельства существования углеродных нанотрубок перед 1991 г.

Открытие углеродных нанотрубок было немедленно признано важным событием и вызвало естественный вопрос – почему они не были открыты много лет тому назад?

Такой же вопрос задавался часто и о самом букминстер-фуллере. Казалось, вся техника, требуемая для приготовления и характеристики этих материалов, была известна уже десятилетия, так почему мы должны были ждать так долго? В случае нанотрубок, по-видимому, часть ответа заключается в том, что их видели ранее, но просто не признавали за новую и важную форму углерода. С исторической точки зрения, интересно проследить за доказательствами существования «бакитрубок» перед 1991 г., но это не должно исключать важность работы Ииджимы, которая первой оценила полностью природу и важность таких структур.

Письмо в *Nature* в октябре 1992 г. утверждало, что нанотрубки наблюдали ранее, в 1953-м (1.18). Автор описывал нитеподобные структуры, полученные при реакции CO и Fe₃O₄ при 450⁰C, которые, как он полагал, были «подобны, если не идентичны», углеродным нанотрубам. Это иллюстрирует тщательность, которую нужно предпринимать в оценке претензий на первоначальное открытие в этой области. Известно, что замечательные трубочки углерода производились каталитическими методами многие годы, но они были далеки от совершенной структуры фуллереноподобных труб, которая обсуждается в Главах 2 и 3. Трубы не были закрыты фуллереноподобными крышками, так как обычно металлическая частица присоединялась к ее концу. Хотя имелось достаточно большое количество исследований по углеродным трубочкам, полученным при катализе (например, 1.19), эти несовершенные структуры не претендовали на широкий диапазон потенциальных применений, который стал возможным для фуллереноподобных нанотрубок.

Рядом авторов также отмечались подобию между углеродными нанотрубками и графитовыми усами (вискерами) – углеродных волокон высокосовершенной формы, полученных впервые Роджером Бэконом в 1960-м (1.20). Несомненно, что технология, используемая для получения вискеров и включающая углеродную дугу на постоянном токе, весьма близка к методу синтеза нанотрубок при дуговом распылении. Однако имеются главные различия между графитовыми вискерами и углеродными нанотрубками и не только тем, что вискеры достаточно велики: обычно около 5 мкм

по диаметру и до 3 см в длину. Имеются также структурные различия: вискеры скручены, тогда как нанотрубки имеют подобные русской матрешке структуры (смотри Главу 6 о дальнейших деталях вискеров).

Если исключить каталитически производимые трубы и графитовые вискеры, какое существует доказательство того, что подлинные углеродные нанотрубки наблюдались ранее 1991 г. Для начала имеются исследования Ииджимы углеродных пленок, сделанных в конце 1970-х и начале 1980-х, о которых упоминалось выше. Для этой работы он готовил образцы из углерода при дуговом испарении в установке, обычно применяемой для приготовления углеродных пленок – подложек для электронной микроскопии. Метод, используемый им, немного (но существенно!) отличался от технологии Кретчмера - Хаффмана тем, что камера должна быть вакуумирована, а не наполнена гелием под небольшим давлением. Получающиеся пленки были преимущественно аморфными, но содержали малые, частично графитизированные области, которые содержали некоторые необычные структуры. Эти структуры включали отдельные графитные частицы, сделанные преимущественно из концентрических оболочек, плотно покрывающих центральную полость. Одна из таких структур, репродуцированная на рис. 5(a) из его статьи в журнале *Journal of Microscopy* за 1980 г. (1.8), представляет четко нанотрубу, и Ииджима подтвердил ее тубулярную природу, используя эксперименты с наклоном трубы. Но он не исследовал эти структуры детально и предположил, что такие искривленные структуры являются, вероятнее всего, sp₃ связанными, чем, как мы теперь считаем, содержащими пентагональные кольца.

Имеются и другие примеры подобных нанотрубам структур, рассеянные по литературе по углероду перед 1991 г. (смотри, например, рис. 10 в статье (1.21)). В некоторых случаях эти структуры могли быть загрязнениями на углеродных пленках, используемых в качестве подложек для образцов (см. стр. 58). Свидетельство о существовании продолговатых фуллереноподобных структур пришло также из исследований кристаллов C₆₀ методами высокоразрешающей микроскопии. В одном из первых таких исследований, опубликованных в июле 1991 г. (1.22), Су Вонг и Питер Бусек из Государственного Университета Аризоны доложили о том, что фуллеритные кристаллы содержат закрытые углеродные каркасы, как меньшие, так и большие C₆₀. Большие фуллерены имели проецируемые формы в виде продолговатых эллипсоидов, которые, по оценкам, содержали 130 углеродных атомов. Возможно, что такие структуры возникают из-за слияния соседних молекул C₆₀ и C₇₀ в таком кристалле.

Работа некоторых других авторов также предвосхитила открытие углеродных нанотруб. Так, например, Патрик Фаулер из Экстер Университета описал теоретические исследования малых цилиндрических фуллереновых молекул в начале 1990-го (1.23). Две группы американских теоретиков, одна из Военно-морской Исследовательской Лаборатории (Вашингтон, Округ Колумбия) (1.24), а другая из Массачусетского Технологического Института (1.25), представили статьи об электронных свойствах фуллереновых труб как раз за две недели до появления в Nature статьи Ииджимы. Наконец, обладающий громадным воображением британский химик Дэвид Джонс, выступающий под псевдонимом Дедалус, также размышлял о свернутых трубах графита в New Scientist в 1986-м (1.26). Он предполагал, что такие молекулы могут вести себя как чрезвычайно вязкие суперкритические газы при комнатной температуре, которые могли бы быть полезными при подавлении народных выступлений. Хотя это необычное пророчество не было доказано в точности, у Дедалуса есть отличный рекорд в области исследования фуллеренов. В 1960-х он предсказал существование сферических углеродных молекул, предвосхищая открытие фуллеренов почти на 20 лет.

1.5. Исследование нанотруб

Метод приготовления нанотруб, описанный Ииджима в 1991-м, давал относительно слабый выход, делая трудным дальнейшее исследование их структуры и свойств. Важное продвижение произошло в июле 1992-го, когда Томас Эбессен и Пуликель Аджайян, работая в той же японской лаборатории, что и Ииджима, описали метод приготовления граммовых количеств нанотруб (1.27). И снова это было неожиданное открытие: пытаясь приготовить производные фуллеренов, Эбессен и Аджайян обнаружили, что увеличение давления гелия в камере дугового испарения драматически улучшает выход нанотруб, сформированных в катодной саже. Доступность нанотруб в большом объеме привела к огромному подъему темпа исследований во всем мире.

Другой областью, привлекая к себе ранний интерес, была идея использования углеродных нанотруб и наночастиц в качестве «молекулярных контейнеров». Вехой в этом направлении была демонстрация Аджайяном и Ииджимой того, что нанотрубы могут заполняться расплавленным свинцом и таким образом быть использованы как шаблоны для «нанопроволок» (1.28). Впоследствии были развиты более контролируемые

методы открывания и заполнения нанотруб, позволяющие помещать внутрь широкий диапазон материалов, включая биологические. Следствием открывания и заполнения нанотруб могут быть потрясающие свойства, которые возможно применить в катализе или в биологических сенсорах. Заполненные углеродные наночастицы могут также иметь важные приложения в таких различных областях, как магнитная запись и ядерная медицина.

Может быть, самый большой том по исследованию нанотруб должен быть посвящен их электронным свойствам. Выше уже была отмечена теоретическая работа, которая предшествовала открытию Ииджимы. Спустя короткое время после публикации Ииджимой письма в Nature 1991 г. появились две другие статьи по электронным свойствам углеродных нанотруб (1.29, 1.30). MIT группа ученых и Нориаки Хамада с коллегами из лаборатории Ииджимы из Цукубы провели вычисления зонной структуры, используя модель жесткой связи, и продемонстрировали, что электронные свойства зависят как от структуры трубы, так и от ее диаметра. Эти замечательные предсказания вызвали большой интерес, но попытка определить электронные свойства нанотруб экспериментально столкнулась с большими трудностями. Но только в 1996-м были выполнены экспериментальные измерения на отдельных нанотрубках, способные подтвердить теоретические предсказания. Эти результаты позволили предположить, что нанотрубы могут стать компонентами будущих наноэлектронных приборов.

Определение механических свойств углеродных нанотруб представляло внушительные трудности, но еще раз экспериментаторы приняли этот вызов. Измерения, проводимые с помощью трансмиссионной электронной микроскопии и атомно-силовой, показали, что механические характеристики углеродных нанотруб могут быть также исключительными, как и их электронные свойства. В результате этого возрос интерес к использованию нанотруб в композитных материалах.

Ныне разнообразные другие возможные применения нанотруб вызывают к ним интерес. Например, рядом ученых исследуется проблема использования нанотруб в качестве острий для сканирующей зондовой микроскопии. С их продолговатой формой, заостренными верхушками и высокой жесткостью нанотрубы должны были идеально подходить для этой цели, и первоначальные эксперименты в этой области показали чрезвычайно впечатляющие результаты. Было также

показано, что нанотрубы обладают полезными свойствами полевой эмиссии, которые могут привести к их использованию в плоских дисплеях. Повсеместно объем исследований нанотруб растет с астрономической скоростью, и их коммерческие приложения, безусловно, не заставят себя долго ждать.

1.6. Организация книги

Следующая глава рассматривает различные методы синтеза нанотруб, включая каталитически приготовленных и одностенных нанотруб. Она также суммирует современные рассуждения о механизмах роста. Рассматриваются также методы очистки, выравнивания и обработки нанотруб. В Главе 3 очерчены теоретические подходы к анализу структуры нанотруб и также описаны соответствующие экспериментальные наблюдения. Глава 4, озаглавленная как «Физика нанотруб», главным образом посвящена электронным свойствам, но также рассматривает и магнитные, оптические и колебательные свойства нанотруб, а также экспериментальные исследования и полевые эмиттеры. В Главе 5 описываются методы раскрытия и заполнения нанотруб и наночастиц вместе с возможными использованиями таких заполненных нанокapsул. Теоретические и экспериментальные работы по механическим свойствам нанотруб и содержащим нанотрубы композитам обсуждаются в Главе 6.

Глава 7 охватывает неорганические аналоги фуллеренов и нанотруб. Изогнутые и трубчатые неорганические кристаллы были известны много лет, но возобновившийся к таким структурам интерес проявился с открытием израильскими исследователями в 1992 г. «неорганических фуллеренов», основанных на дихалькогенидах. В той же главе обсуждаются также фуллеренообразные структуры, содержащие бор и азот. В Главе 8 дается рассмотрение сфероидальных форм углерода. Первая часть главы посвящена недавно открытым фуллереноподобным структурам, известным как «луковицы», и за ней следует краткое обозрение хорошо известных структур сфероидального углерода, включая сажу и частицы черного угля. Приводится доказательство, что эти структуры содержат фуллереноподобные элементы. И, наконец, Глава 9 рассматривает некоторые направления в будущем, в которых наука о нанотрубках может развиваться.

1.7. Дополнение редактора

Приведем здесь не освещенные выше некоторые сведения о ранних работах, связанных с углеродными волокнами и фуллереноподобными нанотрубками. Начнем с того, что трубчатые формы углерода были описаны более ста лет назад в патенте Ч. Чемберса 1889 г. (1.31), а в 1892 г. Томас А. Эдисон впервые использовал углеродное волокно в модели электрической лампочки (1.32). Впервые углеродные нанотрубы в электронном микроскопе наблюдались, по-видимому, не в 1953-м (1.18), а в 1952-м Л.В. Радшкевичем и В.М. Лушкиновичем (1.33) при термическом разложении окиси углерода на железном катализаторе, когда они увидели волокна ~100 нм в диаметре с пустотелыми каналами и с заполненными металлом окончаниями. Подобные микроснимки характерны для всех последующих работ по исследованию углеродных волокон и нанотруб, получаемых каталитическим методом (см. Параграф 2.3). Очень тонкие трубочки с диаметром <10 нм, приготовленные паровым (CVD) методом, наблюдались ТЭМ в конце 1970-х М. Эндо с коллегами (1.34 -1.36) без особого детального исследования структуры.

На наличие ориентированных пучков нанотруб в углеродных пленках, получаемых при синтезе электронно-лучевым испарением графита, впервые указывалось в 1992 г. (1.37) (см. также рекламное сообщение в Nature (1.38)). В этой работе и в последующем исследовании (1.39) приведены микроснимки ТЭМ и туннельной сканирующей микроскопии, которые показывали изображения связок, составленных из трубочек диаметром ~1 нм. Косвенным доказательством наличия окончаний этих труб в виде фуллеренных полусфер послужил вид Оже спектра с поверхности пленки из пучков нанотруб с преимущественной ориентацией в направлении нормали. Он отличался от графитового спектра и был близок по расположению своих пиков к чисто фуллеренному спектру (1.40). К сожалению, авторы смогли убедиться в тонкой структуре таких трубочек несколько позже известных работ 1993 г. (1.13, 1.14) при дальнейших исследованиях электронной микроскопии высокого разрешения (1.41, 1.42).

На возможность объяснения структуры продолговатых молекул в пленках C_{60} , подвергнутых электронным облучением (1.22), присутствием барреленов – коротких нанотрубных фрагментов с крышками из половинок фуллеренов, указывалось в работах (1.38, 1.43-1.45). В начале 1992 г. независимо от других исследователей (1.24, 1.25, 1.29, 1.30) Е.Г. Гальперн с коллегами (1.45) в рамках одноэлектронной модели Хюккеля

показали, что структура баррелена C_{36+12n} , превращающегося при $n \rightarrow \infty$ в зигзажную нанотрубу (6,0), имеет полуметаллический электронный спектр. Й. Гао и У.Херндон в том же 1992 г. (1.46) предсказали существование ряда однослойных зигзажных труб ($n \neq 3q, 0$) со спектрами полупроводникового характера.

Заполнение металлами нанотруб с целью увеличения ее проводимости было впервые предложено в 1992 г. (1.44), а их металлический характер был теоретически предсказан впервые в работе Е.Г. Гальперн с коллегами (1.47) на примере нанотрубы, заполненной цепочкой атомов калия или натрия. Было показано, что такое заполнение, практически не изменяя формы электронного спектра – зависимости энергии от волнового вектора $E(k)$, приводит к подъему уровня Ферми, превращая спектр такой допированной трубы в чисто металлический.

Первые эксперименты по полевой эмиссии с УНТ были доложены Ю.В. Гуляевым с коллегами на Международной конференции по вакуумной микроэлектронике в 1994 г. (1.48).

Отметим, что в Российской Федерации исследованием нанотрубных структур занимаются группы ученых в исследовательских институтах и университетах. Основные группы – следующие:

В.Д. Бланк, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Троицк, МО (синтез углеродных и CN-нанотруб, воздействие высоких температур и давлений);

Г.А. Виноградов, Институт биохимической физики РАН, Москва (теория: солитоны в ОСНТ, особенности комбинационного рассеяния);

П.Н. Дьячков, Институт органической химии РАН, Москва (теория: структура и электронные свойства УНТ);

А.В. Елецкий, Российский Исследовательский Центр «Курчатовский институт», Москва (синтез углеродных наноструктур);

А.Л. Ивановский, Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург (теория: неуглеродные нанотрубы);

З.Я. Косаковская, Институт радиотехники и электроники РАН, Москва (синтез и свойства пленочных структур);

А.В. Крестинин, Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, МО (синтез в дуговом разряде и свойства углеродных нанотруб);

Н.А. Киселев, Институт кристаллографии РАН, Москва (ВРЭМ углеродных нанотруб);

В.Л. Кузнецов, Институт катализа СО РАН, Новосибирск (синтез и ВРЭМ углеродных наноструктур, термодинамический анализ роста УНТ);

Е.Ф. Куковицкий, Казанский физико-технический институт РАН, Казань (синтез и свойства углеродных нанотруб);

А.И. Мусатов, Институт радиотехники и электроники РАН, Москва (полевая эмиссия с УНТ структур);

А.С. Лобач, Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, МО (химическая очистка УНТ);

Ю.Е. Лозовик, Институт спектроскопии РАН, Троицк МО (теория: механические свойства УНТ);

Е.Д. Образцова, Институт общей физики РАН, Москва (синтез ОСНТ, комбинационное рассеяние, полевая эмиссия);

А.Н. Образцов, физический факультет МГУ, Москва (синтез углеродных наноструктур, полевая эмиссия)

А.В. Окотруб, Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск (синтез в дуговом разряде и свойства углеродных нанотруб и их допированных аналогов, рентгеновская спектроскопия)

Э.Г. Раков, Российский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева, Москва (синтез и химия УНТ)

В.Я. Принц, Институт полупроводников СО РАН, Новосибирск (получение неуглеродных АЗВ5 нановолокон);

Н.И. Синицин, Институт радиотехники и электроники РАН, Саратовский филиал, Саратов (пленочные углеродные наноструктуры, полевая эмиссия);

И.В. Станкевич, Институт элементо-органических соединений РАН, Москва (теория: углеродные и неуглеродные наноструктуры);

Б.П. Тарасов, Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, МО (каталитический синтез углеродных наноструктур);

В.И. Цебро, Физический институт РАН, Москва (магнитные свойства УНТ структур);

Л.А. Чернозатонский, Институт биохимической физики РАН, Москва (теория углеродных и неуглеродных нанотрубных структур).

Поскольку в последнее пятилетие наблюдается экспоненциальный рост публикаций по методам, механизмам роста, физико-химическим характеристикам и приложениям углеродных нанотруб, то очень сложно охватить все эти аспекты подробно в одной книге. Для читателя, интересующегося более детальным состоянием указанных проблем, мы приводим ссылки на последние обзоры и книги (1.49-1.55).

Редактором перевода добавлена Глава 10 с примерами новых применений УНТ.

Литература

- (1.1) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, **318**, 162 (1985).
- (1.2) J. Baggott. *Perfect symmetry: the accidental discovery of buckminsterfuller fullerene*. Oxford University Press, 1994.
- (1.3) H. Aldersey-Williams. *The most beautiful molecule*. Aurum Press, London, 1995.
- (1.4) H. W. Kroto. Symmetry, space, stars and C₆₀ (Nobel lecture). *Rev. Mod. Phys.*, **69**, 703 (1997).
- (1.5) R. E. Smalley. Discovering the fullerenes (Nobel lecture). *Rev. Mod. Phys.*, **69**, 723 (1997).
- (1.6) W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman. Solid C₆₀: a new form of carbon. *Nature*, **347**, 354 (1990).
- (1.7) M. Ge and K. Sattler. Scanning tunnelling microscopy of single-shell nanotubes of carbon. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2284 (1994).
- (1.8) S. Iijima. High resolution electron microscopy of some carbonaceous materials. *J. Microscopy*, **119**, 99 (1980).
- (1.9) S. Iijima. Direct observation of the tetrahedral bonding in graphitized carbon black by high-resolution electron microscopy. *J. Cryst. Growth*, **50**, 675 (1980).
- (1.10) S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, **354**, 56 (1991).
- (1.11) S. Iijima, T. Ichihashi and Y. Ando. Pentagons, heptagons and negative curvature in graphitic microtubule growth. *Nature*, **356**, 776 (1992).
- (1.12) J. Ward, ed., *The artifacts of Buckminster Fuller*, Vol. 3, Garland Publishing, New York, 1985.
- (1.13) S. Iijima and T. Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, **363**, 603 (1993).
- (1.14) D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. German, R. Savoy, J. Vasquez and R. Beyers. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, **363**, 605 (1993).
- (1.15) C. H. Kiang, P. H. M. van Loosdrecht, R. Beyers, J. R. Salem, D. S. Bethune, W. A. Goddard III, H. C. Dorn, P. Burbank and S. Stevenson. Novel structures from arc-vaporized carbon and metals: single-layer nanotubes and metallofullerenes. *Surf. Rev. Lett.*, **3**, 765 (1996).
- (1.16) A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer and R. E. Smalley. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science*, **273**, 483 (1996).
- (1.17) P. Ball. The perfect nanotube. *Nature*, **382**, 207 (1996).
- (1.18) J. A. E. Gibson. Early nanotubes? *Nature*, **359**, 369 (1992).
- (1.19) R. T. K. Baker and P. S. Harris. The formation of filamentous carbon. *Chem. Phys. Carbon*, **14**, 83 (1978).
- (1.20) R. Bacon. Growth, structure and properties of graphite whiskers. *J. Appl. Phys.*, **31**, 283 (1960).

- (1.21) G. R. Millward and D. A. Jefferson. Lattice resolution of carbons by electron microscopy. *Chem. Phys. Carbon*, **14**, 1 (1978).
- (1.22) S. Wang and P. R. Buseck. Packing of C₆₀ molecules and related fullerenes in crystals: a direct view, *Chem. Phys. Lett.*, **182**, 1 (1991).
- (1.23) P. W. Fowler. Carbon cylinders: a new class of closed-shell clusters. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 2073 (1990).
- (1.24) J. W. Mintmire, B. I. Dunlap and C. T. White. Are fullerene tubules metallic? *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 631 (1992).
- (1.25) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and R. Saito. Carbon fibers based on C₆₀ and their symmetry. *Phys. Rev. B*, **45**, 6234 (1992).
- (1.26) D. E. H. Jones (Daedalus). *New Scientist*, **110** (1505), 88 and (1506), 80 (1986).
- (1.27) T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature*, **358**, 220 (1992).
- (1.28) P. M. Ajayan and S. Iijima. Capillarity-induced filling of carbon nanotubes. *Nature*, **361**, 333 (1993).
- (1.29) R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus. Electronic structure of graphene tubules based on C₆₀. *Phys. Rev. B*, **46**, 1804 (1992).
- (1.30) N. Hamada, S. Sawada and A. Oshiyama. New one-dimensional conductors: graphitic microtubules. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1579 (1992).
- (1.31) T.V. Hughes, and C.R. Chambers. *US Patent 405,480* (1889).
- (1.32) T.A. Edison *US Patent 470,925* (1892).
- (1.33) Л.В. Радужкевич и В.М. Лушкинович. О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте. *Ж. Физ. Химии*, **26**, 88 (1952).
- (1.34) M. Endo. *Mechanisme de croissance en phase vapeur de fibres de carbone*. PhD thesis, University of orleans, Orleans, France, 1975.
- (1.35) M. Endo, T. Koyama, and Y. Hishima. *Jap. J. Appl. Phys.*, **15**, 2073 (1976).
- (1.36) A. Oberlin, M. Endo, and T. Koyama. *Carbon*, **14**, 133 (1976).
- (1.37) З.Я. Косаковская, Л.А. Чернозатонский, Е.А. Федоров. Нановолоконная углеродная структура. *Письма в ЖЭТФ*, **56**, 26 (1992).
- (1.38) *Nature*, **359**, 869 (1992).
- (1.39) L.A. Chernozatonskii, Fedorov E.A., Z.J. Kosakovskaja. STM evidence of smallest rod presence in nanofilament carbon structure. *Письма в ЖЭТФ*, **57**, 35 (1993).
- (1.40) В.В. Хвостов, Л.А. Чернозатонский, З.Я. Косаковская, В.В. Бабаев, М.Б. Гусева. Оже и электронная спектроскопии поверхности трубообразного C_{60+18n} твердого тела. *Письма в ЖЭТФ*, **56**, 280 (1992).
- (1.41) О.Е. Omel'janovskii, V.I. Tsebro, O.I. Lebedev, A.N. Kiselev, V.I. Bondarenko, N.A. Kiselev, Z.J. Kosakovskaja, L.A. Chernozatonskii. Temperature dependence of resistivity and structure of carbon nanotube films consisting of various kinds of tubules. *Письма в ЖЭТФ*, **62**, 483 (1995).

- (1.42) N.I. Sinitsyn, Yu.V.Gulyaev, G.V.Torgashov, L.A.Chernozatonskii, Z.Ja. Kosakovskaja, Yu.F. Zakharchenko N.A.Kiselev, A.L.Musatov, A.I. Zhbanov, Sh.T. Mevlyut, O.E. Glukhova, Thin films consisting of carbon nanotubes as a new material for emission electronics. *Appl. Surface Sci.*, **111**, 145 (1997).
- (1.43) L.A. Chernozatonskii. A non-fullerene form of C_{60} and layered metal-doped C_{60} solid. *Phys. Lett.*, **A 160**, 392 (1991).
- (1.44) L.A. Chernozatonskii, Barrelenes/ tubelenes - a new class of carbon cage clusters. *Phys. Lett.* **A 166**, 55 (1992).
- (1.45) E.G. Gal'pern, I.V. Stankevich, L.A. Chernozatonskii and A.L. Chistjakov. Atomic and electronic structure of the barrelenes $b-C_m$ with $m=36+12n$. *Письма в ЖЭТФ*, **55**, 483 (1992).
- (1.46) Y.D. Gao and W.C. Herndon. Tubular graphitic carbon structures. *Mol. Phys.* **77**, 585 (1992).
- (1.47) E.G. Galpern, I.V. Stankevich, A.L. Chistjakov, and L.A. Chernozatonskii. Carbon nanotubes with metal inside: electron structure of tubelenes $[Li@C_{24}]_n$ and $[K@36]_n$. *Chem.Phys.Lett.* **214**, 234 (1993).
- (1.48) Yu.V. Gulyaev, L.A. Chernozatonskii, Z.Ya. Kosakovskaya, N.I. Sinitsyn, G.V. Torgashov. Field emission arrays of nanofilament carbon structure films. /7-th Int. Vacuum Microel. Conf.'94; Revue "Le Vide, Les Couches Minces" - Suppl., 271, 322 (1994)/; *J. Vac. Sci. & Technol.* **B 13**, 234 (1995).
- (1.49) А.Л. Ивановский. *Квантовая химия в материаловедении. НАНОТУБУЛЯРНЫЕ ФОРМЫ ВЕЩЕСТВА*. Екатеринбург. УрО РАН. 1999.
- (1.50) R. Saito, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press (London), 1999.
- (1.51) *Science and Application of Nanotubes (NT'99 Proceedings)*: Eds. D.Tombek and R. Enbody. Kluwer Academic Publishers, 2000.
- (1.52) *Carbon Nanotubes*: Eds. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris. Topics in Applied Physics, **80**, Springer, 2001.
- (1.53) Э.Г. Раков, Химия и применение углеродных нанотрубок, *Успехи химии*, **70**, 934 (2001).
- (1.54) А.В. Елецкий, углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства. *УФН*, **172**, 401 (2002).
- (1.55) А.Л. Ивановский. Неуглеродные нанотрубки: синтез и моделирование. *Успехи химии*, **71**, 203 (2002).
- (1.56) А.Л. Бучаченко. Нонохимия — пряпуть к высоким технологиям нового века. *Успехи химии*, **72**, 419 (2003)

ГЛАВА 2

СИНТЕЗ: МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ, МЕХАНИЗМЫ РОСТА И ТЕХНОЛОГИИ

... все, как структура так и ее изменение, есть результат случайных оркестровок хаоса...

П.У.Аткинс, *Сотворение*

Образование замечательно симметричных молекул C_{60} в хаотической высокотемпературной плазме углеродной дуги кажется едва ли не магическим процессом. Он из тех, который до сих пор остается слабо понятным. Число моделей продолжает возрастать, но ни одна из них не дает универсального восприятия (2.1-2.5). Ранняя теория формирования фуллерена - «модель пентагонального пути», была предложена первооткрывателями C_{60} в 1987 г. (2.1). Она предполагает, что когда размеры кластера достигают примерно 30 атомов, то начинает формироваться графитовый слой. При добавлении к нему атомов начнется предпочтительное формирование пентагональных колец, чтобы минимизировать влияние оборванных связей, а закрытие каркаса будет происходить «нечаянно», как результат случайного перераспределения пентагонов. Однако эта простая модель, как оказалось, никак не может согласоваться с высоким выходом C_{60} , наблюдаемом экспериментально. Поэтому была предложена более изысканная версия «модели пентагонального пути», по которой устанавливалось, что графеновый слой должен иметь тенденцию включать максимально возможное число пентагонов, соответствующее условию изолированности отдельного пентагона. Самая малая замкнутая структура, которая может быть сформирована таким образом, это C_{60} . Подчеркивалось также, что эффективное производство C_{60} при механизме пентагонального пути требует существенного времени отжига, так чтобы все открытые кластеры могли бы иметь время для перехода в структуру, благоприятную для пентагонального правила.

Альтернативный механизм, известный как «модель фуллеренного пути», предложен Джимом Хитом в 1991 г. (2.3). Им предполагалось, что промежуточными являются закрытые каркасы с 30–58 углеродными атомами, а не открытые фрагменты. Так как эти малые фуллерены должны содержать смежные пентагоны, они будут достаточно реактивны и поэтому будут иметь тенденцию к формированию более стабильных фуллеренов. Как только C_{60} , C_{70} и другие фуллерены с изолированными пентагонами сформируются, они остановят рост кластеров. Однако этот механизм сталкивается с проблемами объяснения отдельных экспериментальных наблюдений, таких как формирование эндоэдральных металлофуллеренов. Рассматривался и ряд других механизмов формирования C_{60} , но ни один из них не был лишен недостатков (2.4, 2.5). В настоящее время механизм пентагонального пути остается, вероятно, наиболее популярным объяснением формирования фуллеренов в дуге.

Формирование углеродных нанотрубок на катоде во время дугового испарения поднимает так же много подобных вопросов, как и в случае фуллеренного синтеза. Например, почему нанотрубки видны в углероде, который формируется на катоде, а не в саже, осаждающейся на стенках камеры? Почему выход нанотрубок чувствителен к давлению гелия? Хотя и было предложено много теорий, большинство из этих вопросов осталось без ответа, и неопределенность, окружающая механизмы роста нанотрубок, препятствует прогрессу в развитии более контролируемых технологий синтеза.

Конечно, дуговое испарение является не только технологией для синтеза наномасштабных графитовых трубок. Как отмечено во вводной главе, производство относительно несовершенных углеродных трубок каталитическими методами известно уже десятилетия, и в этом случае механизм более понятен. С 1991 г. был предложен ряд других методов получения как многослойных, так и однослойных нанотрубок. Может быть, наиболее успешным из них был метод лазерного испарения для синтеза однослойных нанотрубок, предложенный группой Смолли в 1996 г. (2.6).

Первая часть этой главы посвящена синтезу многослойных нанотрубок. Вначале дается описание метода получения нанотрубок при дуговом испарении. Этот «классический» метод синтеза многослойных нанотрубок позволяет получать образцы высокого качества. Обозреваются также альтернативные некаталитические методы приготовления нанотрубок. Потом проводится краткое обсуждение экспериментов по обработке высокотемпературным нагревом фуллереновой сажи. Такая обработка может приводить к формированию углеродных наночастиц и структур, подобным нанотрубам, и помогает

подойти к пониманию механизма нанотрубного роста. Затем описывается каталитический метод приготовления многослойных нанотрубок и последующие некоторые комментарии по поводу нанесения нанотрубок на ТЕМ-сеточные подложки, также обсуждается синтез однослойных нанотрубок.

После рассмотрения экспериментальных методов синтеза нанотрубок сделана попытка обобщения теперешнего понимания механизма формирования нанотрубок и их роста, охвата главных областей неясного. В конце приводится обсуждение процедур, которые могут быть использованы при очистке и выстраивании нанотрубок, а также при контроле за их длиной.

ЛИЖ.

2.1. Производство многослойных нанотрубок: некаталитические методы

ЛИЖ.

ЛИЖ.

2.1.1. Техника дугового испарения

Оригинальный метод, использованный Ииджимой для получения нанотрубок (2.7), немного отличался от техники Кретчмера - Хаффмана получения C_{60} тем, что во время работы дуги графитовые электроды располагались на коротком расстоянии друг от друга без контакта, не соприкасаясь. При этом условии некоторое количество углерода, испаряясь с анода, реконденсировалось в виде твердого раствора на катодном стержне. Оказалось, как нашел Ииджима, что только центральная часть его содержала нанотрубки и наночастицы. Однако выход в первых опытах был довольно мал, как и отмечалось в Главе 1. Это замедляло дальнейший прогресс исследований в этой области. Дальнейшие модификации технологии существенно увеличили выход при дуговом испарении. Так, Эбессену и Аджайяну (2.8) удалось существенно улучшить выход при дуговом испарении. Приведенное ниже рассмотрение по существу следует за отличными обзорами Эбессена (2.9, 2.10) по синтезу нанотрубок.

Много вариантов различных реакторов используется для синтеза нанотрубок, но вакуумная камера из ненапряженной стали с окнами наблюдения остается, по-видимому, лучшим типом. Типичный пример приводится на рис. 2.1. Стеклоянная колпаковая камера, используемая в экспериментах Кретчмера - Хаффмана, не идеальна, так как не позволяет легко управлять стержнями во время испарения. Камера должна быть связана как с вакуумной линией — с диффузионным насосом, так и с гелиевой установкой. Непрерывный поток гелия при заданном давлении является предпочтительным перед статической атмосферой газа. Электроды — два графитовых

стержня, выбираются обычно высокой чистоты, хотя не очевидно, что необходим исключительно чистый графит. Типично то, что анод выбирается в виде длинного стержня диаметром 6 мм, а катодный стержень — много короче и диаметром 9 мм. Показано, что для получения нанотруб хорошего качества важно эффективное водное охлаждение катода и что анод также желательно охлаждать. Позиция анода должна регулироваться извне камеры так, чтобы поддерживалась постоянная щель между электродами во время дугового испарения. Обычно используется подача энергии стабилизированного напряжения в 20 вольт, при котором поддерживается разряд. Ток зависит от диаметра стержней, промежутка между ними, давления газа и т.д., но обычно выбирается в диапазоне 50-100 А. Напряжение должно включаться, когда давление застabilизируется. В начале эксперимента электроды не должны касаться друг друга, чтобы не было никакого тока. Затем анод постепенно подвигают ближе к катоду, пока не загорится дуга. После установления стабильной дуги щель между стержнями должна поддерживаться около 1 миллиметра или немного меньше. Стержень обычно сгорает со скоростью несколько миллиметров в минуту. Как только стержень выгорит, энергия должна быть отключена, и перед открытием камеру оставляют до полного ее охлаждения.

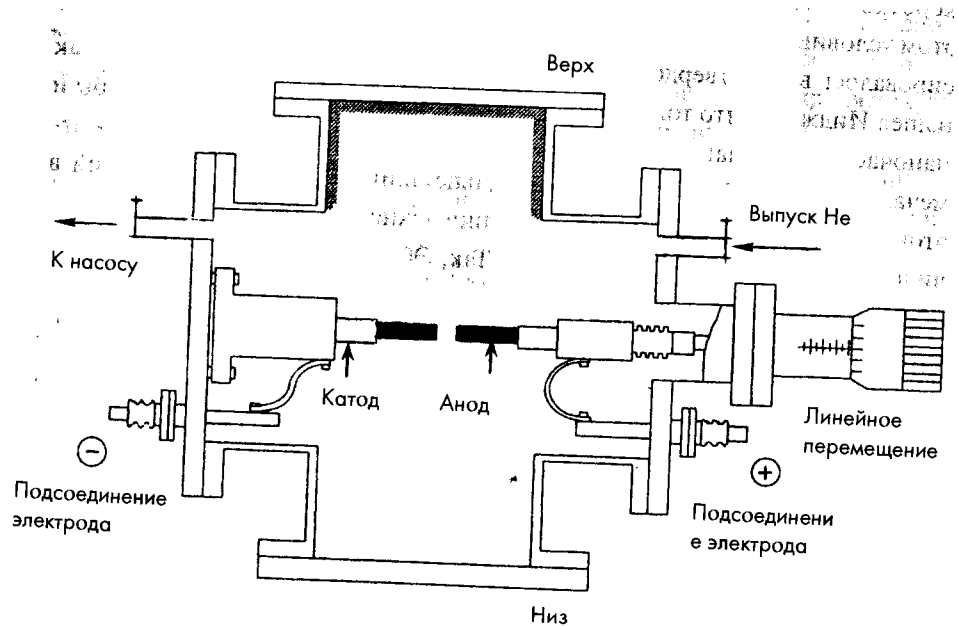


Рис. 2.1. Схематическое изображение установки по дуговому испарению для получения фуллеренов и нанотруб (взято из работы (2.11)). Здесь не показано обычно используемое охлаждение электродов.

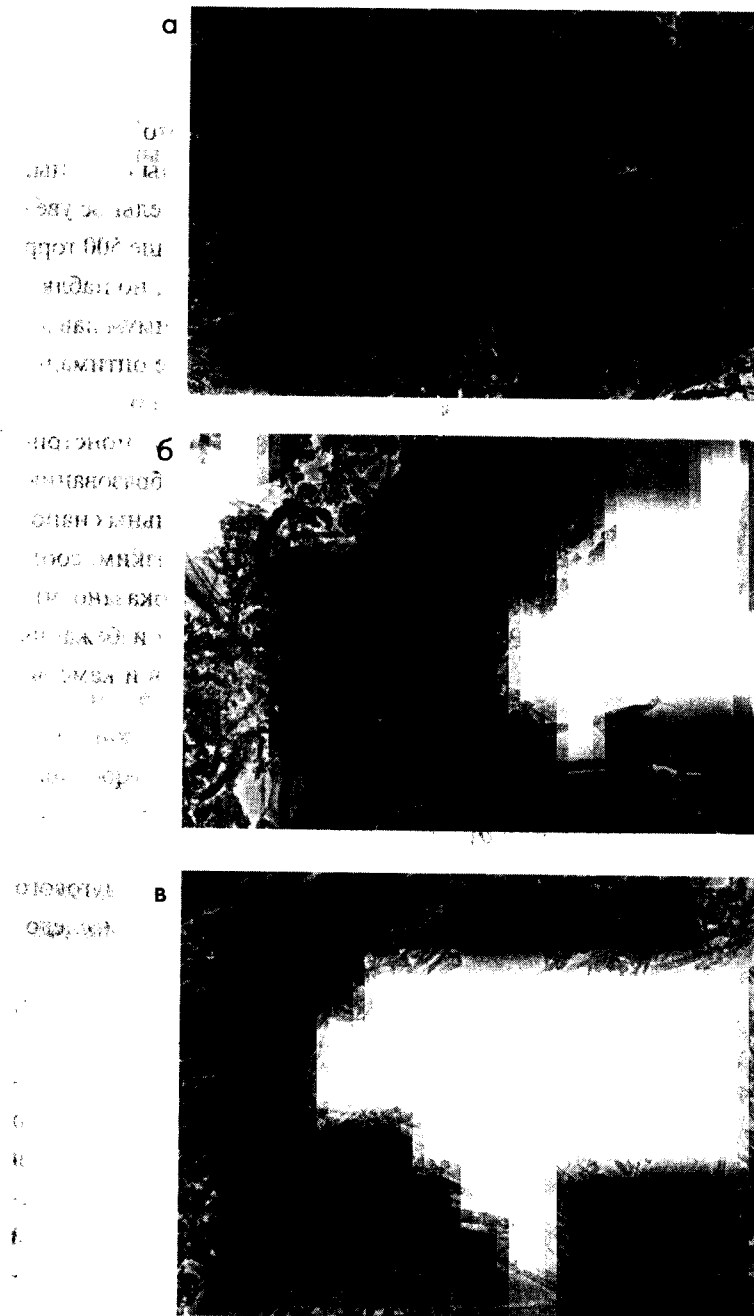


Рис. 2.2. Микроснимки, показывающие влияние гелия на выход нанотруб в экспериментах по дуговому испарению, взятые из статьи Эббессена и Аджаяна (2.8). Образцы приготовлены при (а) 20, (б) 100 и (в) 500 торрах.

Показано, что целый ряд факторов играет важную роль при получении хорошего выхода нанотруб высокого качества. Может быть, наиболее важным из них является давление гелия в испарительной камере, что было продемонстрировано Эбессоном и Аджайяном в 1992 г. (2.8). Это наглядно иллюстрируется на рис. 2.2, взятым из этой статьи, где показаны образцы, приготовленные при 20, 100 и 500 торрах. Наблюдается поразительное увеличение в числе труб с увеличением давления. При давлении выше 500 торр не наблюдается никакого явного изменения в качестве образца, но наблюдается спад в общем выходе. Таким образом, 500 торр есть оптимум давления гелия для получения нанотруб. Заметим, что эти условия не оптимальны для производства C_{60} , которое требует давления ниже 100 торр.

Другой важный фактор в методе – это ток, что и было продемонстрировано в работах (2.12, 2.13). Очень большой ток приводит к образованию твердого спеченного материала с небольшим количеством отдельных нанотруб. Поэтому ток должен поддерживаться как можно более низким, соответствующим поддержанию стабильной плазмы. Было также показано, что для получения нанотрубных образцов хорошего качества и для избежания шлакования существенно эффективное охлаждение электродов и камеры, что и обсуждается в следующем разделе.

2.1.2. Качество нанотрубных образцов, производимых при дуговом испарении

Форма и содержание осадка, образующегося на катоде вследствие дугового испарения, сильно зависят от используемых условий. Целый ряд исследований катодного депозита был проделан с помощью оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии (см., например, 2.12-2.14), и они дали сильно различающиеся результаты. Кажется, однако, ясным, что макроскопическая структура депозита особенно зависит от эффективности охлаждения. Так, слабое охлаждение приводит к росту слоистого осадка, показанного на рис. 2.3(а). Нанотрубы в таком депозите находятся в малых полостях и случайно ориентированы. С другой стороны, эффективное охлаждение электродов дает более цилиндричный и однородный депозит, как показано на рис. 2.3(б). Осадок такого сорта состоит из твердой внешней оболочки сплавленного материала и более мягкой волокнистой сердцевины, которая содержит отдельные нанотрубы и наночастицы. Их можно выбрать, разрезая и открывая внешнюю оболочку. Некоторое определение качества нанотрубных образцов можно провести простой

физической проверкой такого углерода. Бедный образец, содержащий несколько нанотруб, будет вообще иметь порошкообразную текстуру, тогда как материал хорошего качества можно размазать, получая слоеподобные хлопья с серым металлическим блеском (однако заметим, что блестящие должны потускнеть при прикосновении руками к такому углероду, что обсуждается ниже).

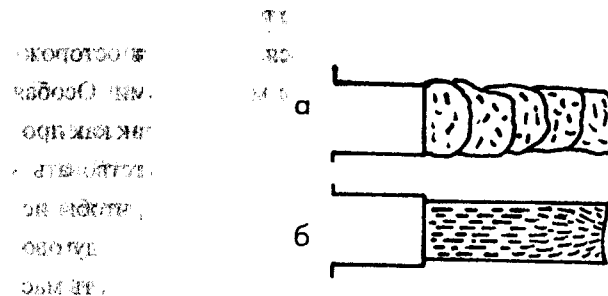


Рис. 2.3. Эскизы депозитов, образованных на катоде при дуговом испарении (2.9). (а) Депозит со слоистой структурой, (б) однородный депозит с вытянутыми пучками содержащего нанотрубы материала.

Проверка материала волокнистой сердцевины сканирующей электронной микроскопией показывает, что он состоит из протяженных микроволокон, образованных нанотрубными связками и отдельными нанотрубками. Однако выстраивание самих нанотруб в отдельном волокне явно меньше, чем выстраивание больших микроволокон. Отношение нанотруб к наночастицам в лучших образцах примерно 2:1. Образцы материала, содержащего нанотрубы, могут быть препарированы для электронной микроскопии диспергированием в растворе, таком, как изопропиловый спирт, ультразвуковой обработкой и нанесением на углеродные пленочные сетчатые подложки. Важно, однако, отметить, что нанотрубы и другие графитовые материалы могут присутствовать в самих пленочных подложках в виде грязи (см. раздел 2.4).

2.1.3. Проблемы безопасности

В настоящее время мнения расходятся по поводу возможной опасности нанотруб для здоровья (2.15, 2.16). Некоторые исследователи отмечали физические сходства между нанотрубками и асбестовыми волокнами, которые являются протяженными структурами с типичными длинами в несколько микрон и 10 нм по диаметру (см. Главу 7 по поводу дальнейших деталей асбестовых волокон). С начала 1960-х было известно, что асбест может быть

причиной пневмокониоза, серьезной легочной болезни и мезотелиомы — рака диафрагмы грудной клетки, которая часто смертельна. Однако полагают, что механизм, из-за которого силикатные волокна вызывают разрушение, по крайней мере как в случае мезотелиомы, включает каталитическое формирование реактивных оксидных соединений. Кажется маловероятным, что нанотрубы должны обладать тем же самым эффектом. Тем не менее из-за недостаточности какой-либо определенной информации о токсичности фуллереноподобного углерода благоразумно даже ошибиться, проявляя осторожность во время приготовления и обращения с этими материалами. Особая осторожность должна проявляться в методе дугового испарения, так как производимая таким путем сажа чрезвычайно легка и может присутствовать в воздухе. Поэтому должны быть предприняты предосторожности, чтобы исключить ее вдыхание. По этой причине рекомендуется всю установку дугового испарения помещать в вытяжной шкаф. Необходимо также надевать маску при открывании камеры и целесообразно использовать перчатки, когда обращаешься с фуллереноподобными материалами.

Имеются и другие условия безопасности, которые необходимо принимать во внимание при работе с технологией дугового испарения. Весьма важно проверять установку на предмет замыкания цепи перед работой по дуговому испарению, а также должен быть проверен вакуум на предмет утечки перед вводом инертного газа. Так как большинство камер имеют смотровое отверстие, то необходимо также обезопасить глаза оператора от интенсивного света дуги, используя в очках фильтр высокой оптической плотности.

2.1.4. Конденсация углеродного пара в отсутствие электрического поля

Совершенно иной метод приготовления нанотруб был описан в 1992 г. группой ученых из Российской академии наук, руководимой Леонидом Чернозатонским (2.17). Эти исследователи использовали электронный пучок для испарения графита в высоком вакууме (10^{-6} торр) и собирали материал, который конденсировался на подложке, например кварц. Оказалось, что такой осажденный материал состоит из массы протяженных волокон, которые, как полагали авторы, были углеродными нанотрубками. Вначале эта работа была воспринята с некоторым скептицизмом, главным образом потому, что материал характеризовался сканирующей электронной микроскопией низкого разрешения, которая не давала четкого доказательства того, что структура представляет собою нанотрубы, а не обычный

графит. Однако последующая проверка образцов, использовавшая электронную микроскопию высокого разрешения (2.18), показала присутствие довольно совершенных многослойных нанотруб в конденсируемой пленке.

Приготовление нанотруб при конденсации пара было также описано Маохуа Ге и Клаусом Саттлером из Гавайского Университета (2.19, 2.20). В их случае углеродный пар производился резистивным нагревом углеродной фольги, и пар осаждался на свежеосколотый высокоориентированный пиролитический графит (НОРГ) при вакууме 10^{-8} торр. Утверждалось, что таким путем можно получить как многослойные, так и однослойные нанотрубы.

В 1995 г. группа Смолли из Райс Университета доложила о синтезе углеродных нанотруб при лазерном испарении в печи (2.21). При такой технологии, развитой первоначально для изучения влияния на производство C_{60} температуры переносимого газа, для испарения графитовой мишени, помещенной в печь с контролируемой средой, используется лазер, что показано на рис. 2.4. Транспортным газом служил гелий или аргон, а температура в печи поддерживалась в районе 1200°C . Конденсированный материал собирался на медной мишени, как показано на схеме, и было обнаружено, что он содержит значительную часть нанотруб и наночастиц, которые были высокографитизированными и структурно совершенными. Последующее развитие метода группы Смолли лазерного испарения в печи привело к высокому выходу одностенных нанотруб, о чем рассказывается в параграфе 2.5.3.

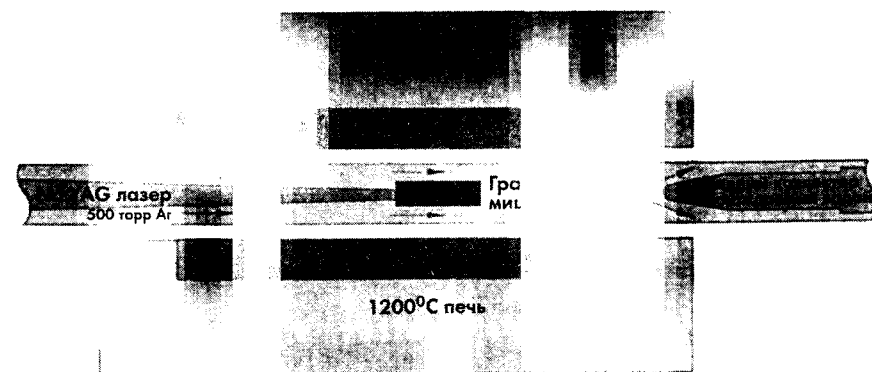


Рис. 2.4. Схематическая иллюстрация установки по лазерному испарению в печи для синтеза однослойных нанотруб и наночастиц группы Смолли (2.21).

2.1.5. Пиролитические методы

Исследования Маринобу Эндо и его коллег из Шиншу Университета вместе с учеными из Сассекса показали, что многослойные нанотрубы можно получать пироллизом бензола в присутствии водорода (2.22–2.24). Их метод включал ввод паров бензола и водорода в трубу керамического реактора, в которой в качестве подложки размещался центральный графитовый стержень. Температура поднималась до 1000°C и держалась на этом уровне в течение часа перед охлаждением до комнатной температуры и очищением аргонном. Осаждаемый материал был потом счищен с подложки и подвергнут «графитизирующему» тепловому воздействию при $2500\text{--}3000^{\circ}\text{C}$ в течение примерно 10 мин. Наблюдение получающегося материала в ТЭМ показало присутствие многослойных нанотруб, практически таких же по структуре и качеству, как при их получении дуговым испарением. Казалось бы, что этот метод должен иметь потенциальные возможности, хотя в настоящее время выходы пока низки.

2.1.6. Электрохимический синтез нанотруб

Группой из Сассекса (с участием автора книги) описан электрохимический метод синтеза многослойных нанотруб (2.25, 2.26). Он включал электролиз расплавленного хлорида лития в графитовой ячейке, где анодом был графитовый тигель, а катодом служил графитовый стержень, вводимый в расплав. Ток около 30 А проходил через ячейку в течение минуты, после чего электролит начинал охлаждаться. Потом добавлялась вода, чтобы растворить хлорид лития и прореагировать с металлом лития. Эта смесь оставалась на 4 ч, после чего к водной суспензии добавлялся толуол и это все взбалтывалось несколько минут. Такая обработка приводила большей частью к образованию твердого материала, переходящего в толуеновый слой, который затем отделялся от водного слоя фильтрованием. Несколько капель толуоловой суспензии капалось на углеродную пленку для исследования трансмиссионной электронной микроскопией. Было обнаружено, что материал содержал большое количество довольно совершенных многослойных нанотруб, которые были подобны каталитически сформированным трубам, как можно видеть на рис. 2.5. Наночастицы также были обнаружены, и как трубы, так и наночастицы часто содержали закапсулированный материал, главным образом хлорид или оксид лития. Таким образом, было показано, что подобная технология могла бы быть полезным методом получения заполненных углеродных наночастиц.

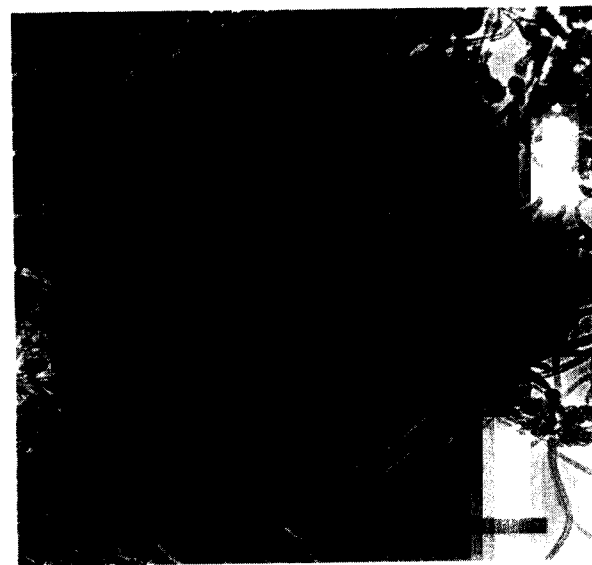


Рис. 2.5. Типичная внешность углеродных нанотруб, приготовленных электролизом (с разрешения Маурисио Терронеса).

2.2. Эксперименты по нагреву фуллереновой сажи

Как было отмечено во введении к этой главе, эксперименты по тепловому воздействию на фуллереновую сажу и другие микропористые углероды могут пролить свет на природу зарождения и рост многослойных нанотруб, так что здесь будет к месту коротко обсудить эту тему.

Фуллереновая сажа — легкий, пористый углерод, который образуется на стенках испарительной камеры во время синтеза фуллеренов. Именно эта сажа содержит C_{60} , C_{70} и высшие фуллерены, которые могут быть экстрагированы при помощи органических растворителей. На рис. 2.6 показана типичная микрография образца фуллереновой сажи, из которой удалены фуллерены. Можно видеть, что эта структура сильно неупорядочена и содержит главным образом случайно свернутые графитовые слои. Вообще эти слои очень жестко завиты и содержат поры размером менее 2 нм, хотя иногда присутствуют и большие случайно сформированные поры, как видно на рис. 2.6. Полагают, что материал состоит из фрагментов фуллереноподобного углерода, в котором как пентагоны, так и гептагоны распределены случайно по гексагональной сетке, образуя непрерывную кривизну (2.27–2.29), как в структуре, показанной на рис. 2.7. Такая структура похожа

на «случайный шварцит», предложенный Таунсендом и др. (2.30), хотя и с большим числом семичленных колец. Размер индивидуальных фрагментов неизвестен, и его трудно определить, используя ВРЭМ, но он, вероятно всего, сравнительно мал.

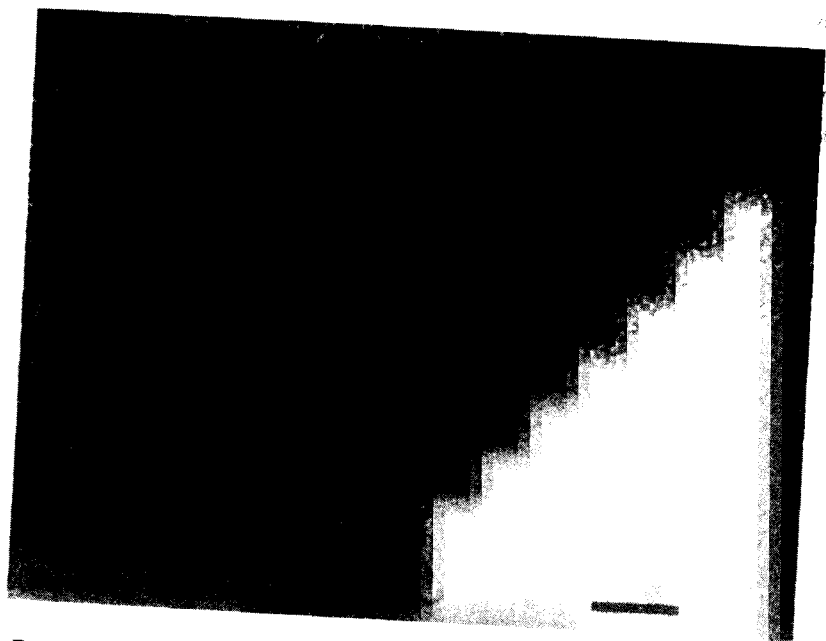


Рис. 2.6. Электронная микрография высокого разрешения фуллереновой сажи. Масштаб 5 нм.

Высокотемпературные тепловые воздействия на фуллереновую сажу впервые осуществили в Оксфордской группе (2.27, 2.28) и Вальт де Хеер с Даниэлем Угартэ из Эколь Политекник Федерале Лозанны в Швейцарии (2.31, 2.32). Результаты были несколько различными. Оксфордская группа нашла, что при тепловом воздействии получалась структура, возникающая, по-видимому, из больших пор, которые часто удлинялись по форме, похожей на однослойные нанотрубы большого диаметра, как это можно увидеть на микрографии рис. 2.8. Подобно нанотрубам длинные поры были почти всегда закрыты и проявляли разнообразие закрывающихся морфологий. В некоторых случаях наблюдались особенности закрывающихся морфологий, которые, думается, указывают на присутствие семичленных углеродных колец. Обычно удлиненные поры были окружены простыми углеродными слоями, хотя присутствовали также и многослойные структуры.

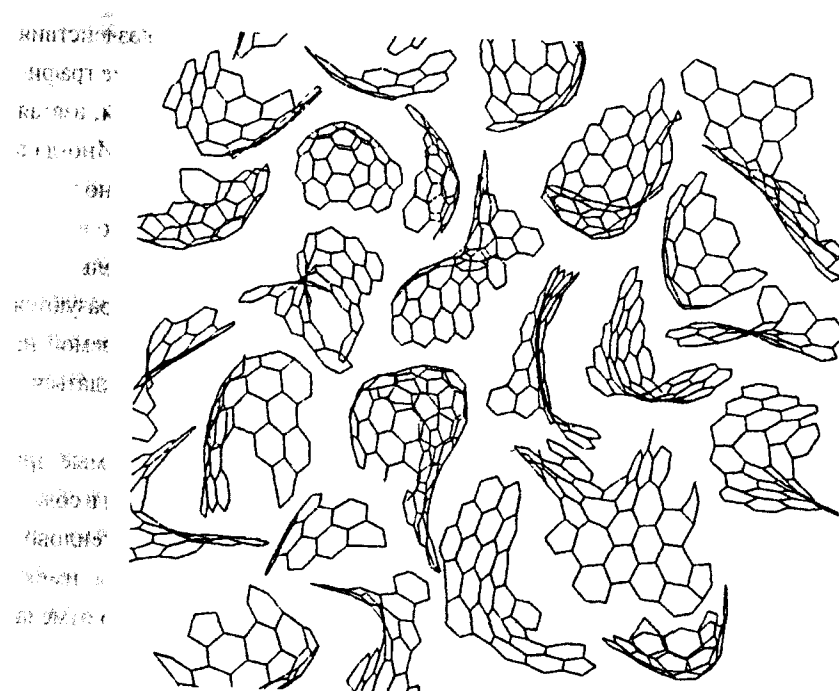


Рис. 2.7. Трубообразные структуры, наблюдаемые в фуллереновой саже после высокотемпературного нагрева электронным пучком (2.28). Масштабный отрезок 5 нм.



Рис. 2.8. Трубообразные структуры в фуллереновой саже после высокотемпературного нагрева в электронной пушке (2.28). Масштаб 5 нм.

Де Хеер и Угартэ нашли, что высокотемпературные тепловые воздействия приводили к трансформированию фуллереновой сажи скорее в маленькие графитовые наночастицы, чем в однослойные нанотрубы. Серия микрографий, взятая из этой работы, иллюстрирует такую трансформацию на рис. 2.9 (2.31). Иногда в такой прогретой саже наблюдались короткие многослойные нанотрубы, но длинных труб, подобных тем, что образуются при дуговом испарении, не было видно.

Эти наблюдения позволили автору с его коллегами предложить модель образования нанотруб, в которой предполагалось, что трубы скорее всего образуются в результате высокотемпературного отжига фуллереновой сажи, осаждаемой на катоде, чем непосредственно из паровой фазы. Эта модель будет обсуждаться в Параграфе 2.6.4.

Важно отметить, что обычные микропористые углероды, получаемые при пиролизе органических материалов, могут быть также конвертированы в содержащую углеродные частицы структуру при высокотемпературном тепловом воздействии (2.33). Можно заметить, что микропористые углероды имеют структуры, очень похожие на структуры в фуллереновой саже, как это отмечалось в недавнем обзоре (2.34).

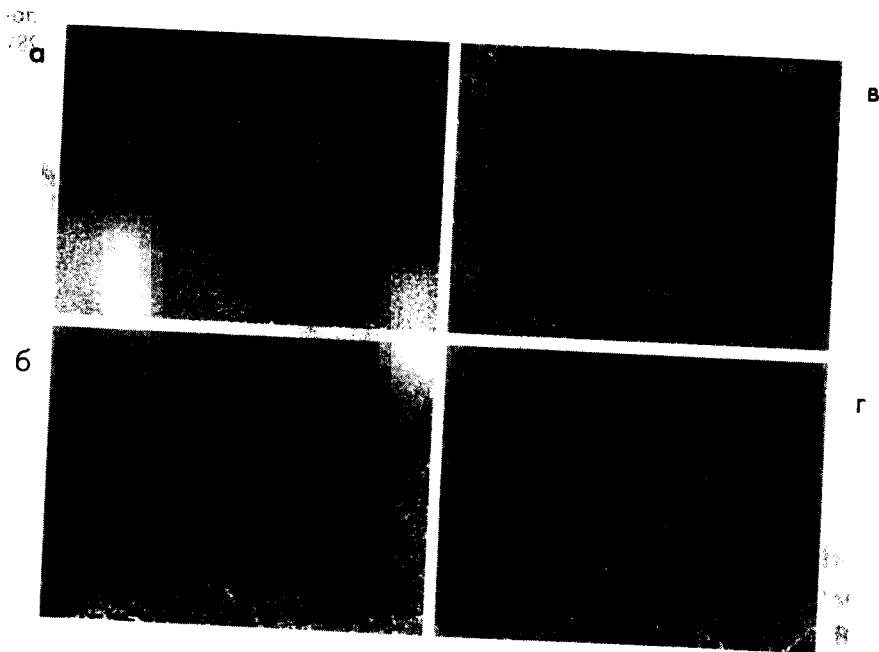
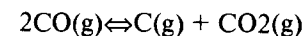


Рис. 2.9. Микроснимки Де Хеера и Угартэ (2.31), показывающие высокотемпературное тепловое воздействие на фуллереновую сажу. (а) Необработанная сажа, (б) нагретая при 1700°C в течение 18 часов, (в) 1700°C (1 ч) и 2100°C (1 ч), 1700°C (1 ч) и 2250°C (1ч).

2.3. Каталитически приготовленные многослойные нанотрубы

2.3.1. Происхождение

Было известно уже более ста лет, что волокнистый углерод может образоваться при каталитическом разложении углеродсодержащего газа на горячей поверхности. Это явление впервые наблюдали П. и Л. Шултзенбергеры в 1890 г. во время экспериментов, включавших прохождение цианогена над докрасна нагретым фарфором (2.35). Исследования 1950-х годов установили, что волокна могли возникать при взаимодействии широкого диапазона углеводородов и других газов с металлами, наиболее эффективными из которых были железо, кобальт и никель. Было обнаружено, что во всех случаях рост волокон усиливался в присутствии водорода. В 1970-х началось серьезное исследование каталитического формирования углеродных волокон, когда было понято, что рост волокон должен представлять собой сложную проблему определенных химических процессов, такую же, как при газоохлаждаемых ядерных реакторах. Это исследование, детально рассмотренное Бейкером и Харрисом (2.36), фокусировалось на осаждении углерода из двух источников: диспропорции углеродного монооксида или разложения углеводородов. Реакция диспропорции может быть представлена равновесием Будуара:



Максимальные скорости осаждения углерода в этой реакции получают при 550°C в присутствии металлических частиц подгруппы железа. Исследования приготовленных таким путем волокон в трансмиссионном электронном микроскопе показали, что они обычно полые и могут иметь три основные морфологии: геликоидальную, закрученную и распрямленную. Волокна имеют диаметры в диапазоне от 10 нм до 0.5 мкм и по длине могут быть до 100 мкм. На рис. 2.10 показаны несколько ТЭМ-изображений типичных каталитически сформированных нанотруб.

Вначале работа Бейкера с коллегами мотивировалась необходимостью исключить рост волоконнообразного углерода в ситуациях, подобных циклам охлаждения в ядерных реакторах. Однако было признано, что полученный таким путем волоконнообразный углерод представляет собой новую форму коммерчески используемого углеродного волокна. За последние десять лет или чуть больше возросли усилия по развитию коммерческого процесса в деле производства углеродного волокна при каталитическом пиролизе, особенно в группе Моринобу Эндо в Японии (2.38, 2.39). Многие из этих исследований

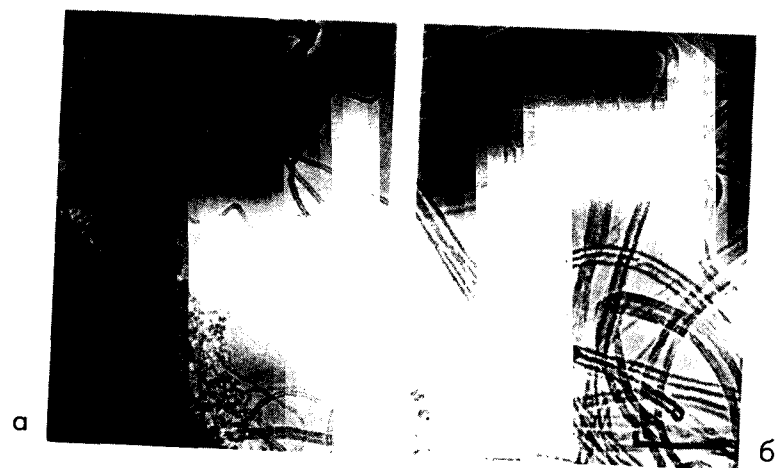


Рис. 2.10. (а)(б) Микроснимки углеродных нитей, образованных при каталитическом разложении ацетилена на Co/SiO_2 (2.37).

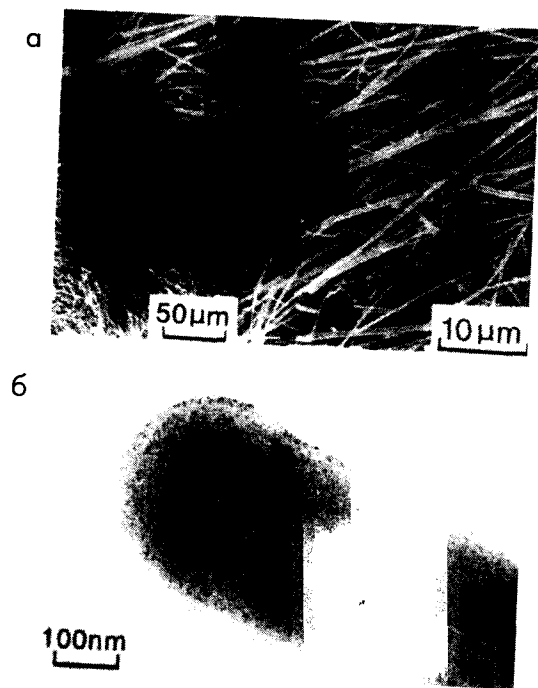


Рис. 2.11. Микроснимки выращенных в паровой фазе углеродных волокон — из работы Моринобу Эндо с коллегами (2.39). (а) СЭМ микроснимки волокон, образованных методом «плавающего» катализатора, (б) ТЭМ изображение, показывающее волокно на конечной стадии роста. Можно видеть частицу катализатора из железа.

включало контролируемое разложение бензола на каталитической подложке. Так, в типичном эксперименте высокочистый водород должен был пропущен через бензол, а получающаяся смесь должна была потом обтекать каталитически действующую подложку, помещенную в печь с первоначальной температурой около 1000°C . При этих условиях волокна зарождаются и начинают расти на маленьких каталитических частицах, покрывающих подложку. Впоследствии температура увеличивалась для того, чтобы поддерживать дальнейший рост и утолщение волокон прямым разложением бензола. При этих условиях можно было получать волокна с диаметрами примерно $10\ \mu\text{m}$ и длинами до $25\ \text{cm}$. Альтернативный метод был использован также Эндо и соавторами для приготовления «в паре выращенных углеродных волокон» (ПВУВ), который исключает использование подложки. В этом методе «объемного высевания» ультрамалые частицы катализатора вводятся в сборник, так что волокна могут расти скорее прямо в трехмерном пространстве реактора, чем на двумерной поверхности. Это приводит к производству более тонких волокон, чем в технологии с использованием подложки, с диаметрами около $1\ \mu\text{m}$.

На рис. 2.11 показаны несколько ТЭМ микроснимков выращенных в паровой фазе углеродных волокон. Эти волокна были получены при разложении бензола на частицах железа. Подобно нитям, полученным Бейкером с коллегами, волокна из бензола полны с некоторыми остатками малых частиц катализатора на верхушках, но они в общем скорее довольно прямые, чем закрученные или геликоидальные. Степень графитизации в каталитически выращенных волокнах довольно низка, но эти волокна могут быть графитизированы при нагреве до 3000°C . Приготовленные таким путем волокна могут обладать замечательными механическими свойствами.

2.3.2. Механизмы роста каталитически получаемых нанотруб

Детальное понимание механизма нитяного роста пришло к Бейкеру с его соавторами применено в начале 1972 г. (2.36) при искусном применении электронной микроскопии с контролируемой атмосферой (ЭМКА). Эта работа впервые прямо продемонстрировала то, что рост нитей включает осаждение углерода сзади движущейся металлической частицы с остающейся, по-видимому, чистой передней частью. Техника ЭМКА позволила также прямо наблюдать за кинетикой процесса, показывая, что активационная энергия для роста нитей примерно такая же, как энергия активации при объемной

диффузии углерода в никеле. Этот результат вместе с прямыми наблюдениями, сделанными ЭМКА, позволили Бейкеру и др. предложить механизм роста нитей, который проиллюстрирован на рис. 2.12. Согласно этому механизму, первый этап включает разложение углеводорода на «фронтальной» поверхности металлической частицы, получая водород и углерод, который растворяется в металле. Растворенный углерод затем диффундирует сквозь частицу, чтобы потом выделиться на движущейся лицевой стороне, формируя нить. Этот механизм был первоначально применен к росту нитей на никеле в атмосфере ацетилена, но он имеет более общее применение и к большинству других систем.

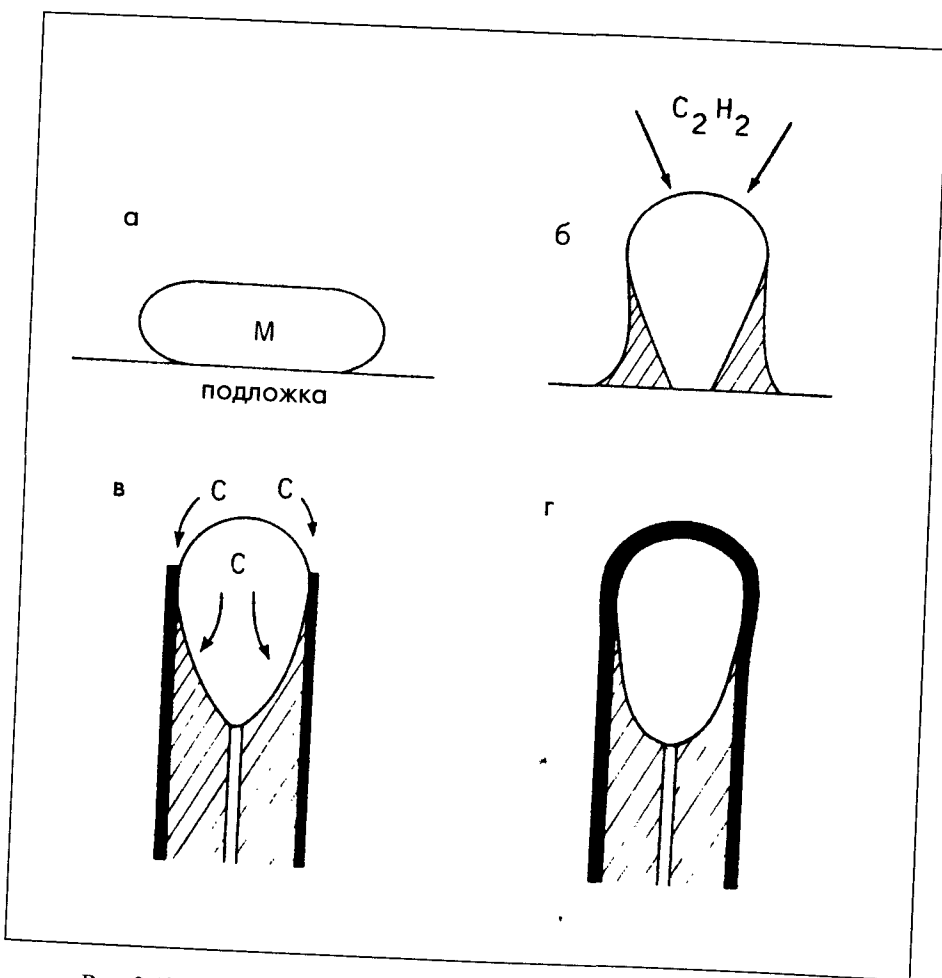


Рис. 2.12. Модель роста каталитических углеродных волокон, предложенная Бейкером и Харрисом (2.36).

Открытие фуллереноподобных нанотрубок в 1991 г. стимулировало возобновленный поток фундаментальных исследований по росту и структуре каталитически выращенных углеродных нитей. Эти разработки, основываясь частично на полученном из исследований нанотрубок знании, привели к некоторым существенно новым пониманиям. В частности, примечательна работа Северина Амелинка с коллегами из Университета Антверпена о закрученных и спиральных нанотрубках (2.40, 2.41). Некоторые изображения спирально закрученных труб показаны на рис. 2.13 и 2.14. Амелинкс и др. обсуждают рост таких труб в терминах геометрического положения точек активных мест вокруг периферии каталитической частицы и векторов скорости роста. В простейшем случае геометрическое положение точек активных мест — это круг, а скорость экструзии постоянна, так что при этом получается рост прямой трубы при постоянной скорости. Если каталитическая активность изменяется по кругу, так, что вектора скорости располагаются в плоскости, которая не параллельна геометрическому положению точек активных мест, то в результате образуется кривая труба. Конечно, на практике геометрическое положение точек активных мест не круг, и это приводит к другому уровню усложнения структуры. Амелинкс и др. рассматривают случай эллипса, в котором при изменении каталитической активности по эллипсу будет происходить спиральный рост. Детальное обсуждение такой модели приводится в ссылке (2.40).

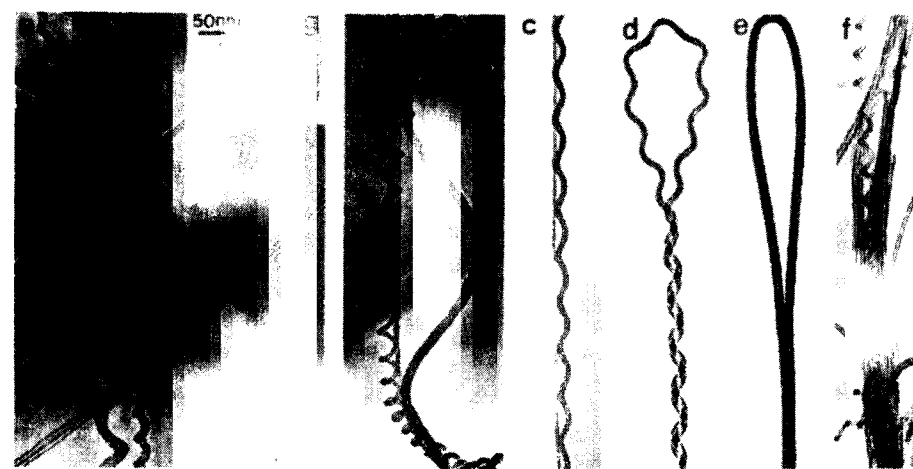


Рис. 2.13. Примеры геликоидальных нанотрубок, выращенных при разложении ацетилена на кобальтовом катализаторе.

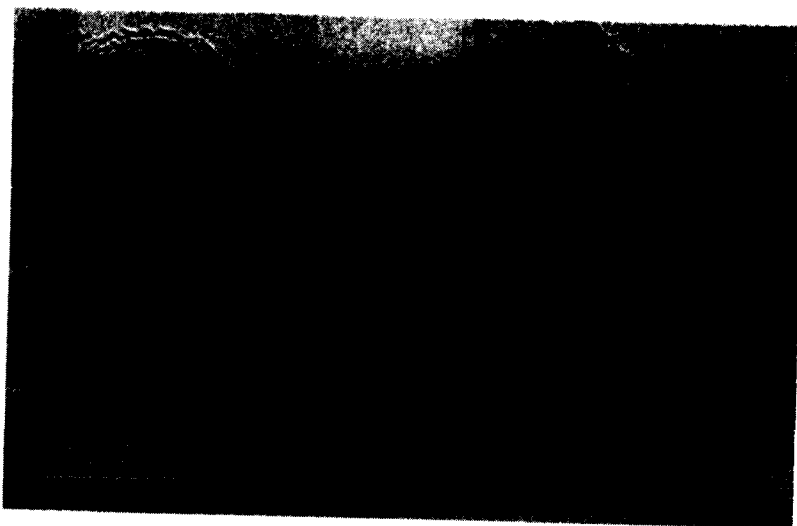


Рис. 2.14. Микроснимок высокого разрешения спиральной нанотрубы (2.41).

2.3.3. Синтез протяженных нанотруб при катализе

Существуют два подхода, которые могут быть использованы для получения протяженных нанотруб. Один — это некоего рода процедура выпрямления предварительно приготовленных нанотруб, о чем говорится в Параграфе 2.9. Другой — выращивание протяженных нанотруб на подложках при использовании каталитических методов. Последний подход, в частности, интересен в связи с приготовлением приборов полевой эмиссии на основе нанотруб (см. стр 183), и сегодня уже описаны разнообразные методы.

В 1996 г. китайская группа ученых описала технологию, в которой наночастицы железа были внедрены в мезопористый кремний и потом использованы как катализаторы для разложения ацетилена при 700°C (2.42). Это привело к формированию прямых многослойных нанотруб, выращенных в направлении, перпендикулярном поверхности кремния. Было доложено о том, что таким способом можно было выращивать нанотрубные ряды на площади в несколько квадратных миллиметров и что эти ряды можно легко снять с подложки. Немного иной метод синтеза выравненных углеродных нанотруб описан немного позднее Маурисио Терронисом с коллегами (2.43). Эти исследователи использовали лазерное травление для получения образцевого кобальтового катализатора на кремниевой подложке, которая затем нагревалась для преобразования Co-пленки в дискретные частицы.

Образечный катализатор использовался для пиролиза органического соединения при 950°C (2.42), который приводил к образованию выравненных нанотруб, растущих примерно параллельно подложке. Высокоразрешающая электронная микроскопия показала, что трубы были хорошо графитизированы.

Может быть, наиболее впечатляющей демонстрацией роста выравненных нанотруб на подложке был работа ученых из Государственного Университета Нью-Йорка в конце 1998 г. Эта работа замечательна тем, что была применена относительно низкая температура, при которой был возможен рост нанотруб на стекле. Метод включал, во-первых, нанесение тонкого слоя никеля на стекло, а потом, при использовании его в качестве катализатора, выращивание нанотруб методом химического осаждения из пара (CVD) при использовании горячей нити для повышения содержания плазмы и ацетилена как источника углерода. Выравненные слои нанотруб получались на площади несколько квадратных сантиметров. На рис. 2.15 приводится микроснимок СЭМ, показывающий достижения отличного выравнивания в этом случае.

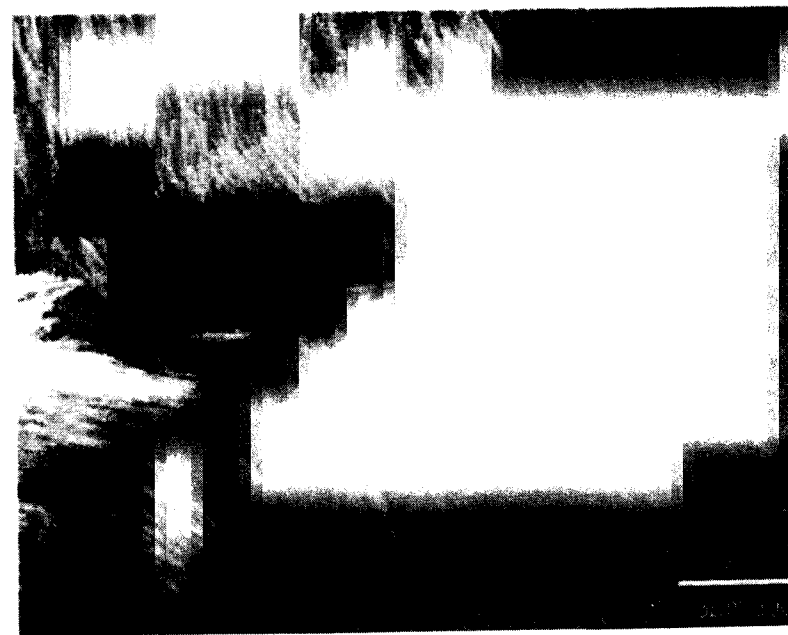


Рис. 2.15. Микроснимок сканирующего электронного микроскопа вытянутых нанотруб, выращенных на стекле при помощи каталитического метода (2.44).

2.4. Нанотрубы на ТЭМ сетках-подложках: предупреждающее слово

При выполнении ТЭМ исследований важно отдавать себе отчет, что нанотрубы и наночастицы могут иногда быть представлены как загрязнения на получаемых из пара углеродных пленок-подложек. Нужно сказать, что это важно, в частности, при исследованиях, направленных на разведку новых методов нанотрубного синтеза, и в литературе имеются примеры, где такие загрязнения почти несомненно были ошибочно приняты за материал образца. В результате несколько статей, заявляющих о новых методах по синтезу нанотруб, должны быть восприняты с осторожностью.

В недавнем исследовании (2.45) автор проверил десять неиспользованных испаренных углеродных пленок, положенных на медные сетки, и получил две разные подложки. Были проверены три типа углеродной пленки: «кружевной», «дырочный» и сплошной. На всех проверенных сетках в качестве загрязнений были обнаружены нанотрубы, наночастицы и другие графитные углеродные структуры. Количество и природа таких загрязнений существенно изменялись от сетки к сетке: в некоторых случаях могли быть весьма легко найдены большие кластеры нанотруб и наночастиц, тогда как в других были видны только отдельные наночастицы и другие структуры. На рис. 2.16 показан типичный кластер нанотрубно-содержащего материала, обнаруженный в коммерческой «кружевной» углеродной пленке. Тщательная проверка таких областей показала, что они почти полностью состоят из графитовых нанотруб и наночастиц. Эти трубы, как показали снимки высокого разрешения, несомненно многослойные и подобны по внешности получаемым обычным испарением в дуге. Однако структура их отдельных слоев несколько менее совершенна, чем в трубах, приготовленных обычным дуговым испарением, и обнаружено, что во многих случаях эти трубы имеют толстое покрытие поверхности аморфным материалом. На пленках-подложках часто в дополнение к нанотрубам и наночастицам находят и другие, менее хорошо определенные графитовые углеродные структуры (2.45, 2.46).

Не так уж и удивительно, что нанотрубы и наночастицы присутствуют в углеродных пленках – ТЭМ подложках, поскольку они готовятся при испарении графита в дуге. Только значительная разница между получением углеродных пленок и синтезом фуллеренов и нанотруб состоит в том, что в последнем случае в камере дугового испарения

применяется атмосфера гелия вместо вакуума. Важно напомнить, что некоторые из ранних наблюдений нанотрубноподобных структур были сделаны Иижимой при исследованиях пленок из испаренного углерода, очень похожих на те, которые использовались как пленки для подложек (2.47, 2.48). Другие графитные структуры, наблюдаемые в углеродных пленках, вряд ли являются результатом дугового испарения и, вероятно, возникают на ранней стадии процесса их получения, что обсуждалось Рьетмейжером (2.46).

В свете этих наблюдений целесообразно проверять пленки ТЭМ подложки перед их использованием в исследованиях нанотруб для того, чтобы удостовериться в их чистоте. В качестве альтернативы могут быть использованы неуглеродные пленки-подложки, такие, как сделанные из кремниевого монооксида, хотя в «кружевной» форме они обычно не встечаются.

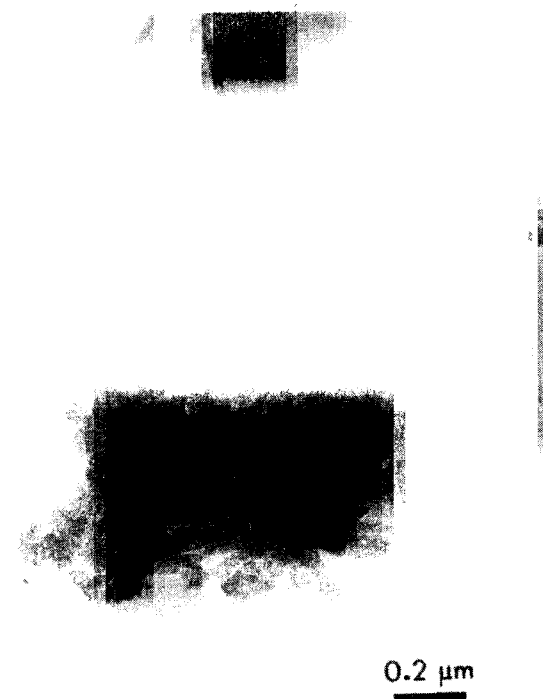


Рис. 2.16. Кластер нанотруб на «дырявой» углеродной пленке – ТЭМ подложке (2.45).

2.5. Однослойные нанотрубы

2.5.1. Открытие

В начале 1993 г. несколько групп ученых заявили, что в углеродные наночастицы или нанотрубы могут быть помещены чужеродные материалы при использовании модифицированных электродов в процессе дугового испарения. Группа Родни Руоффа из Калифорнии (2.49) и группа Яхачи Саито из Японии (2.50) получили закапсулированные кристаллы LaC_2 при работе с электродами, напигированными лантаном, тогда как Суппапан Серафин с коллегами доложили о том, что YC_2 может быть внедрен в нанотрубы при использовании электродов, содержащих иттрий (2.51). Эта работа открыла целую новую область, основанную на наночастицах и нанотрубках как «молекулярных контейнерах», описываемых в Главе 5, но она же косвенно привела к совершенно иному открытию с равнозначно важными приложениями.

Дональд Бетюн и его коллеги из калифорнийского IBM Альмаден исследовательского центра в Сан Луисе очень заинтересовались статьями Руоффа и других. Эта группа работала над магнитными материалами в их приложениях к запоминанию информации и полагала, что капсулированные в углеродные оболочки кристаллиты ферромагнитного переходного металла могут быть весьма ценны в этой области. В таких материалах закапсулированные металлические частицы должны сохранять свои магнитные моменты и одновременно быть химически и магнитно изолированными от своих соседей. Несколько лет эта IBM группа работала над «эндоэдральными фуллеренами»: фуллеренами, содержащими внутри малое число атомов металла. Но большие кластеры или кристаллы внутри фуллереноподобных ячеек могли представить наибольший практический интерес. Поэтому Бетюн решил попытаться провести некоторые эксперименты по дуговому испарению, используя электроды, пропитанные ферромагнитными переходными металлами железа, кобальта и никеля. Однако результат этого эксперимента получился вовсе не тот, который ожидался. Прежде всего, полученная при дуговом испарении сажа не была похожа на обычный материал, производимый при дуговом испарении чистого графита. Слои сажи свешивались подобно паутине со стенок камеры, тогда как сам осажденный на стенках материал имел текстуру резины и мог быть счищен полосками. Когда Бетюн и его коллега Роберт Бейерс проверили этот странный новый материал, используя электронную микроскопию высокого разрешения, они были изумлены, обнаружив, что он содержал множество нанотруб со стенками в один атомарный слой. Эти прекрасные трубы были перепутаны

с аморфной сажей и частицами металла или металлического карбида, подерживающими этот материал в таком виде, что соответствовало его странной текстуре. Эта работа была принята к печати в Nature и появилась в июне 1993 г. (2.52). Микроснимки из этой статьи показаны на рис. 2.17.



Рис. 2.17. Снимки из работы Бетюна и др. (2.52), показывающие однослойные углеродные нанотрубы, полученные при совместном испарении графита и кобальта. Трубы имеют диаметры около 1.2 нм.

Независимо от американской группы Сумио Ииджима и Тошинари Ичихаши из NEC лабораторий в Японии также экспериментировали с дуговым испарением, используя модифицированные электроды. Кроме того, они интересовались влиянием изменения атмосферы внутри камеры дугового испарения. Подобно Бетюну и его коллегам, они открыли, что при определенных условиях получается совсем иной тип сажи, отличной от той, которая обычно образуется при дуговом испарении. Для этого исследования японские ученые внедрили в свои электроды железо и в качестве атмосферы использовали смесь метана и аргона вместо гелия. При проверке

электронной микроскопией высокого разрешения было обнаружено, что материал такого дугового испарения содержал весьма замечательные нанотрубы, тянущиеся подобно ниткам между кластерами аморфного материала или частиц металла (2.53).

Как отмечалось в Главе 1, однослойные нанотрубы отличаются от тех, что получаются в непрерывном дуговом испарении, очень узким распределением по диаметрам. В случае «обычных» труб внутренний диаметр имеет диапазон от 1.5 до 15 нм, а внешний – от 2.5 до 30 нм. С другой стороны, однослойные нанотрубы все имеют очень близкие диаметры. В материале Бетюна и его коллег нанотрубы имели диаметры 1.2 (± 0.1) нм, тогда как Ииджима и Ичихаши нашли, что диаметры труб располагаются от 0.7 до 1.6 нм с серединой примерно на 1.05 нм. Подобно трубам, получаемым при обычном дуговом испарении, все однослойные нанотрубы были закрыты шапками, и не имелось никакого доказательства присутствия частиц металлического катализатора на концах этих труб. Тем не менее полагают, что рост однослойных нанотруб существенно каталитический, это обсуждается далее в Параграфе 2.6.5.

2.5.2. Последующая работа по однослойным нанотрубам

Следуя первоначальному фундаментальному исследованию, Дональд Бетюн и его коллеги из IBM в Сан Хосе в содружестве с учеными из Калифорнийского Технологического института, Политехнического института и Государственного Университета Вирджинии провели серию исследований по приготовлению однослойных нанотруб, используя массу «катализаторов». В одной из первых серий (2.54) они показали, что добавление серы и кобальта в анод (или в виде чистой S, или CoS) приводило к появлению нанотруб с более широким диапазоном диаметров, чем при получении с одним кобальтом. Так, однослойные нанотрубы с диаметрами от 1 до 6 нм получались тогда, когда в катоде обнаруживалась сера, по сравнению с 1-2 нм в случае чистого кобальта. Впоследствии было показано, что висмут и свинец могли аналогично содействовать образованию труб большого диаметра (2.55).

В 1997 г. французская группа показала, что и при дуговом испарении можно добиться высокого выхода нанотруб (2.56). Их метод был похож на оригинальную технику Бетюна и его коллег, но они использовали несколько иную геометрию реактора. Также в качестве катализатора использовалась смесь никель/иттрий, а не предпочитаемый группой Бетюна кобальт. Было обнаружено, что наибольшее количество нанотруб формировалось в «воротнике»

вокруг катодного депозита, который составлял примерно 20% общей массы испаренного материала. Полностью выход труб оценивался в 70-90%. Исследование материала «воротника» электронной микроскопией высокого разрешения показало присутствие многих пучков из труб с диаметром около 1.4 нм. Такой выход и вид получаемых труб подобны «жгутным» образцам группы Смолли, использующей лазерное испарение (смотри следующий параграф).

В конце 1993 г. Шекхар Субрамони из Дюпона в Вилмингтоне, Делавер, в сотрудничестве с исследователями из SPI International описали получение однослойных нанотруб другим способом. Эти ученые применяли дуговое испарение, используя электроды с гадолиниевым заполнением (2.57), и собирали сажу со стенок реактора. Вместе с большими количествами аморфного углерода сажа содержала структуры типа «морского ежа», которые содержали однослойные нанотрубы, вырастающие на относительно больших частицах карбида гадолиния (с типичными размерами в десятки нанометров). Такие трубы были короче тех, что получались с металлами группы железа, но имели тот же диапазон диаметров. Последующее исследование показало, что радиальные однослойные нанотрубы могли формироваться и на множестве других металлов, включая лантан и иттрий (2.58, 2.59). Рисунок 2.18, взятый из работы Саито с коллегами, показывает типичное изображение однослойных нанотруб, растущих радиально из частицы, содержащей лантан. В отличие от металлов группы железа редкоземельные элементы не известны как катализаторы для получения многослойных нанотруб, поэтому довольно удивительно формирование на них труб. Факт роста труб на относительно больших частицах предполагает, что такой механизм роста иной. Было предположено, что рост труб на поверхностях частиц может включать выделение пересыщенных углеродных атомов из внутренности карбидовых частиц (2.59). Отметим, что радиальный рост многослойных труб из каталитических частиц наблюдался много лет тому назад Бейкером и другими (2.60).

Обсуждаемые пока что методы получения однослойных нанотруб включали дуговое испарение с использованием модифицированных электродов. Работа Смолли и его коллег показала, что однослойные нанотрубы могут также синтезироваться при помощи чисто каталитического метода (2.61). Катализатор, используемый частицы молибдена нескольких нанометров в диаметре, располагался на алюминии. Это все помещалось во внутрь трубообразной печи, через которую пропускался монооксид углерода при температуре 1200°C. Эта температура гораздо выше обычно используемой при каталитическом получении нанотруб, что может объяснить, почему скорее образуются однослойные, чем многослойные нанотрубы.

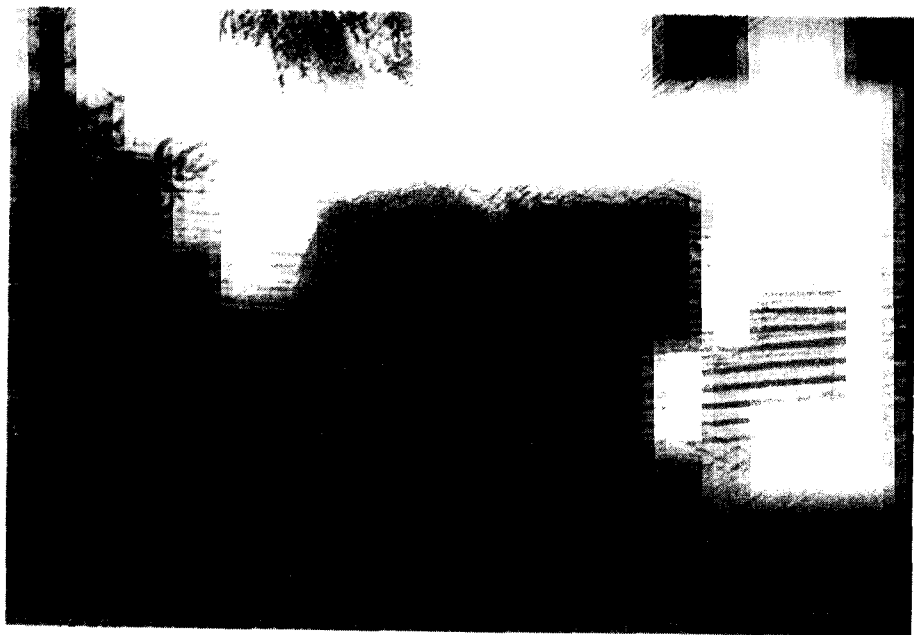


Рис. 2.18. Однослойные нанотрубы, растущие на лантановой частице (2.58).

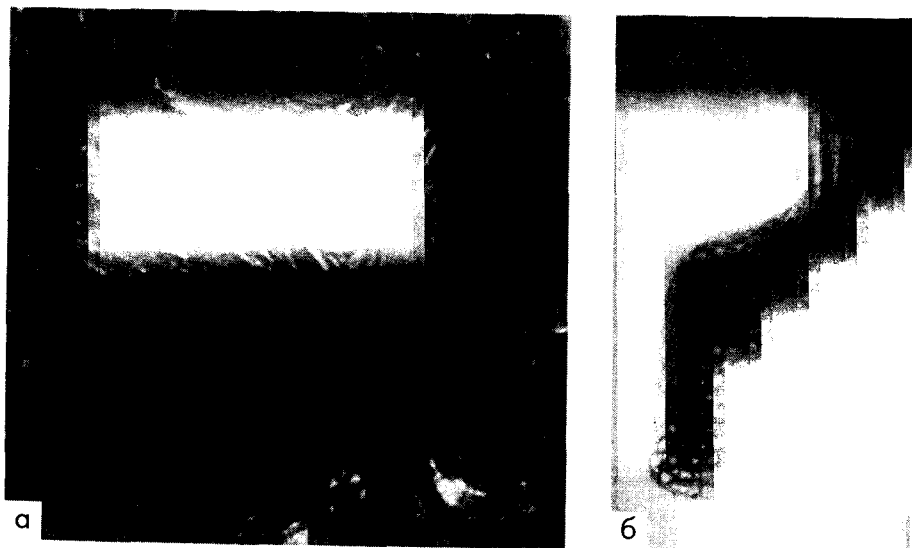


Рис. 2.19. ТЭМ изображения образцов из «жгутов» однослойных нанотруб (2.6). (а) Изображение низкого разрешения, показывающее большое число жгутов, (б) микрография высокого разрешения индивидуального жгута, показанного вдоль его оси.

Каталитически приготовленные однослойные трубы имели ряд интересных особенностей, которые отличали их от труб, синтезированных дуговым испарением. Во-первых, каталитические трубы обычно имели малые металлические частицы, прикрепленные к концу, так же, как и многослойные трубы, получаемые при катализе. Имелся также широкий диапазон диаметров частиц (примерно 1-5 нм), и казалось, что диаметр каждой трубы определялся диаметром соответствующей частицы катализатора. И наконец, каталитически сформированные однослойные трубы обычно были скорее изолированными, чем собранными в пучки, как это бывает в случае с трубами, синтезированными при дуговом испарении.

Эти наблюдения дали возможность Смолли с коллегами предложить механизм роста для каталитически формируемых труб, который включает начальное формирование однослойной шапки (названную ими ярмолка – иудейским именем тубетейки), последующим ростом этой шапки с отрывом от каталитических частиц, впоследствии покидающих трубу. Этот механизм совершенно отличен от предложенного ими для роста однослойных труб при лазерном испарении (смотри Параграф 2.6.5).

2.5.3. Нанотрубные «жгуты»

С открытия в 1985 г. в Райсе C_{60} группа Смолли сконцентрировалась на использовании лазеров в синтезе фуллереноподобных материалов. Синтез многослойных нанотруб таким путем был описан выше (стр.45). В 1995 г. они доложили о развитии технологии лазерного синтеза, которая позволила им получить однослойные нанотрубы с высоким выходом (2.62). Последующие улучшения этого метода привели к производству однослойных нанотруб с необычно однородными диаметрами (2.6). Используемая установка была подобна показанной на рис. 2.4, но вместо чистого графита была использована композитная металлографитная мишень. Наилучший выход однородных однослойных нанотруб был получен при каталитической смеси, составленной из равных частей Co и Ni, и был использован двойной импульс, чтобы обеспечить более ровное испарение такой мишени.

Несколько микрографий материала, полученного такой технологией, показаны на рис. 2.19. По общему внешнему виду он очень похож на материал, получаемый дуговым испарением. Однако отдельные трубы имеют тенденцию образовывать «жгуты» или протяженные пучки, которые состоят из индивидуальных труб одного и того же диаметра. Иногда можно было обнаружить жгуты, проходившие на близком расстоянии от направления

электронного пучка, так что можно было видеть их «в торец», как на рис. 2.19(б). В дополнение к электронной микроскопии Смолли с коллегами провели рентгеновские дифракционные измерения на «жгутных» образцах в сотрудничестве с Джоном Фишером и его соавторами из Пенсильванского Государственного Университета. Были получены хорошо определяемые отражения от двумерной решетки, подтверждающие то, что трубы имели одинаковые диаметры. Было найдено хорошее согласие с экспериментальными данными в предположении, что диаметр нанотруб равен 1.38 нм с ошибкой ± 0.02 нм. Было обнаружено, что ван-дер-ваальсова щель между трубами равна 0.315 нм, подобной в кристаллическом C_{60} . Из РД исследований был сделан вывод, что эти жгуты состоят преимущественно из (10,10) кресельных нанотруб. Это со всей очевидностью было подтверждено измерениями электронной нанодифракции (2.63). Структурные исследования нанотрубных жгутных образцов обсуждаются далее в следующей главе, а возможный механизм роста, представленный Смолли с коллегами, излагается ниже.

2.6. Теории роста нанотруб

2.6.1. Общие замечания

Механизм роста каталитических нанотруб был описан в Параграфе 2.3.2 и не будет обсуждаться в дальнейшем. Этот параграф в основном связан с механизмами роста нанотруб в дуге. К сожалению, само дуговое испарение не легко поддается исследованиям, и не так уж возможно определить механизм из прямого экспериментирования. Поэтому всякое обсуждение механизма роста в дуге главным образом является размышлением.

Вначале важно рассмотреть влияние на рост структуры трубы. В своей статье в Nature 1991 г. (2.7) Ииджима указывал на то, что геликоидальная структура, кажется, должна быть более предпочтительной, так как такие трубы имеют на растущем конце повторяющийся шаг. Это предположение, иллюстрированное на рис. 2.20, очень похоже на появление винтовой дислокации на поверхности кристалла. Кресельные и зигзажные нанотрубы не обладают такой структурой, предпочтительной для роста, и должны требовать повторного зарождения нового кольца гексагонов. Это предполагает то, что спиральные нанотрубы должны быть более часто наблюдаемы, чем кресельные или зигзажные, хотя в настоящее время экспериментального свидетельства недостаточно, чтобы подтвердить это.

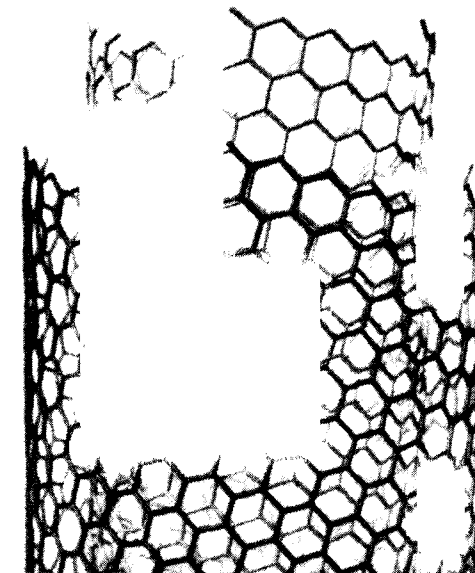


Рис. 2.20. Рисунок двух концентрических спиральных труб, показывающий присутствие ступенек на растущих концах (2.9).

Далее, существует очень важный вопрос для механизма роста — имеют ли растущие трубы закрытые или открытые концы? Ранняя модель нанотрубного роста, предложенная впервые Эндо и Крото, предпочитала механизм с закрытым концом (2.64). Они предполагали, что атомы углерода могут быть вставлены в закрытую фуллеренную поверхность на места в окрестности пентагональных колец, с последующим переходом в равновесное состояние, в результате которого произойдет непрерывное вытягивание первоначального фуллерена. В поддержку этой идеи Эндо и Крото цитировали демонстрацию Ульмера с коллегами того, что C_{60} и C_{70} могут явно перерастать в большие фуллерены при добавлении малых углеродных фрагментов (2.65).

В то время как механизм Эндо-Крото обеспечивает правдоподобное объяснение роста однослойных нанотруб, он остается серьезной проблемой для объяснения многослойного роста. При своем рассмотрении модели (2.64) Эндо и Крото предполагают, что многослойный рост может осуществляться «эпитаксиально». Если это так, то, кажется, нет очевидной причины, почему бы второму слою не начать расти сразу же после того, как сформируется первоначальный фуллерен, а как только второй слой станет закрытым, всякое дальнейшее вытягивание внутренней трубы должно становиться невозможным. Но это находится не в ладах с тем наблюдением,

что большинство труб многослойны по всей ее длине. Такая модель имеет также трудности в объяснении структур со множественными отделениями, которые обсуждаются в Главе 3 (рис. 3.20). По этим причинам Эндо-Крото механизм роста с закрытым окончанием не был широко принят.

Тот вывод, что механизм роста должен происходить с открытым окончанием трубы, в некотором роде более предпочтителен. Как сказал Ричард Смолли, «если мы и узнали с 1984-1985 годов что-нибудь о том, как конденсируется углерод, это то, что открытые листы должны охотно соединять пентагоны, чтобы исключить болтающиеся связи» (2.66). Проблема труб, остающихся с открытым концом при условиях, благоприятных для ее закрытия, одна из тех проблем которые рассматривал целый ряд авторов, будет обсуждена далее.

2.6.2. Почему нанотрубы остаются открытыми во время роста?

Некоторые авторы, особенно Смолли с коллегами, предполагали, что электрическое поле в дуге может играть важную роль в сохранении труб открытыми во время роста (например, 2.14, 2.66). Если правильнее, это должно было помочь понять, почему нанотрубы никогда не находят в саже, конденсированной на стенках камеры дугового испарения. Однако вычисления показали, что вызванного полем понижения энергии открытого конца недостаточно для стабилизации открытой конфигурации, за исключением нереально высоких полей (2.67, 2.68). Поэтому была разработана изящная модель, в которой адатом «точно приваривается» между слоями, помогая стабилизации образования открытого конца, а не его закрыванию (2.69). Подтверждением этой идеи послужили эксперименты по закрыванию отдельных многослойных нанотрубок при приложении разницы напряжения и без нее. Такая модель может помочь пониманию роста нанотрубок в дуге, но не может подойти к случаю роста труб, где не присутствуют сильные электрические поля (Параграфы 2.1.4, 2.1.5 и 2.2). Это привело некоторых авторов к предположению, что одни взаимодействия между объединенными концептическими трубами могут быть существенны для стабилизации открытых труб (2.70, 2.71). Детальный анализ взаимодействия двух объединенных труб был выполнен Жан-Кристофом Чарлиером с коллегами методами молекулярной динамики (2.70). Они рассмотрели (10,0) трубу внутри (18,0) трубы и нашли, что между концами двух труб формируются мостиковые связи. Было обнаружено, что при высоких температурах (3000 К) конфигурация слипающихся связывающихся структур непрерывно флуктуирует. Предполагалось, что флуктуирующая структура

должна создавать активные места для адсорбции и внедрения новых углеродных атомов, способствуя таким образом росту трубы. Проблема такой теории заключается в том, что она не может объяснить рост одностенных труб большого диаметра при тепловом воздействии на фуллеренную сажу (Параграф 2.2). Вообще в настоящее время полного объяснения роста открытых нанотрубок, кажется, не существует.

2.6.3. Свойства дуговой плазмы

Большинство моделей роста нанотрубок, обсуждаемых ранее, предполагают, что трубы зарождаются и растут в плазме дуги. Однако некоторые авторы рассматривали физическое состояние самой плазмы и ее роль в формировании нанотрубок. Наиболее детальное обсуждение этой проблемы было проведено Евгением Гамалеем, экспертом по физике плазмы, и Томасом Эббесеном (2.72, 2.73). Это комплексная проблема, и здесь возможно только краткое резюме.

Гамалей и Эббесен начинают с предположения, что нанотрубы и наночастицы образуются в области дуги вблизи катодной поверхности. Поэтому они анализируют плотность и скорость углеродных паров в этом районе, принимая во внимание температуру и свойства самой дуги для того, чтобы разработать их модель. Они полагают, что в слое углеродного пара около катодной поверхности будут существовать две группы углеродных частиц с различными распределениями скоростей. Эта идея является центральной в их модели роста. Одна группа углеродных частиц должна иметь максвелловское, т.е. изотропное распределение по скоростям, соответствующее температуре дуги (~ 4000 К). Другая группа состоит из ионов, ускоренных в щели между положительным пространственным зарядом и катодом. Скорость этих углеродных частиц должна быть больше скорости тепловых частиц, и в этом случае поток должен быть скорее направленным, чем изотропным. Процесс формирования нанотрубок (и наночастиц) рассматривается как осуществление серии циклов, каждый из которых состоит из следующих шагов:

1. *Формирование зародыша.* В начале разрядного процесса распределение по скоростям углерода в испаренном слое преимущественно максвелловское, и это приводит к формированию структур без какой-либо оси симметрии, таких, как наночастицы. Когда ток становится более направленным, начинают формироваться открытые структуры, которые Гамалей и Эббесен рассматривают как зародыши для нанотрубного роста.

2. *Рост труб во время стабильного разряда.* Когда разряд стабилизируется, поток углеродных ионов проникает в паровой слой в направлении, перпендикулярном к поверхности катода. Эти частицы углерода будут давать вклад в удлинение однослойных и многослойных нанотруб. Так как взаимодействие направленных частиц углерода с твердой поверхностью должно быть более интенсивным, чем частиц углерода парового слоя, рост протяженных структур должен быть преимущественным над формированием изотропных структур. Однако конденсация на катодной поверхности углерода из парового слоя будет давать вклад в утолщение нанотруб.

3. *Окончание роста и закрывание.* Гамалей и Эббесен отмечают, что нанотрубы часто видят выросшими в виде пучков и что в наблюдаемом пучке для всех труб рост и его окончание происходят примерно в одно и то же время. Это позволяет им предположить, что в дуговом разряде происходят нестабильности, которые могут привести к внезапному окончанию роста нанотруб. Такие нестабильности могут происходить от неустойчивого движения катодного пятна по катодной поверхности или от спонтанного прерывания и поджога дуги. При таких обстоятельствах частицы углерода с максвелловским распределением скоростей будут снова преобладать, а конденсация такого углерода будет приводить в конечном счете к закрыванию трубы шапкой и окончанию роста.

2.6.4. Альтернативные модели

Автор книги и его коллеги представили совершенно другую теорию нанотрубного роста при дуговом испарении (2.28). В этой модели нанотрубы и наночастицы не растут в плазме дуги, а скорее образуются на катоде как результат трансформации твердотельного состояния. Таким образом, рост нанотруб не есть следствие действия электрического поля, а просто является результатом очень быстрого нагрева до высоких температур, испытываемого материалом, осажденным на катод во время действия дуги. Эта идея была инициирована наблюдением того, что нанотрубы могут быть приготовлены высокотемпературным тепловым воздействием на фуллеренную сажу, как описано в Параграфе 2.2, и предусматривает двустадийный процесс роста нанотруб, в котором фуллеренная сажа является промежуточным продуктом. Модель можно обобщить следующим образом. На начальных этапах дугового испарения фуллеренообразный материал (плюс фуллерены) должен конденсироваться на катоде, а затем конденса-

рованный материал должен подвергнуться высоким температурам во время продолжения дугового процесса, приводя к формированию вначале однослойных, нанотрубноподобных структур, а затем многослойных нанотруб.

В этой двустадийной модели ключевым действием является отжиг фуллереновой сажи. Таким образом, осаждаемая на стенках реактора сажа, которая испытывает относительно слабый отжиг, не трансформируется в трубы. С другой стороны, сажа, которая конденсируется на катоде, должна как раз испытывать значительное отжигание: оно приведет к образованию труб и наночастиц в виде твердой массы. Поэтому такая модель дает нам возможность объяснить влияние на производство нанотруб таких переменных величин, как охлаждение электродов и давление гелия. Кажется, что водяное охлаждение должно быть существенным для поддержания температуры катода низкой до уровня, необходимого для исключения шлакования труб. Аналогично роль гелия можно объяснить в терминах его влияния на температуру катодного депозита. Так как гелий — замечательный проводник тепла, высокие давления должны приводить к уменьшению температуры электрода, приводя к ее падению в области, где нанотрубный рост может происходить без шлакования.

Если нанотрубный рост происходит просто из-за высокотемпературного нагрева, то можно задаться вопросом, почему в экспериментах де Хее-ра и Угартэ получались в основном наночастицы, а не нанотрубы. Возможно, ответ может заключаться в относительно слабой скорости нагрева фуллеренной сажи в этих экспериментах. В дуге нагрев до очень высоких температур происходит чрезвычайно быстро, и это может быть наиболее благоприятно для одномерного роста. Едва ли нужно вновь говорить, что эта идея, как и подобные другие теории нанотрубного роста, обсужденные выше, остаются в настоящее время чисто умозрительными.

2.6.5. Рост однослойных нанотруб

Сначала рассмотрим рост однослойных нанотруб в дуговом испарителе. Этот процесс поднимает не менее вопросов, чем рост многослойных нанотруб в дуге. Среди большинства очевидных следующие: Почему наблюдаются только однослойные нанотрубы? Почему имеется такое узкое распределение диаметров труб? Какова роль металла? Почему трубы растут чаще всего в виде пучков? И снова мы имеем только несколько определенных ответов на эти вопросы.

Одно, что кажется ясным, это то, что рост однослойных нанотрубок должен существенно определяться скорее кинетикой, чем термодинамикой, так как ожидается, что трубы с очень малым диаметром менее стабильны, чем с большим (смотри Параграф 3.5). Отсутствие многих слоев предположительно также сдерживается кинетическими факторами. Что касается роли металла, то и Бетюн с коллегами (2.52), и Ииджима с Ичи-хаши (2.53) предполагали, что отдельные атомы металла или их малые кластеры могут действовать как катализаторы роста в паровой фазе по аналогии с тем путем, при котором малые металлические частицы катализируют рост многослойных труб. Участие индивидуальных атомов или хорошо определенных кластеров должно помочь объяснить узкоразмерные распределения. Однако удивительно, что каталитические частицы, по-видимому, никогда не наблюдаются на верхушках однослойных нанотрубок. Даже если каталитические частицы были бы отдельными атомами, то их можно было бы детектировать электронной микроскопией высокого разрешения или сканирующей трансмиссионной электронной микроскопией (СТЭМ). Возможно, каталитические атомы или частицы станут открепляться в процессе закрытия труб. Как было замечено выше, Бетюн с коллегами показали, что добавление к металлу таких элементов, как сера, может сильно нарушить распределение трубных диаметров. Дальнейшее исследование этого явления может дать полезные разъяснения механизма роста.

Одна из нескольких попыток развить детальную модель роста однослойных нанотрубок была предпринята Чинг-Хва Киангом и Вильямом Годдардом (2.74). Эти исследователи предполагают, что планарные полиэнозные кольца могут служить зародышами образования однослойных нанотрубок. Было показано, что такие кольцевые структуры должны быть доминантными частицами в углеродных парах C_{10} - C_{40} , тогда как закрытые каркасные структуры доминируют при больших размерах (2.75). Было постулировано, что углеродные кольца могут быть предшественниками в формировании фуллеренов, хотя это остается спорным (2.4, 2.5). Кианг и Годдард полагают, что начальными материалами формирования однослойных нанотрубок являются моноциклические углеродные кольца и газофазные кластеры карбида кобальта, возможно, заряженные. Кластеры карбида кобальта действуют как катализаторы при присоединении к кольцам C_2 или других частиц. Эти авторы предполагают, что специфическая конформация должна влиять на структуру возникающей нанотрубки.

Смолли с коллегами, следуя их ситнезу нанотрубных «жгутов» (2.6), предположили механизм роста, который имеет некоторые сходства с Кианг и Годдард механизмом. Эта модель основана на том предположении, что все трубы имеют одинаковую (10,10) кресельную структуру. Эта структура единственно в своем роде позволяет раскрытым гексагональным кольцам быть «перекрытыми» тройными связями, хотя они должны быть значительно напряженными по сравнению с их первоначальным линейным расположением. Затем группа Смолли предполагает, что отдельный атом никеля станет химически адсорбироваться на окончание трубы и «бежать» по периферии (рис. 2.21), помогая расположиться приходящим атомам углерода на гексагональных кольцах. Любые локально неоптимальные структуры, включая пентагоны, будут отожены, так что такая труба будет продолжать расти неопределенное время.

Недостатком такого «скутер» механизма является то, что он как бы работает только для кресельных труб, и недавнее исследование бросает некое сомнение на то, состоят ли нанотрубные жгуты главным образом из подобных структур (смотри Параграф 3.6). Здесь так же, как и для других механизмов, предложенных для роста однослойных нанотрубок, не имеется поддержки какого-либо прямого экспериментального доказательства.

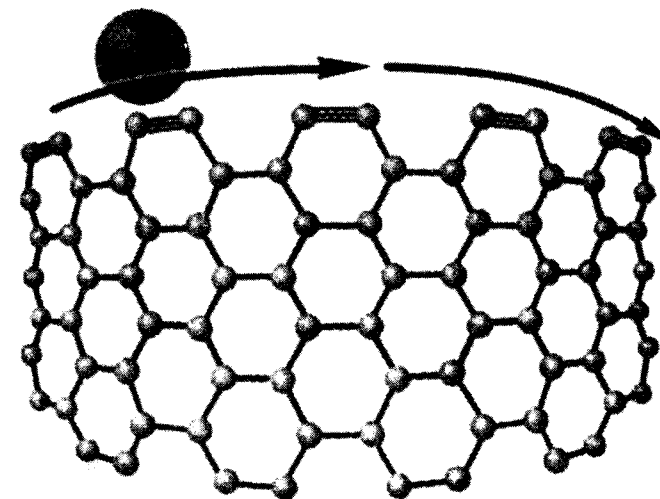


Рис. 2.21. Иллюстрация «самокатного» механизма при росте (10,10) кресельных нанотрубок (2.76).

2.7. Очистка многослойных труб

Когда происходит дуговое испарение, нанотрубы всегда сопровождаются наночастицами и другими графитовыми обломками. Удалять такие продукты оказалось довольно трудным делом, что препятствовало прогрессу в тестировании объемных свойств нанотруб. Однако недавно значительный прогресс был сделан в этой области, и теперь имеются несколько высокоэффективных технологий очистки.

Первый успешный метод очистки нанотруб был развит Томасом Эббенсом и его коллегами (2.77). Следуя наблюдению за тем, что нанотрубные шапки могут атакываться окисляющими газами (см. Главу 5), эти исследователи заметили, что наночастицы со своей богатой дефектами структурой могут окислиться в большей степени, чем относительно совершенные нанотрубы. Поэтому они подвергли необработанные нанотрубные образцы своего рода окисляющему воздействию в надежде, что наночастицы должны быть в первую очередь удалены окислением. Они нашли, что таким путем может быть достигнуто относительно большое обогащение нанотрубками, но только за счет потери значительного количества первоначального образца. Так, для того чтобы исключить все наночастицы, необходимо было окислить более 99% сырого образца. При окислении 95% первоначального материала около 10-20% оставшегося образца содержало наночастицы, тогда как окисление 85% вовсе не приводило к обогащению. Эти результаты приводят к предположению, что реактивность нанотруб и наночастиц почти одинакова, так что существует только узкое «окно» между селективным удалением наночастиц и полным окислением образца. Рис. 2.22 (а) и (б) показывают микроснимки малого увеличения типичных образцов перед и после окислительного воздействия, иллюстрируя достижение очистки очень высокой степени. Однако потеря 99% первоначального материала в этом процессе является, очевидно, серьезным недостатком.

Японской группой ученых в 1994 г. (2.78) выдвинут альтернативный подход к очистке многослойных нанотруб. Этот метод использовал тот факт, что наночастицы и другие графитовые остатки имеют относительно «открытую» структуру и могут поэтому более заметно интеркалироваться различными материалами, чем закрытые нанотрубы. Интеркалируя хлоридом меди и помещая потом это все в металлическую медь, японская группа сделала возможным гораздо лучшее окисление наночастиц, используя медь как катализатор окисления. Так как этот метод является наиболее популярным по очистке нанотруб, рассмотрим его процедуру

более подробно. Здесь на первом этапе производится интеркалирование необработанного катодного депозита в расплавленной смеси CuCl_2 -KCl при температуре 400°C и оставляется на одну неделю. Продукт такого воздействия, который содержит интеркалированные наночастицы и графитовые фрагменты, потом вымывается в ионно-обменной воде, чтобы вывести избыток CuCl_2 и KCl. Для того чтобы свести интеркалированный CuCl_2 к Cu-металлу, вымытый продукт медленно нагревают до 500°C в смеси He и H_2 и при этой температуре держат один час. Наконец, этот материал окисляется в проточном воздухе, нагреваемом со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры 550°C . Обработанные таким путем образцы катодной сажи состоят почти полностью из нанотруб. Недостаток этого метода тот, что некоторые нанотрубы необратимо теряются на этапе окисления, а конечный материал может быть загрязнен остатками интеркалирантов.

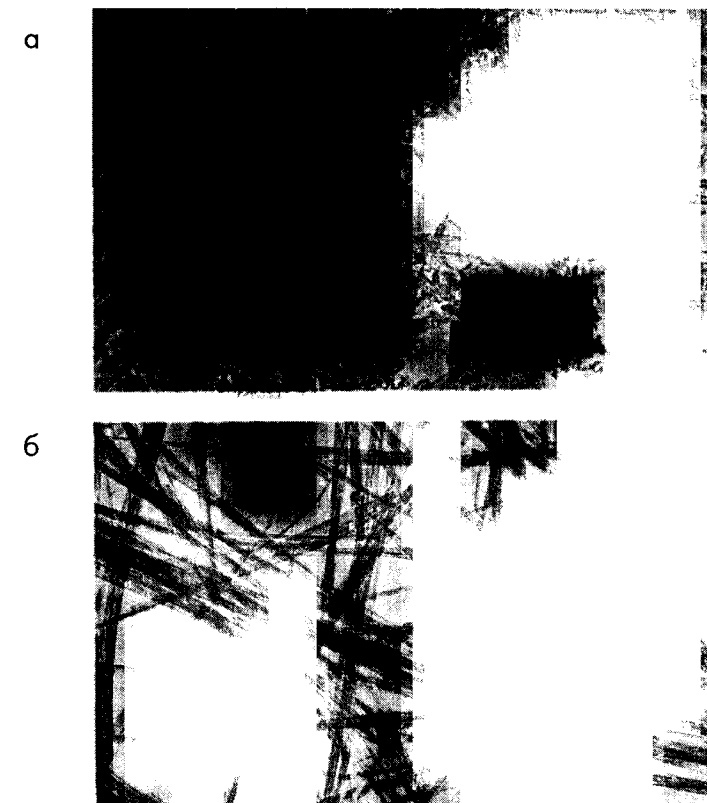


Рис. 2.22. Микроснимки, иллюстрирующие очистку образца из многослойных нанотруб при окислении (2.77).

Подобный метод очистки, который включает интеркаляцию бромом с последующим окислением, описан также в работе (2.79).

Ряд групп ученых в мире пытались очищать нанотрубные образцы, используя такие методы, как центрифугирование, фильтрация и хроматография. Некоторые из этих методов включают первоначальное приготовление коллоидных суспензий содержащего нанотрубы материала, используя поверхностно-активные агенты. Например, Жан-Марк Бонард с коллегами (2.80) применял анионный сурфактант додекациклосульфат натрия (СДН), чтобы добиться стабильной суспензии нанотруб и наночастиц в воде. Вначале использовался фильтрационный метод для отделения нанотруб от наночастиц, но более успешное разделение было достигнуто просто: позволяя нанотрубам выпадать в виде хлопьев, оставляя наночастицы в суспензии. Осадок можно было потом извлечь и продолжить дальнейшие процедуры осаждения. Это не только позволяло извлечь наночастицы, но также приводило к некоторому разделению труб по длинам.

Другой метод достижения разделения нанотруб по размеру описан Дуйсбергом с коллегами из Макс-Планк Института в Штуттгарте и Тринити Колледжа Дублина (2.81). Разделение труб и другого материала снова получали в кислоте СДН. Потом сепарация проводилась с применением хроматографии размерного исключения (ХРИ). Эта технология широко использовалась для разделения биологических макромолекул, и авторы продемонстрировали то, что можно успешно разделять нанотрубные образцы на фракции с трубами различных длин. Одним возможным недостатком использования суфрактантов, таких как СДН, в очистке нанотруб является то, что следы суфрактаанта могут остаться в конечном продукте. Однако Бонард с коллегами показали, что можно добиться уменьшения уровня СДН ниже 0.1% промыванием.

2.8 Очистка однослойных труб

Методы для очистки однослойных труб были также развиты, хотя этот процесс требует больших усилий, чем для многослойных нанотруб. В дополнение к большому количеству аморфного углерода сажа, содержащая нанотрубы, содержит и металлические частицы, которые сами часто бывают покрыты углеродом. Более того, методы жесткого окисления, используемые для очистки многослойных нанотруб, также являются деструктивными и для однослойных труб.

Японские ученые (2.82, 2.83) шаг за шагом описали процесс последовательного исключения различных примесей. Первый шаг включал промывку необработанной сажи дистиллированной водой в течение 12 ч с последующей

фильтрацией и просушкой. Эта процедура позволяла удалять некоторое количество графитовых частиц и аморфного углерода. Фуллерены вымывались толуолом в аппарате Соксклета. Затем сажа нагревалась до 4700С на воздухе в течение 20 минут с целью избавиться от металлических частиц. Наконец, оставшаяся сажа подвергалась воздействию хлорной кислоты для того, чтобы растворить металлические частицы. Проверка окончательного продукта электронной микроскопией и рентгеновской дифракцией показала, что большая часть загрязнений была удалена, хотя некоторые заполненные и пустые наночастицы оставались в нем.

Смолли с коллегами развили метод очистки нанотрубных образцов из жгутов, используя микрофильтрацию. Они первыми описали технику использования катионного сурфактаанта для приготовления суспензии из нанотруб и сопровождающего материала в растворе, а затем высаживания нанотруб на мембрану (2.84). Однако требовалась многократная фильтрация с приготовлением суспензии после каждой фильтрации для того, чтобы достигнуть значительного уровня очистки, что делает такую процедуру очень медленной и неэффективной. Улучшенный метод был описан в работе (2.85), где использовали обработку ультразвуком, сохраняя материал в суспензии во время фильтрации и, таким образом, делая возможным непрерывный процесс фильтрации большого количества образца. Таким путем можно было очищать до 150 мг сажи в течение 3-6 ч с получением материала, содержащего более 90% ОСНТ.

Однослойные трубы могли очищаться также при использовании хроматографии. Дуйсбург и др. описали метод, подобный тому, который использовали для МСНТ (см. предыдущий раздел), и показали его эффективность для ОСНТ (2.86).

2.9. Выравнивание нанотрубных образцов

Многие описанные выше методы приготовления дают образцы со случайно ориентированными нанотрубами. Хотя трубы часто группируются в пучки, сами эти пучки вообще не выравниваются один относительно другого. Для измерений свойств нанотруб было бы весьма полезным иметь образцы, в которых все трубы выровнены в одном направлении. Хотя уже описывались каталитические методы приготовления выровненных труб (Параграф 2.3.3), но необходимо было также разрабатывать технологии выравнивания образцов труб после их синтеза. Так, один из первых таких методов был предложен в 1995 г. группой из Эколь Политехник Федерале Лозанны в Швейцарии (2.87). Они

использовали МСНТ образец, приготовленный дуговым испарением, который был очищен центрифугированием и фильтрацией от наночастиц и другого загрязняющего материала. Затем на поверхность пластика были осаждены тонкие пленки очищенных нанотруб, и СЭМ изображения показали, что эти трубы выравнивались перпендикулярно к пленке в таком свободно осаждаемом состоянии. Было обнаружено, что трубы могли выравниваться параллельно к поверхности образца, предварительно легко натертой тефлоном или алюминиевой фольгой. Авторы утверждают, что этим методом можно сделать пленки «произвольно большими», и они использовали эти пленки для выполнения экспериментов по полевой эмиссии (см. Параграф 4.8).

Другой метод выравнивания нанотруб заключается во внедрении этих труб в матрицу и последующего выдавливания такой матрицы каким-либо путем так, чтобы трубы становились выровненными в направлении потока. Это было сделано рядом ученых и обсуждается в Главе 6 (стр.143)).

2.10. Контроль длины углеродных нанотруб

Техника нарезания отдельных однослойных нанотруб на контролируемые длины описана исследователями из Дельфтского и Райс Университетов в конце 1997 г. (2.88). Используемые нанотрубы были получены методом лазерного испарения группой Смолли и были осаждены на поверхности монокристаллов золота для исследования с помощью сканирующей туннельной микроскопии. Когда идентифицировалась подходящая нанотруба, сканирование останавливалось и Pt/Ir игла продвигалась до выбранной точки на этой трубе. Тогда обратная связь выключалась, и между острием и образцом на определенный период подавался импульс напряжения. Когда сканирование возобновлялось, на нанотрубе был виден обрыв, если обрезание произошло успешно. Было продемонстрировано, что индивидуальные трубы можно резать вплоть до четырех отдельных позиций. Было обнаружено, что критическим фактором в процессе нарезки является скорее напряжение, чем ток, — необходимый для процесса нарезки минимум напряжения должен быть 4 В.

Имея нарезанные на короткие длины индивидуальные нанотрубы, авторы смогли показать, что электрические свойства коротких труб отличались от свойств оригинальных нанотруб. Эти отличия были отнесены к проявлению квантовых размерных эффектов.

Как и контролирование длин отдельных нанотруб, возможно нарезание на короткие длины и объемных образцов из однослойных нанотруб. Это было продемонстрировано в 1998 г. группой Смолли (2.89). Как было

обнаружено, наиболее эффективным путем получения образцов из коротких труб (они были названы «фуллереновыми трубочками») является сонификация — обработка ультразвуком нанотрубного материала в растворе серной и азотной кислот. Во время этого воздействия проявляется то, что локальная сонохимия производит дырки на трубных поверхностях, которые затем атакуются кислотами, образуя открытые «трубочки». Смолли с коллегами показали, что эти трубочки могут быть рассортированы на различные по длинам фракции методом, известным как фракционирование в полевом потоке. Они также начинили концы таких открытых нанотруб различными функциональными группами и показали, что частицы золота могут присоединяться к функциональным трубным концам. Эту работу вместе с некоторыми исследованиями, описанными в Главе 5, можно считать началом новой органической химии, основанной на углеродных нанотрубках.

2.11. Анализ исследований

Метод дугового испарения Ииджимы - Эббесена - Аджайяна остается, несомненно, наилучшей техникой синтеза нанотруб высокого качества, но он страдает рядом недостатков. Во-первых, он велик по затратам труда и требует некоторого мастерства для достижения соответствующего уровня воспроизводимости. Во-вторых, выход в нем достаточно низкий, так как испаренного углерода осаждается на стенках камеры больше, чем на катоде, и нанотрубы загрязняются наночастицами и другими графитовыми обломками. В-третьих, это скорее «выпечка», чем непрерывный процесс, и он нелегко поддается масштабированию. Если нанотрубы когда-нибудь будут использоваться коммерчески в большом масштабе, то, по-видимому, нужно будет использовать другой способ приготовления. Прогресс в этом направлении затрудняется недостатком понимания механизма роста труб в дуге. Поэтому должны приветствоваться дальнейшие исследования, специально посвященные разъяснению механизма роста нанотруб.

Имеется еще одна серьезная слабость метода дугового испарения и всей другой токовой технологии приготовления многослойных нанотруб: они производят широкий диапазон размеров труб и структур. А это может быть проблемой не только некоторых приложений, но и недостатком в тех областях, где необходимы специфические трубные структуры, в такой, как наноэлектроника. Можно ли предсказать путь, по которому будут готовиться трубы с определенными структурами? Возможно, это будет достигнуто творческим использованием катализаторов. Конечно, каталитический синтез многослойных

нанотруб был известен много лет, но качество производимых таким путем труб было достаточно слабым. Однако в настоящее время было показано, что при определенном искусстве использования катализаторов можно получить формирование нанотруб, как выпрямленных, так и достаточно графитизированных. Это кажется обещающим направлением для дальнейших исследований.

Исследователями обращается внимание на большую однородность одностенных труб, чем у их многостенных собратьев, по крайней мере в отношении их диаметров. Однако прямо используемые для синтеза одностенных труб, методы более сложны, чем для многостенных нанотруб. Техника лазерного испарения, развитая группой Смолли (Параграф 2.5.3), служит для производства материала наилучшего качества с наиболее высоким выходом, но требуемые для этого метода высокоэнергетические лазеры не всегда доступны для обычной лаборатории. Как и для многослойных труб, путь для продвижения вперед может включать каталитические методы, и сегодняшние исследования в этом направлении обнадеживают. В конечном счете можно надеяться, что химики-органики смогут завершить полный синтез нанотруб. Однако надо иметь в виду, что это может быть далекой перспективой, поскольку даже полный синтез C_{60} до сих пор не осуществлен.

При том, что в настоящее время нанотрубы наилучшего качества получают при использовании методов, в которых производится также и значительное количество загрязняющего материала, важно отметить то, что существуют методы удаления этого материала. К счастью, в этой области недавно сделан существенный прогресс, и теперь имеется целый ряд методов удаления ненужных наночастиц, микропористого углерода и других загрязнений из образцов как многослойных, так и однослойных нанотруб. Были также разработаны процедуры выравнивания труб и их нарезки с контролируемыми длинами. Эти технологии позволяют прогрессировать в областях, где до сих пор нехватка чистых и хорошо определяемых образцов остается серьезной проблемой.

Литература

- (2.1) J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, H. W. Kroto and R. E. Smalley, Carbon condensation. *Comments Cond. Mat. Phys.*, **13**, 119 (1987).
- (2.2) R. E. Smalley, Self-assembly of the fullerenes. *Acc. Chem. Res.*, **25**, 98 (1992).
- (2.3) J. R. Heath, in *Fullerenes: synthesis, properties and chemistry of large carbon clusters*, ed. G. S. Hammond and V. J. Kuck, American Chemical Society, Washington DC, 1992, p. 1.
- (2.4) R. F. Curl, On the formation of the fullerenes. *Philos. Trans. R. Soc. A*, **343**, 19 (1993).
- (2.5) N. S. Goroff, Mechanism of fullerene formation. *Acc. Chem. Res.*, **29**, 77 (1996).

- (2.6) A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer and R. E. Smalley. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science*, **273**, 483 (1996).
- (2.7) S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, **354**, 56 (1991).
- (2.8) T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature*, **358**, 220 (1992).
- (2.9) T. W. Ebbesen. Carbon nanotubes. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **24**, 235 (1994).
- (2.10) T. W. Ebbesen in *Carbon nanotubes: preparation and properties*, ed. T. W. Ebbesen, CRC Press, Boca Raton, 1997, p. 139.
- (2.11) Y. Saito, K. Nishikubo, K. Kawabata and T. Matsumoto. Carbon nanocapsules and single-layered nanotubes produced with platinum-group metals (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) by arc-discharge. *J. Appl. Phys.*, **80**, 3062 (1996).
- (2.12) T. W. Ebbesen, H. Hiura, J. Fujita, Y. Ochiai, S. Matsui and K. Tanigaki, Patterns in the bulk growth of carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, **209**, 83 (1993).
- (2.13) G. H. Taylor, J. D. Fitzgerald, L. Pang and M. A. Wilson. Cathode deposits in fullerene formation - microstructural evidence for independent pathways of pyrolytic carbon and nanobody formation. *J. Cryst. Growth*, **135**, 157 (1994).
- (2.14) D. T. Colbert, J. Zhang, S. M. McClure, P. Nikolaev, Z. Chen, J. H. Hafner, D. W. Owens, P. G. Kotula, C. B. Carter, J. H. Weaver, A. G. Rinzler and R. E. Smalley. Growth and sintering of fullerene nanotubes. *Science*, **266**, 1218 (1994).
- (2.15) G. V. Coles. Occupational risks. *Nature*, **359**, 99, (1992).
- (2.16) R. F. Service, Nanotubes: the next asbestos?, *Science*, **281**, 941 (1998).
- (2.17) Z. Ja. Kosakovskaja, L. A. Chernozatonskii and E. A. Fedorov. Nanofilament carbon structures. *JETP Letters*, **56**, 26 (1992).
- (2.18) L. A. Chernozatonskii, Z. Ja. Kosakovskaja, A. N. Kiselev and N. A. Kiselev. Carbon films of oriented multilayered nanotubes deposited on KBr and glass by electron beam evaporation. *Chem. Phys. Lett.*, **228**, 94 (1994).
- (2.19) M. Ge and K. Sattler. Vapor-condensation generation and STM analysis of fullerene tubes. *Science*, **260**, 515 (1993).
- (2.20) M. Ge and K. Sattler. Scanning tunnelling microscopy of single-shell nanotubes of carbon. *J. Phys. Chem. Lett.*, **65**, 2284 (1994).
- (2.21) T. Guo, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. Tomanek, D. T. Colbert and R. E. Smalley. Self assembly of tubular fullerenes. *J. Phys. Chem.*, **99**, 10694 (1995).
- (2.22) M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi and H. W. Kroto. The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes (PCNTs). *J. Phys. Chem. Solids*, **54**, 1841 (1993).
- (2.23) A. Sarkar, H. W. Kroto and M. Endo. Hemi-toroidal networks in pyrolytic carbon nanotubes. *Carbon*, **33**, 51 (1995).
- (2.24) M. Endo, K. Takeuchi, K. Kobori, K. Takahashi, H. W. Kroto and A. Sarkar. Pyrolytic carbon nanotubes from vapor-grown carbon fibers. *Carbon*, **33**, 873 (1995).
- (2.25) W. K. Hsu, J. P. Hare, M. Terrenes, H. W. Kroto, D. R. M. Walton and P. J. F. Harris. Condensed phase nanotubes. *Nature*, **377**, 687 (1995).
- (2.26) W. K. Hsu, M. Terrenes, J. P. Hare, H. Terrones, H. W. Kroto and D. R. M. Walton. Electrolytic formation of carbon nanostructures. *Chem. Phys. Lett.*, **262**, 161 (1996).

- (2.27) S. C. Tsang, P. J. F. Harris, J. B. Claridge and M. L. H. Green, A microporous carbon produced by arc-evaporation. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1519 (1993).
- (2.28) P. J. F. Harris, S. C. Tsang, J. B. Claridge and M. L. H. Green, High-resolution electron microscopy studies of a microporous carbon produced by arc-evaporation. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 2799 (1994).
- (2.29) L. A. Bursill and L. N. Bourgeois, Image-analysis of a negatively curved graphitic sheet model for amorphous-carbon. *Mod. Phys. Lett. B*, **9**, 1461 (1995).
- (2.30) S. J. Townsend, T. J. Lenosky, D. A. Muller, C. S. Nichols and V. Elser. Negatively curved graphitic sheet model of amorphous carbon. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 921 (1992).
- (2.31) W. A. de Heer and D. Ugarte. Carbon onions produced by heat-treatment of carbon soot and their relation to the 217.5 nm interstellar absorption feature. *Chem. Phys. Lett.*, **207**, 480 (1993).
- (2.32) D. Ugarte. High-temperature behaviour of "fullerene black". *Carbon*, **32**, 1245 (1994).
- (2.33) P. J. F. Harris and S. C. Tsang. High resolution electron microscopy studies of non-graphitizing carbons. *Philos. Mag. A*, **76**, 667 (1997).
- (2.34) P. J. F. Harris, Structure of non-graphitizing carbons. *International Materials Reviews*, **42**, 206 (1997).
- (2.35) P. Schultzenberger and L. Schultzenberger. Sur quelques fails relatifs a l'histoire du carbone. *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **111**, 774 (1890).
- (2.36) R. T. K. Baker and P. S. Harris. The formation of filamentous carbon. *Chem. Phys. Carbon*, **14**, 83 (1978).
- (2.37) V. Ivanov, A. Fonseca, J. B. Nagy, A. Lucas, P. Lambin, D. Bernaerts and X. B. Zhang. Catalytic production and purification of nanotubules having fullerene-scale diameters. *Carbon*, **33**, 1727 (1995).
- (2.38) M. Endo. Grow carbon fibres in the vapor phase. *Chemtech*, **18**, 568 (1988) (September issue).
- (2.39) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I. L. Spain and H. A. Goldberg. *Graphite fibers and filaments*, Springer-Verlag, Berlin, 1988.
- (2.40) S. Amelinckx, X. B. Zhang, D. Bernaerts, X. F. Zhang, V. Ivanov and J. B. Nagy. A formation mechanism for catalytically grown helix-shaped graphite nanotubes. *Science*, **265**, 635 (1994).
- (2.41) D. Bernaerts, X. B. Zhang, X. F. Zhang, S. Amelinckx, G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt, V. Ivanov and J. B. Nagy. Electron microscopy study of coiled carbon tubules. *Philos. Mag. A*, **71**, 605 (1995).
- (2.42) W. Z. Li, S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, R. A. Zhao and G. Wang. Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes. *Science*, **274**, 1701 (1996).
- (2.43) M. Terrones, N. Grobert, J. Olivares, J. P. Zhang, H. Terrenes, K. Kordatos, W. K. Hsu, J. P. Hare, P. D. Townsend, K. Prassides, A. K. Cheetham, H. W. Kroto and D. R. M. Walton. Controlled production of aligned-nanotube bundles. *Nature*, **388**, 52 (1997).
- (2.44) Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal and P. N. Provencio. Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass. *Science*, **282**, 1105 (1998).
- (2.45) P. J. F. Harris. Carbon nanotubes and other graphitic structures as contaminants on evaporated carbon films. *J. Microscopy*, **186**, 88 (1997).
- (2.46) F. J. M. Rietmeijer. A poorly graphitized carbon contaminant in studies of extraterrestrial materials. *Meteoritics*, **20**, 43 (1985).
- (2.47) S. Iijima. High resolution electron microscopy of some carbonaceous materials. *J. Microscopy*, **119**, 99 (1980).
- (2.48) S. Iijima. Direct observation of the tetrahedral bonding in graphitized carbon black by high resolution electron microscopy. *J. Cryst. Growth*, **50**, 675 (1980).

- (2.49) R. S. Ruoff, D. C. Lorents, B. Chan, R. Malhotra and S. Subramoney. Single crystal metals encapsulated in carbon nanoparticles. *Science*, **259**, 346 (1993).
- (2.50) M. Tomita, Y. Saito and T. Hayashi. LaC₂ encapsulated in graphite nanoparticle. *Jap. J. Appl. Phys.*, **32**, L280 (1993).
- (2.51) S. Seraphin, D. Zhou, J. Jiao, J. C. Withers and R. Loutfy. Yttrium carbide in nanotubes. *Nature*, **362**, 503 (1993).
- (2.52) D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vasquez and R. Beyers. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, **363**, 605 (1993).
- (2.53) S. Iijima and T. Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, **363**, 603 (1993).
- (2.54) C. H. Kiang, W. A. Goddard III, R. Beyers and D. S. Bethune. Carbon nanotubes with single-layer walls. *Carbon*, **33**, 903 (1995).
- (2.55) C. H. Kiang, P. H. M. van Loosdrecht, R. Beyers, J. R. Salem, D. S. Bethune, W. A. Goddard III, H. C. Dorn, P. Burbank and S. Stevenson. Novel structures from arc-vaporized carbon and metals: single-layer nanotubes and metallofullerenes. *Surf. Rev. Lett.*, **3**, 765 (1996).
- (2.56) C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee and J. E. Fischer. Large-scale production of single-walled nanotubes by the electric-arc technique. *Nature*, **388**, 756 (1997).
- (2.57) S. Subramoney, R. S. Ruoff, D. C. Lorents and R. Malhotra. Radial single-layer nanotubes. *Nature*, **366**, 637 (1993).
- (2.58) Y. Saito, M. Okuda, M. Tomita and T. Hayashi. Extrusion of single-wall carbon nanotubes via formation of small particles condensed near an arc evaporation source. *Chem. Phys. Lett.*, **236**, 419 (1995).
- (2.59) D. Zhou, S. Seraphin and S. Wang. Single-walled carbon nanotubes growing radially from YC₂ particles. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1593 (1994).
- (2.60) R. T. K. Baker and R. J. Waite. Formation of carbonaceous deposits from catalysed decomposition of acetylene. *J. Catalysis*, **37**, 101 (1975).
- (2.61) H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley. Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. *Chem. Phys. Lett.*, **260**, 471 (1996).
- (2.62) T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chem. Phys. Lett.*, **243**, 49 (1995).
- (2.63) J. M. Cowley, P. Nikolaev, A. Thess and R. E. Smalley. Electron nano-diffraction study of carbon single-walled nanotube ropes. *Chem. Phys. Lett.*, **265**, 379 (1997).
- (2.64) M. Endo and H. W. Kroto. Formation of carbon nanofibers. *J. Phys. Chem.*, **96**, 6941 (1992).
- (2.65) G. Ulmer, E. E. B. Campbell, R. Kuhnle, H.-G. Busmann and I. V. Hertel. Laser mass spectroscopic investigations of purified, laboratory-produced C₆₀/C₇₀. *Chem. Phys. Lett.*, **182**, 114 (1991).
- (2.66) R. E. Smalley. From dopy balls to nanowires. *Mater. Sci. Eng. B*, **19**, 1 (1993).
- (2.67) A. Maiti, C. J. Brabec, C. M. Roland and J. Bernholc. Growth energetics of carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 2468 (1994).
- (2.68) L. Lou, P. Nordlander and R. E. Smalley. Fullerene nanotubes in electric fields. *Phys. Rev. B*, **52**, 1429 (1995).
- (2.69) D. T. Colbert and R. E. Smalley. Electric effects in nanotube growth. *Carbon*, **33**, 921 (1995).
- (2.70) J.-C. Charlier, A. De Vita, X. Blase and R. Car. Microscopic growth mechanisms for carbon nanotubes. *Science*, **275**, 646 (1997).

- (2.71) Y.-K. Kwon, Y. H. Lee, S.-G. Kim, P. Jund, D. Tomanek and R. E. Smalley. Morphology and stability of growing multiwall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 2065 (1997).
- (2.72) E. G. Gamaly and T. W. Ebbesen. Mechanism of carbon nanotube formation in the arc discharge. *Phys. Rev. B*, **52**, 2083 (1995).
- (2.73) E. G. Gamaly in *Carbon nanotubes: preparation and properties*, ed. T. W. Ebbesen, CRC Press, Boca Raton, 1997, p. 163.
- (2.74) C. H. Kiang and W. A. Goddard III. Polyynes ring nucleus growth model for single-layer carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 2515 (1996).
- (2.75) J. M. Hunter, J. L. Fye, E. J. Roskamp and M. F. Jarrold. Annealing carbon cluster ions - a mechanism for fullerene synthesis. *J. Phys. Chem.*, **98**, 1810 (1994).
- (2.76) P. Ball. The perfect nanotube. *Nature*, **382**, 207 (1996).
- (2.77) T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, H. Hiura and K. Tanigaki. Purification of carbon nanotubes. *Nature*, **367**, 519 (1994).
- (2.78) F. Ikazaki, S. Ohshima, K. Uchida, Y. Kuriki, H. Hayakawa, M. Yumura, K. Takahashi and K. Tojima. Chemical purification of carbon nanotubes by the use of graphite intercalation compounds. *Carbon*, **32**, 1539 (1994).
- (2.79) Y. J. Chen, M. L. H. Green, J. L. Griffin, J. Hammer, R. M. Lago and S. C. Tsang. Purification and opening of carbon nanotubes via bromination. *Advanced Materials*, **8**, 1012 (1996).
- (2.80) J.-M. Bonard, T. Stora, J.-P. Salvetat, F. Maier, T. Stockli, C. Duschl, L. Forro, W. A. de Heer and A. Chatelain. Purification and size-selection of carbon nanotubes. *Advanced Materials*, **9**, 827 (1997).
- (2.81) G. S. Duesberg, M. Burghard, J. Muster, G. Philipp and S. Roth. Separation of carbon nanotubes by size exclusion chromatography. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 435 (1998).
- (2.82) K. Tohji, T. Goto, H. Takahashi, Y. Shinoda, N. Shimizu, B. Jeyadevan, I. Matsuoka, Y. Saito, A. Kasuya, T. Ohsuna, H. Hiraga and Y. Nishina. Purifying single-walled nanotubes. *Nature*, **383**, 679 (1996).
- (2.83) K. Tohji, H. Takahashi, Y. Shinoda, N. Shimizu, B. Jeyadevan, I. Matsuoka, Y. Saito, A. Kasuya, S. Ito and Y. Nishina. Purification procedure for single-walled nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 1974 (1997).
- (2.84) S. Bandow, A. M. Rao, K. A. Williams, A. Thess, R. E. Smalley and P. C. Eklund. Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 8839 (1997).
- (2.85) K. B. Shelimov, R. O. Esenaliev, A. G. Rinzler, C. B. Huffman and R. E. Smalley. Purification of single-wall nanotubes by ultrasonically assisted filtration. *Chem. Phys. Lett.*, **282**, 429 (1998).
- (2.86) G. S. Duesberg, J. Muster, V. Krstic, M. Burghard and S. Roth. Chromatographic size separation of single-wall carbon nanotubes. *Appl. Phys. A*, **67**, 117 (1998).
- (2.87) W. A. de Heer, W. S. Bacsá, A. Chatelain, T. Gerfin, R. Humphrey-Baker, L. Forro and D. Ugarte. Aligned carbon nanotube films: production and optical and electronic properties. *Science*, **268**, 845 (1995).
- (2.88) L. C. Venema, J. W. G. Wildoer, H. L. J. T. Tuinstra, C. Dekker, A. G. Rinzler and R. E. Smalley. Length control of individual carbon nanotubes by nanostructuring with a scanning tunnelling microscope. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2629 (1997).
- (2.89) J. Eiu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.-S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert and R. E. Smalley. Fullerene pipes. *Science*, **280**, 1253 (1998).

ГЛАВА 3

СТРУКТУРА

Особо я убеждал их учиться всему тому, что можно взять у химии, так как я чувствую, что химия есть основная структура, и, следовательно, — архитектура.

Букминстер Фуллер, Всесторонний человек

Классифицирование структур углеродных нанотрубок ставит интересный вызов исследователям. Хотя такие тубулярные структуры являются существенно кристаллическими, они не могут рассматриваться в общепринятой кристаллографической терминологии трехмерных твердых тел. В биологии были разработаны теоретические методы для анализа цилиндрических рядов, но они оказались недостаточными для полного анализа структуры нанотрубок. Поэтому необходимы новые методы анализа. К счастью, такие методы были разработаны несколькими группами ученых, и в настоящее время существует полноценная основа для анализа структуры и симметрии цилиндрических нанотрубок. Эти методы стали неотъемлемой частью при определении электронных и колебательных свойств нанотрубок, что обсуждается в следующей главе. Нами также представлено теоретическое обсуждение слоистой структуры многослойных нанотрубок, труб, свернутых по спирали, и других видов нанотрубных структур, таких, как локтевые соединения.

Экспериментальные работы по структуре нанотрубок проведены главным образом с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии. Это позволило опубликовать множество прекрасных изображений, выявляющих сложную структуру шапок многослойных нанотрубок, их внутреннюю упорядоченность и т. д. Атомно-силовая микроскопия (АФМ) и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) оказались более трудоемкими в приложении к нанотрубам. Однако в последнее время было получено несколько полезных изображений, особенно однослойных нанотрубок. В результате мы теперь обладаем сносным пониманием основных структурных особенностей как многослойных, так и однослойных нанотрубок.

Начало этой главы посвящено обсуждению трубчатых биологических структур и связей в графите и фуллеренах. Потом суммируются теоретические модели углеродных нанотрубных структур. В следующем кратком

Параграфе обсуждается стабильность углеродных нанотрубок, экспериментальные работы по структурам нанотрубок и родственных им частиц. Сначала рассматриваются многослойные, а затем однослойные нанотрубки и родственные им структуры, такие, как нанообручи. В заключение обсуждаются структурные особенности углеродных наночастиц и наноконусов.

3.1. Классификация трубчатых биологических структур

В биологии достаточно часто встречаются трубчатые структуры, состоящие из регулярно упакованных протеиновых мономеров. Такую форму имеют микротубулены, которые выполняют множество функций в высших организмах, как, например, флагеллы некоторых бактерий. Ближайшая параллель с углеродными нанотрубками обнаружена у протеиновых оболочек вирусов. Точно так же, как C_{60} , и другие симметричные фуллерены имеют своего двойника среди икосаэдрических вирусов, а определенные бактериофаги (бактериолитические вирусы) имеют структуру, весьма схожую со структурой углеродных нанотрубок; один пример показан на рис. 3.1. Он показывает капсид (или головку бактериофага) ϕ СbК, который состоит из трубочки с гексагональным упорядочением протеиновых элементов. Эта структура закрыта полусферическими фуллереноподобными куполами.

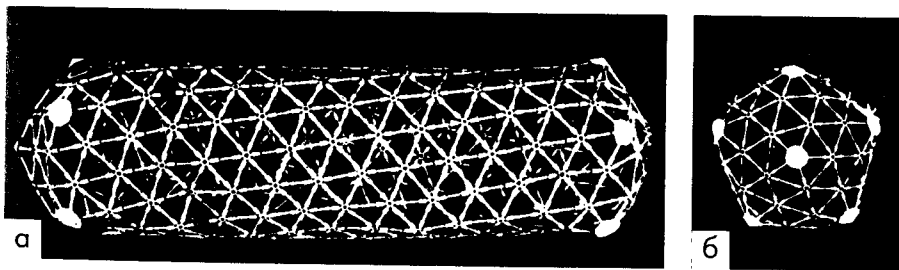


Рис. 3.1. Геодезическая модель капсида бактериофага ϕ СbК (3.1).

Детальное рассмотрение плотной упаковки сфер в цилиндрические структуры было проведено Ральфом Эриксоном из Университета Пенсильвании (3.2). Он начал с рассмотрения симметричного узора точек на цилиндре. Простым примером является квадратная решетка, показанная на рис. 3.2. В этом случае все точки лежат на единственной порождающей

спирали, названной так Эриксоном. Таким образом, единственная порождающая спираль может проведена вокруг структуры путем соединения точек 0, 1, 2, ... и т. д., и эта спираль будет включать в себя все точки. Отметим, что точки, составляющие порождающую спираль, не обязательно являются соседними. Симметричный узор также может быть построен так, что точки будут лежать на двух или более порождающих спиралях. В этом случае две или более точек могут быть обнаружены на одной и той же окружности цилиндра. Эриксон использовал термин «супротивность» для описания числа порождающих спиралей, необходимо для построения цилиндрического массива точек: узор с 2, 3 или k порождающими спиралями он назвал би-супротивными, три-супротивными или k -супротивными. Эриксон классифицировал цилиндрические массивы как их «супротивностью», так и выделением двух или более наборов «парапетель», проходящих через узор. Парапетли могут быть определены как спирали, состоящие из соседних точек цилиндра. Когда узор определяется с помощью двух наборов парапетель, они обозначаются как x и y парапетли, где x и y являются целыми числами, причем $x < y$.

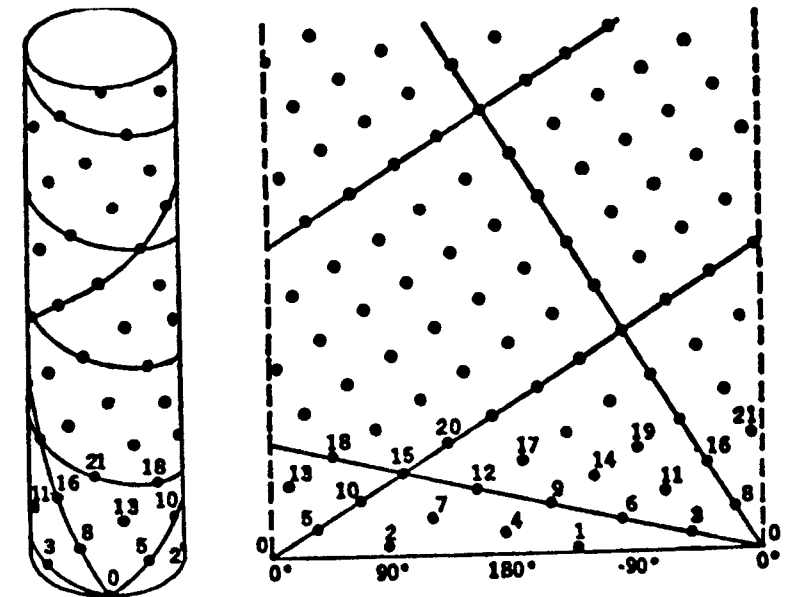


Рис. 3.2. Квадратная решетка точек на цилиндрической поверхности и на ее развороте в плоскость. Сплошные линии определяют 3-, 5- и 8-парапетли (3.2).

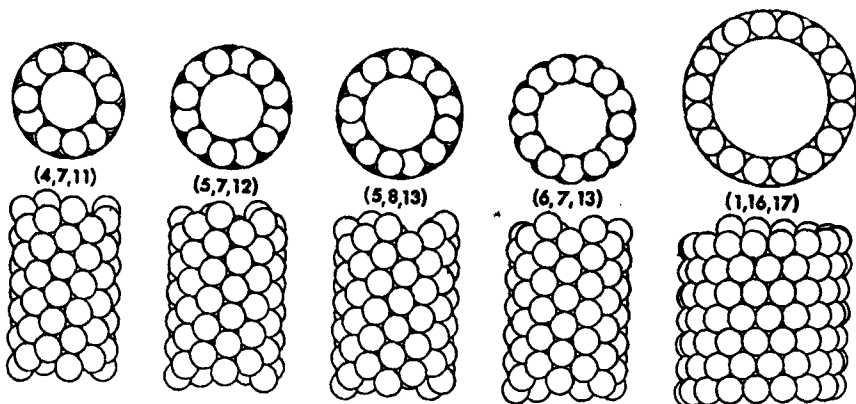
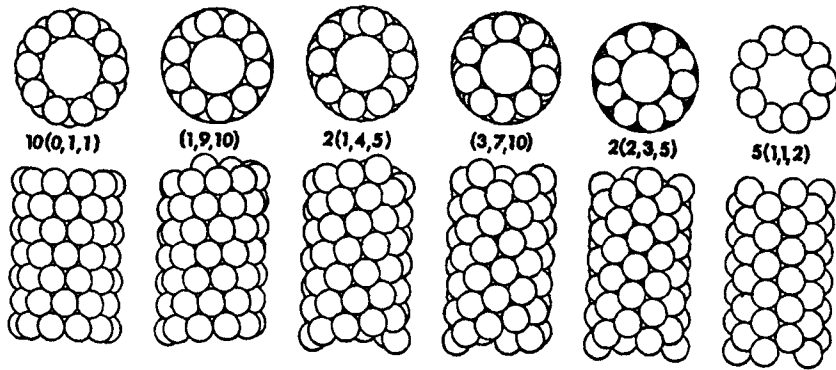
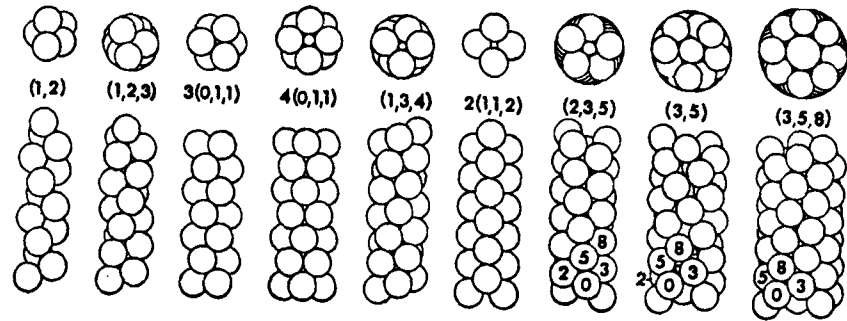


Рис. 3.3. Трубочатые упаковки сфер с супротивными и парастихийными числами (вид сбоку и сверху) (3.2).

Обозначение x и y можно увидеть на развертке рис. 3.2, на которой 3-, 5- и 8-парапетли обозначены сплошными линиями. Так, одна из 5-парапетель соединяет точки 0, 5, 10, 15, ..., тогда как другая соединяет точки 1, 6, 11, 16, Очевидно, что существуют пять 5-парапетель, восемь 8-парапетель и т. д. Однако дополнительно к x и y для полного описания цилиндрической решетки из точек необходимы и другие параметры, которые нет необходимости здесь обсуждать.

На следующем этапе своего анализа Эриксон рассмотрел универсальную упаковку сфер на цилиндре. Это особенный случай регулярного распределения точек на цилиндре с ограничениями, зависящими от природы упаковки. Так, для ромбической упаковки точки должны быть эквидистантны вдоль двух парапетель, тогда как для плотной гексагональной упаковки эти точки должны быть эквидистантны вдоль трех парапетель. Важно отметить, что анализируя упаковку сфер, Эриксон рассмотрел только касающиеся парапетли, поэтому в случае ромбической упаковки существуют только две возможные парапетли, x и y , а для плотной гексагональной упаковки — только три, x , y , $x + y$. На рис. 3.3 изображено несколько тубулярных упаковок сфер (вид сбоку и сверху) с параметрами для каждого рисунка. Числа в скобках — число парапетель, а число за скобками — супротивность k , или количество порождающих спиралей. Следует отметить, что супротивность эквивалентна частоте симметрии вращения, так что k -супротивный узор симметричен повороту на $360/k$ градусов.

Эриксон получил уравнения для таких параметров, как угол поворота соседних сфер на цилиндре и угол падения для порождающей спирали в терминах x и y . Потом он смог проанализировать ряд биологических структур, сначала определяя их супротивность, а затем измеряя углы наклона одного или более набора соприкасающихся парапетель. Хотя и невозможно перенести все аспекты проведенного Эриксоном анализа на углеродные нанотрубы, его подход обеспечивает ценный взгляд на природу геликоидальных тубулярных структур.

3.2. Связь в углеродных материалах

Атом углерода в свободном состоянии имеет электронную структуру $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$. Для образования ковалентных связей один из $2s$ электронов сопрягается с уровнем $2p$, и потом орбитали гибридизуются

одним из трех возможных способов. В графите один из $2s$ электронов гибридизуется с двумя $2p$ электронами, образуя в плоскости три sp^2 орбитали под углом 120° друг к другу. Оставшаяся орбиталь, имеющая p_z конфигурацию, направлена под углом 90° к этой плоскости. Сильные s -связи между атомами углерода формируются sp^2 орбиталями, тогда как p_z или p орбитали обеспечивают слабые связи Ван-дер-Ваальса между плоскостями. Перекрытие p орбиталей соседних атомов в данной плоскости образует сеть электронных связей, благодаря чему графит имеет относительно высокую электрическую проводимость. В природном графите или графите высокого качества, полученном синтетически, последовательности упаковки слоев в общем случае оказываются типа АВАВ с межслоевым $\{0002\}$ расстоянием примерно $0,334$ нм, как показано на рис. 3.4. Эта структура также известна под названием «графит Бернала», в честь Джона Д. Бернала, который первый предложил такую структуру в 1924 г. Элементарная ячейка содержит четыре атома и имеет группу симметрии $R\bar{6}_3/mmc (D_{6h}^4)$. Обнаружено, что в менее совершенном графите межслоевое расстояние значительно больше, чем в монокристаллическом графите (обычно $\sim 0,344$ нм), а плоскости слоев произвольным образом повернуты вокруг c оси друг относительно друга. Такой графит называется турбостратным.

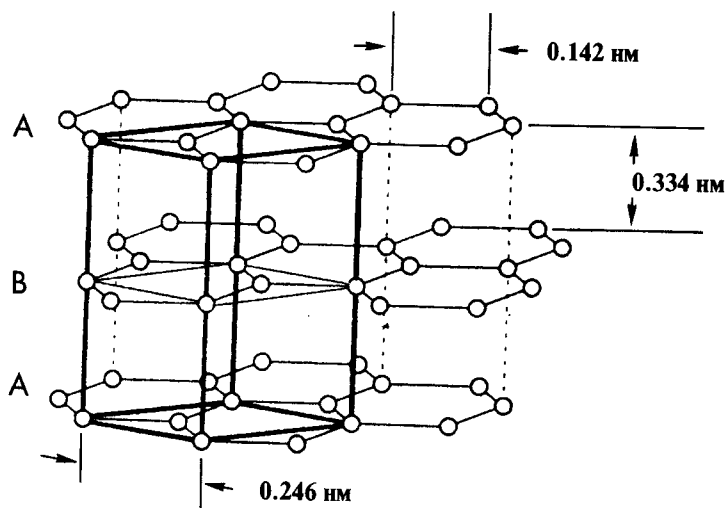


Рис. 3.4. Структура гексагонального графита Бернала с элементарной ячейкой.

В алмазе каждый атом углерода объединяется с четырьмя соседями в тетраэдральную структуру. В данном случае при смешивании одной $2s$ орбитали и трех $2p$ орбиталей образуется sp^3 связь. Алмаз менее стабилен, чем графит, и превращается в графит при температуре 1700°C и нормальном давлении. Разупорядоченный технический алмаз, содержащий sp^3 -связанные атомы, также быстро превращается в графит при высоких температурах.

В молекуле C_{60} , показанной на рис. 1.1, атомы углерода связываются в икосаэдральную структуру, состоящую из 20 гексагонов и 12 пентагонов. Так как каждый атом в C_{60} связан с тремя соседями, то связь является, по существу, sp^2 , хотя вследствие кривизны может иметь отчасти sp^3 характер. Отметим, что все 60 атомов абсолютно идентичны, так что напряжение равномерно распределено по всей молекуле. В углеродных наночастицах и нанотрубках связь является также в основном sp^2 , хотя, опять-таки, может иметь место некоторый sp^3 вклад в областях с сильной кривизной.

3.3. Структура углеродных нанотрубок: теоретический анализ

3.3.1. Векторное обозначение для углеродных нанотрубок

Как уже упоминалось в Главе 1, существуют две возможные высокосимметричные структуры нанотрубок, известные как «зигзажные» и «кресельные». Они проиллюстрированы на рис. 1.2. На практике считают, что большая часть нанотрубок не обладает столь высокосимметричной формой, а имеют структуру, в которой гексагоны закручиваются по спирали вокруг оси трубы как на рис. 3.5. Эти структуры известны под названием хиральные, т.к. они могут существовать в двух зеркально-родственных формах.

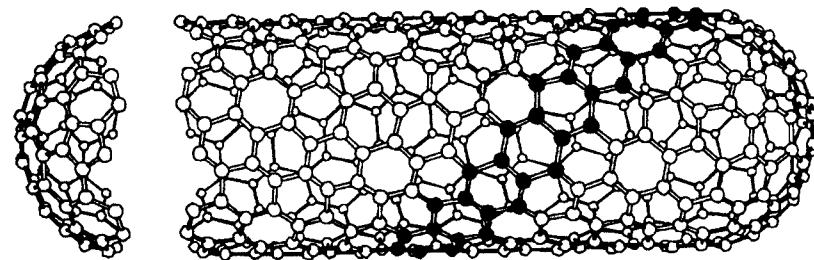


Рис. 3.5. Рисунок хиральной нанотрубки (взята из статьи (3.3)).

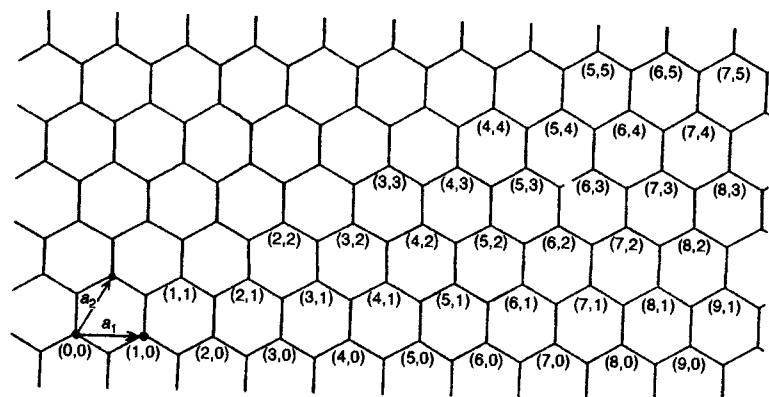


Рис. 3.6. Графеновый слой с атомами, обозначенными с помощью индекса (n, m) . Показаны также единичные векторы 2D решетки.

Наиболее просто описать такую структуру с помощью вектора, который мы обозначаем C , соединяющего две эквивалентные точки на первичном графитовом листе. Цилиндр получается при сворачивании графитового листа таким образом, чтобы две конечные точки этого вектора совмещались. Вследствие симметрии решетки пчелиных сот множество полученных таким способом цилиндров будут эквивалентными. Однако существует «неприводимый клин», содержащий одну двенадцатую графеновой решетки, с помощью которого определяются элементарные структуры труб. На рис. 3.6 показана малая часть такого неприводимого клина, точки на решетке отмечены согласно системе обозначений Дрессельхауз и др. (3.4, 3.5). Каждая пара целых чисел (n, m) представляет возможную структуру трубы. Таким образом, вектор C можно выразить как

$$C = na_1 + ma_2$$

где a_1 и a_2 – базисные вектора элементарной ячейки графенового листа и $n \geq m$. Как можно видеть на рис. 3.6, при $m = 0$ получаются все зигзагные трубы, а при $n = m$ – все кресельные трубы. Все другие трубы являются хиральными. В случае двух «архитипичных» нанотруб, которые закрываются половинками молекулы C_{60} , зигзагная труба представляется целыми числами $(9, 0)$, тогда как кресельная труба имеет индексы $(5, 5)$. Так как $|a_1| = |a_2| = 0.246$ нм, величина вектора C в нанометрах равна $0.246\sqrt{(n^2 + nm + m^2)}$, а диаметр d_τ –

$$d_\tau = 0.246\sqrt{(n^2 + nm + m^2)}/\pi$$

Хиральный угол θ равен

$$\theta = \sin^{-1} \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{3(n^2 + nm + m^2)}}$$

Можно заметить, что супротивность (см. Параграф 3.2) трубы равна m .

3.3.2. Элементарные ячейки нанотруб

Если мы полагаем, что нанотруба является одномерным кристаллом, то мы можем определить трансляционную элементарную ячейку вдоль оси трубы. Для всех нанотруб элементарная ячейка трансляции имеет форму цилиндра. Обратимся вновь к двум архитипичным трубам, которые могут закрываться половинками молекулы C_{60} . «Несвернутые» цилиндрические элементарные ячейки для этих труб показаны на рис. 3.7. Для кресельной трубы ширина ячейки равна величине a – элементарному вектору первоначальной 2D графитовой решетки, тогда как для зигзажной трубы ширина ячейки равна $\sqrt{3}a$. Кресельные и зигзажные нанотрубы с большим диаметром имеют элементарные ячейки, которые являются просто их уширенной версией. Для хиральных труб более низкая симметрия приводит к увеличению элементарной ячейки. Простой метод построения этих ячеек был описан Джиши, Дрессельхауз и др. (3.4–3.7). Этот метод заключается в построении прямой линии, проходящей через начало O неприводимого клина нормально к вектору C . Далее эта линия продолжается до пересечения с эквивалентной точкой решетки. Это проиллюстрировано на рис. 3.8 для трубы $(6, 3)$. Длина этой элементарной ячейки в направлении оси трубы равна величине вектора T . Выражение для T может быть получено с помощью величины C , которая является длиной вектора C , и наибольшего общего делителя для n и m , который мы обозначаем как d_H (3.5, 3.6). Если $n - m \neq 3rd_H$, где r – некоторое целое число, тогда

$$T = \sqrt{3}C/d_H.$$

Если же $n - m = 3rd_H$, тогда

$$T = \sqrt{3}C/3d_H.$$

Также можно показать, что количество атомов на элементарную ячейку для трубы (n, m) равно $2N$, причем

$$N = 2(n^2 + nm + m^2)/d_H, \text{ если } n - m \neq 3r d_H$$

и

$$N = 2(n^2 + nm + m^2)/3d_H, \text{ если } n - m = 3r d_H.$$

Эти простые выражения позволяют легко вычислять диаметры и параметры элементарной ячейки нанотрубок. Для наиболее часто наблюдаемых в эксперименте диаметров нанотрубок (~ 20-30 нм) элементарные ячейки могут быть очень большими. Так, например, для трубы (80,67), которая имеет диаметр примерно 10 нм, длина элементарной ячейки равна 54.3 нм, и содержит такая элементарная ячейка 64996 атомов. Столь большие элементарные ячейки представляют определенные сложности при расчетах электронных и колебательных свойств нанотрубок. По этой причине Уайт и Минтмайер предложили альтернативный метод генерации структур нанотрубок, который предполагает использование винтового оператора, а не элементарной ячейки трансляции. Он не будет здесь подробно рассматриваться, поскольку он описан в ряде работ и обзорах (см., например, 3.8, 3.9).

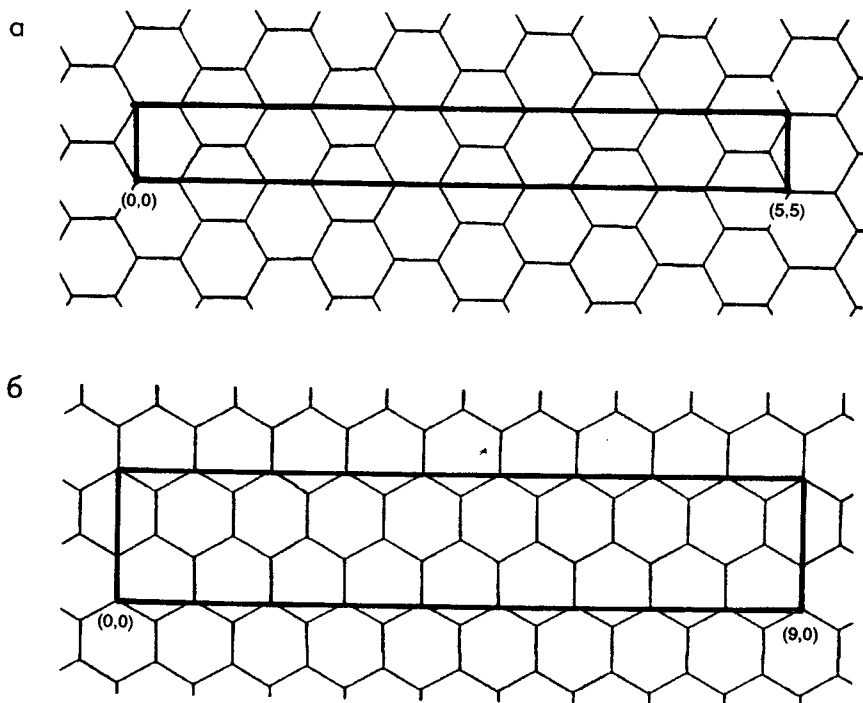


Рис. 3.7. Элементарные ячейки для (а) (5,5) кресельной и (б) (9,0) зигзагнутой труб.

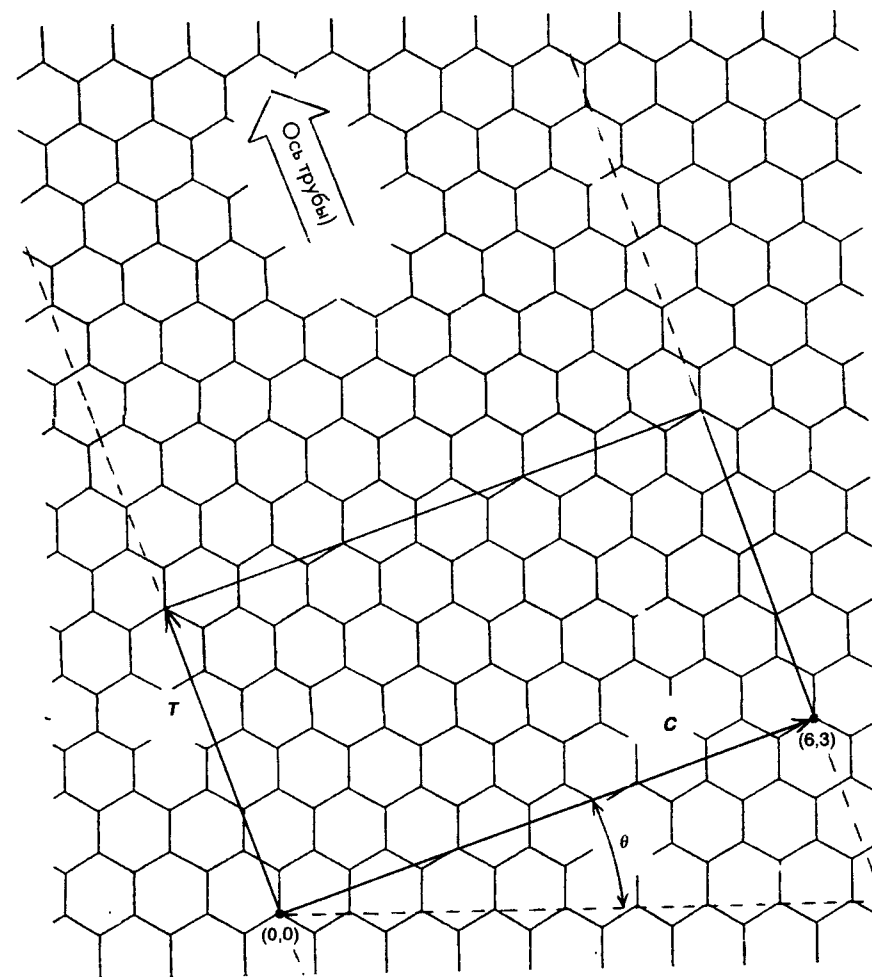


Рис. 3.8. Конструкция элементарной ячейки для нанотрубки (6,3).

3.3.3. Многослойные нанотрубки

Нанотрубки, полученные с помощью традиционного метода дугового испарения, неизменно содержат, по меньшей мере, два концентрических слоя, поэтому важным является вопрос о структурной взаимосвязи между соседними цилиндрами. Это обсуждалось Зангом с коллегами (3.10) и Резником и др. (3.11), которые, вообще говоря, пришли к схожим выводам. Далее мы предполагаем, что по структуре трубы являются концентрическими, а не в виде свитка. Экспериментальные работы свидетельствуют о том, что такое допущение является корректным для большинства реальных труб (см. Параграф 3.5.2).

Если расстояние между концентрическими графеновыми трубами составляет примерно 0.334 нм, то тогда расхождение в длине окружности для соседних труб должно быть равно $(2\pi \times 0.334)\text{нм} \approx 2.1$ нм. Сразу видно, что это невозможно для зигзажных труб, так как 2.1 нм не является кратным 0.246 нм – ширине одного гексагона. Ближайшая аппроксимация к правильному межтрубному расстоянию получается, если два соседних цилиндра отличаются на 9 гексагоновых рядов, что приводит к межтрубному расстоянию в 0.352 нм. На рис. 3.9 показано схематическое сечение трехслойной зигзажной трубы, взятое из работы Занга и др. (3.10). Здесь жирными линиями отмечены 9-е и 18-е экстраряды атомов, которые добавлены к центральной и внешней трубам соответственно. Добавление этих экстрарядов схоже с введением частичной дислокации Шокли. Как это ясно из рисунка, по большей части в концентрических зигзажных трубах отсутствует последовательность упаковки АВАВ, свойственная идеальному графиту. Однако на половине пути между каждой «дислокацией» существуют короткие области, для которых последовательность упаковки АВАВ является хорошей аппроксимацией.

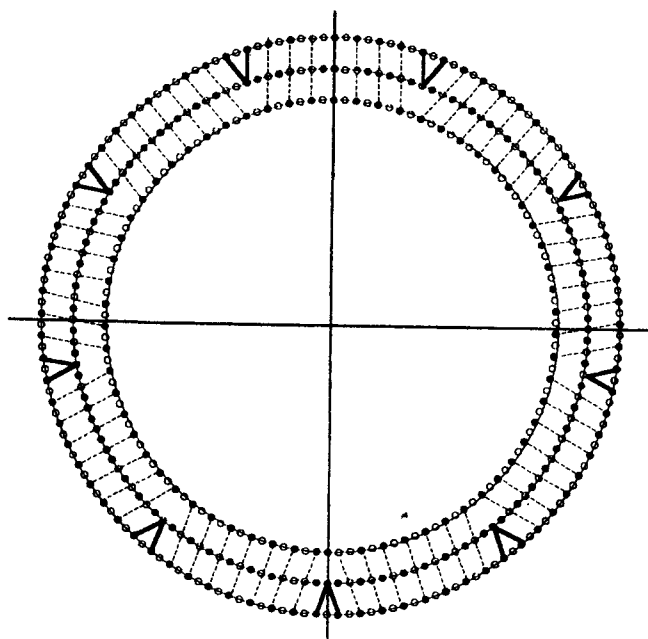


Рис. 3.9. Схематическая иллюстрация трехслойной зигзажной трубы, показывающая, как «межплоскостные дислокации» (жирные линии) могут встраиваться с подстройкой деформаций. Темные кружки представляют атомы в плоскости листа, а открытые кружки – атомы, расположенные вне плоскости листа (3.10).

Для кресельных труб могут быть получены многослойные структуры с АВАВ упорядочением и межслоевым расстоянием 0.34 нм. Это возможно вследствие того, что 2.1 нм достаточно близко к 5×0.426 нм – длине единицы, при повторении которой образуются кресельные трубы. Для хиральных нанотрубок ситуация достаточно сложна: не существует двух труб с одинаковым хиральным углом, разделенных расстоянием, равным межплоскостному в графите. Более того, мало вероятно, чтобы упорядочение АВАВ монокристаллического графита имело место в цилиндрических углеродных нанотрубках, за исключением, может быть, малых областей.

Энергетические характеристики многослойных углеродных труб были рассмотрены Чарлиером и Мичнеодом (3.21). Они обнаружили, что выигрыш энергии при добавлении нового цилиндрического слоя к центральному того же порядка, что и в графитовом бислое. Было обнаружено, что оптимальное межслоевое расстояние между внутренней (5,5) трубой и внешней (10,10) трубой равно 0.339 нм. Это немного меньше, чем 0.344 нм – {0002} расстояние в турбостратном графите. Экспериментальные измерения показывают, что межслоевые расстояния в нанотрубках могут сильно различаться, но их типичные значения примерно равны 3.4 нм (Параграф 3.5.2). Чарлиер и Миченод оценили поступательный и вращательный энергетические барьеры для двух коаксиальных труб и получили значения 0.23 мэВ/атом и 0.52 мэВ/атом соответственно. Столь низкие значения предполагают значительную поступательную и вращательную мобильность многослойных нанотрубок при комнатной температуре, хотя в действительности наличие шапок и дефектов в цилиндрических структурах ограничивает такую мобильность.

3.3.4. Теория закрывания нанотрубок

Было установлено, что существует огромное количество возможных цилиндрических графеновых структур. Однако мы знаем, что согласно экспериментам нанотрубки практически всегда закрыты с обоих концов, поэтому важным является вопрос: могут ли все возможные цилиндры закрываться? Этот вопрос был рассмотрен Фужита и Дрессельхауз с коллегами (3.5, 3.13, 3.14), которые показали, что фактически все трубы, большие архитипичных (5,5) и (9,0), могут быть закрыты, причем количество возможных шапок увеличивается с увеличением диаметра. Последующее изложение в большинстве основано на их работе.

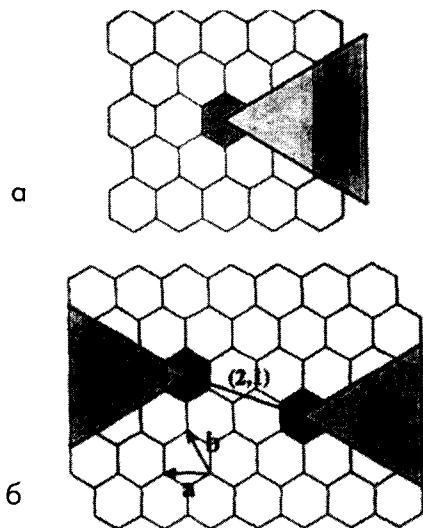


Рис. 3.10. (а) Создание пентагонального дефекта в гексагональной решетке при удалении заштрихованной области. (б) Вектор (m_f, n_f) , соединяющий два пентагональных дефекта, которые относятся к фуллерену C_{140} (3.13).

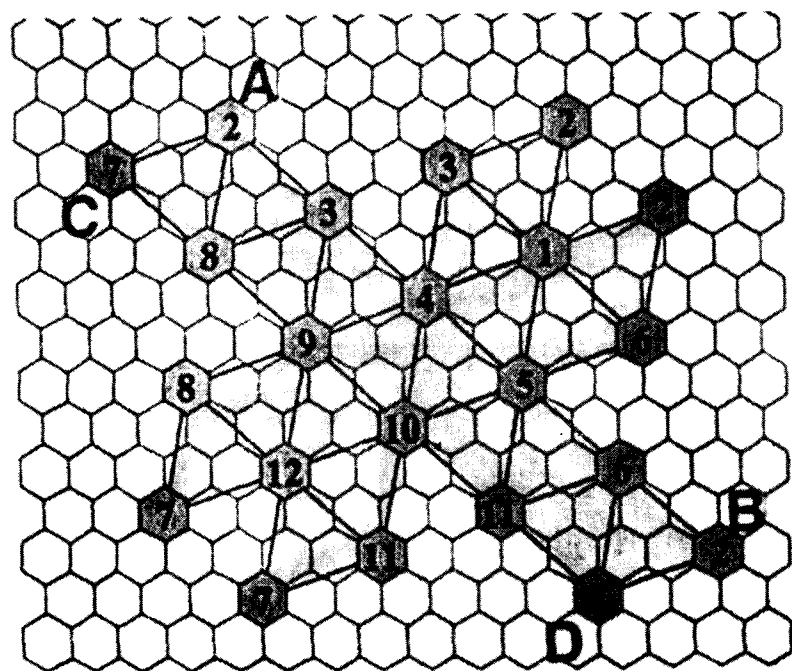


Рис. 3.11. Проекционная карта для C_{140} (3.13).

Как и фуллерены, все замкнутые нанотрубки должны удовлетворять правилу Эйлера. Согласно этому правилу, гексагональная решетка любого размера и формы может образовывать замкнутую структуру только путем включения в нее ровно 12 пентагонов. Поэтому любая шапка для нанотрубки должна содержать 6 пентагонов и с точки зрения напряжения эти пентагоны должны быть отделены друг от друга (пренебрегая в данный момент шапками, содержащими гептагоны). Как уже упоминалось выше, самыми маленькими трубами, которые могут быть замкнуты изолированными пентагонами, являются две архитипичные трубы, показанные на рис. 1.2, и для каждой из них существует единственно возможная шапка, соответствующая молекуле C_{60} , разделяемой двумя различными способами. Фужита и др. рассчитали количество возможных шапок для нанотрубок, больших, чем архитипичные, используя метод, основанный на «проекционном отображении». Этот метод включает в себя построение карты сетки «пчелиных сот», которая затем сворачивается, образуя заданные фуллерен или нанотрубу. Пентагоны получают путем удаления 60° треугольного сегмента решетки, в результате чего образуется конический дефект, известный под названием 60-градусная положительная клиновидная дисклинация, показанная на рис. 3.10(а). Следуя Фужита и др., мы сначала рассмотрим проекционное отображение икосаэдрических фуллеренов, а затем покажем, как это может быть распространено на нанотрубки. Икосаэдрический фуллерен может быть полностью описан с помощью вектора, который соединяет два соседних пентагона. В качестве примера рассмотрим икосаэдрический фуллерен C_{140} . Для этого случая определяющий вектор, который мы обозначаем (m_f, n_f) , равен $(2, 1)$, как это показано на рис. 3.10(б). Полная проекционная карта для C_{140} показана на рис. 3.11; в этом случае дефекты образуют регулярный треугольный массив. Фуллерен образуется при удалении незатененных частей решетки и совмещении колец с одинаковыми номерами.

Рассмотрим теперь нанотрубу, замкнутую с обоих концов половинкой молекулы C_{140} . Это может быть изображено путем простого продления двух линий AC и BD. Получающаяся в результате труба является хиральной с вектором $(10, 5)$. Фужита и др. показали, что в общем случае икосаэдрический фуллерен с индексами (m, n) , разделенный пополам в направлении, перпендикулярном одной из осей пятого порядка, будет является шапкой для трубы $(5m_f, 5n_f)$ (3.13). Таким образом, ряд так называемых «магических» икосаэдрических фуллеренов $C_{60}, C_{240}, C_{540}, \dots$, которые имеют индексы $(1, 1), (2, 2), (3, 3), \dots$, являются

шапками для труб с векторами (5,5), (10,10), (15,15) и т. д. Если же разрезать эти фуллерены в направлении, перпендикулярном одной из осей третьего порядка, они будут являться шапками для труб (9,0), (18,0), (27,0).

Как уже отмечалось, все трубы, большие чем, (5,5) и (9,0), могут закрываться несколькими способами. На рис. 3.12 показано два различных способа замыкания хиральной нанотрубы с вектором (7,5). В действительности, Дрессельхауз и др. показали, что существует 13 возможных шапок для этой трубы.

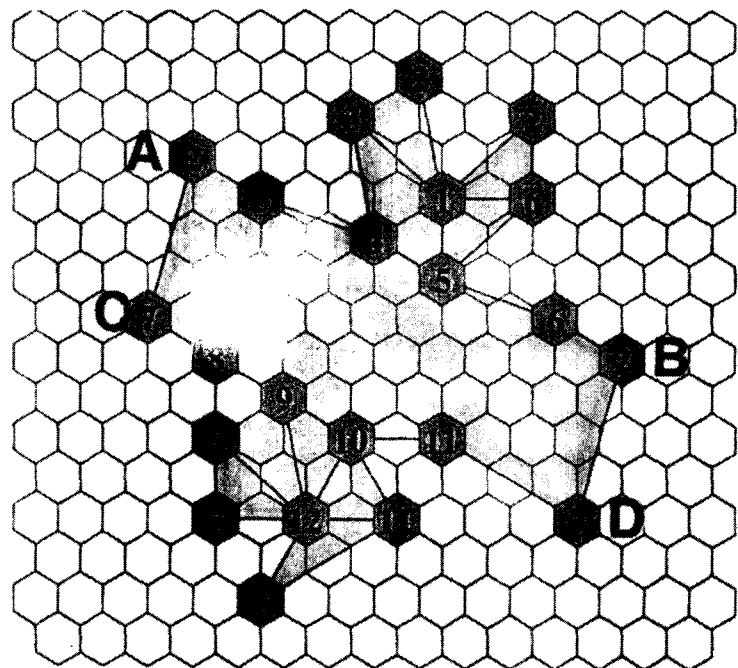


Рис. 3.12. Проекционная карта, показывающая два различных способа замыкания (7,5) хиральной нанотрубы (3.13).

Экспериментальные работы по изучению шапок нанотруб, описанные в Параграфе 3.5.7, показывают, что такие шапки часто имеют коническую форму, поэтому стоит рассмотреть возможные углы конусов, которые могут получаться при добавлении пятиугольников в гексагональную сетку. Конус образуется при добавлении менее шести пятиугольников, необходимых для формирования цилиндра. Легко показать, что угол конуса α равен

$$\sin(\alpha / 2) = 1 - (n_p / 6)$$

где n_p есть число пентагонов в конусе. Значения угла раствора конуса, содержащего от одного до пяти пентагоновых колец, приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1.

Углы для графитовых конусов с различным числом пентагонов

Число пентагонов	Конусные углы, в градусах
1	112.9
2	83.6
3	60.0
4	38.9
5	19.2
6	0.0

3.3.5. Классификация нанотрубок по симметрии

Рассмотрим теперь классификацию углеродных нанотрубок по симметрии, следуя вновь работам М. Дрессельхауз с коллегами (3.4-3.7). В начале обратимся к симметрии кресельных и зигзажных нанотрубок. Такие трубы могут быть представлены симморфическими группами, в которых вращения могут быть представлены путем простых преобразований точечной группы. Это отличает их от хиральных труб, для которых операции симметрии включают как трансляции, так и вращения.

При определении классификации нанотрубок по симметрии мы полагаем, что длина трубы намного больше её диаметра, так что шапками можно пренебречь. Так как все кресельные и зигзажные трубы имеют вращательную ось симметрии и могут дополнительно иметь или зеркальную плоскость под прямым углом к этой оси, или центр инверсии, то все они принадлежат или D_{nh} , или D_{nd} группе. Выбирая между этими двумя группами, мы следуем Дрессельхауз с коллегами, допуская, что все трубы имеют центр инверсии. Теперь инверсия является элементом D_{nh} только для четных n , а элементом D_{nd} — только для нечетных n . Отсюда следует, что группа симметрии для кресельных и зигзажных труб с четными n есть D_{nh} , тогда как для кресельных и зигзажных труб с нечетным n группа симметрии будет D_{nd} .

Для хиральных труб группы симметрии не симморфичны. Таким образом, основная операция симметрии включает вращение на угол ψ , а затем трансляцию τ . Такая операция соответствует вектору $\mathbf{R} = p\mathbf{a}_1 + q\mathbf{a}_2$. Таким

образом, (p, q) обозначают координаты, которые получаются в результате действия операции симметрии (ψ, τ) на атом $(0, 0)$. Согласно Дрессельхауз и др., величины p, q даются следующим выражением:

$$mp - nq = d_H$$

при условии, что $q < m/d_H$ и $p < n/d_H$. Также можно показать, что параметры ψ и τ даются следующими выражениями:

$$\psi = 2\pi \frac{\Omega}{Nd_H}$$

и

$$\tau = \frac{Td_H}{N}$$

где величина Ω определяется как

$$\Omega = \{p/(m + 2n) + q/(n + 2m)\} / (d_H/d_R)$$

с

$$d_R = d_H, \text{ если } n - m \text{ не кратно } 3d_H$$

$$3d_H, \text{ если } n - m \text{ кратно } 3d_H.$$

Рассмотрим теперь группу симметрии хиральных труб. В противоположность кресельным и зигзажным нанотрубам хиральные трубы не содержат зеркальных плоскостей и поэтому принадлежат группам симметрии C_2 . Вначале рассмотрим трубы с $d_H = 1$. Порядок оси вращения равен 2π , деленному на число операций вращения, необходимых для достижения вектора решетки, т.е. $2\pi/\psi = N/\Omega$, так что группа симметрии становится $C_{N/\Omega}$. Для труб с $d_H \neq 1$ группа симметрии выражается как прямое произведение $C_{d_H} \otimes C'_{N/\Omega}$ (прямое произведение двух групп есть новая группа, чьи элементы являются произведением элементов первой группы с элементами второй группы).

Мы можем проиллюстрировать значения некоторых этих параметров, опираясь на рис. 3.13, на котором изображена нанотруба (4,2). Для этого случая параметры p и q равны 1 и 0 соответственно, так что вектор R соединяет точки $(0, 0)$ и $(1, 0)$. Если мы теперь представим, что графитовый лист сворачивается, образуя трубу, линия, соединяющая $(0, 0)$ с $(1, 0)$, $(2, 0)$ и т. д. становится спиралью, закрученной вокруг цилиндра. В конечном счете эта линия пересекает точку решетки на расстоянии T вдоль трубы. Длина этой

линии в точке пересечения равна $N/d_H \times R$, где N — половина от числа атомов в элементарной ячейке, а d_H — наибольший общий делитель чисел n и m . Для нанотрубы (4,2) $N = 28$, а $d_H = 2$, поэтому длина линии в точке пересечения равна $14R$. Это представлено на рис. 3.13 в виде пересечения линии, соединяющей точку $(0, 0)$ с точками $(1, 0)$, $(2, 0)$..., с линией, проходящей через нижнюю границу элементарной ячейки. Точка пересечения обозначена как $(14, 0)$. Для трубы (4,2) величина Ω равна 10, так что в этом случае группа симметрии есть $C_2 \otimes C_{28/10}$.

Для более полного рассмотрения классификации нанотруб по симметрии читателю следует обратиться к ссылкам (3.3)-(3.7) и другим работам Дрессельхауз, Жиши с соавторами.

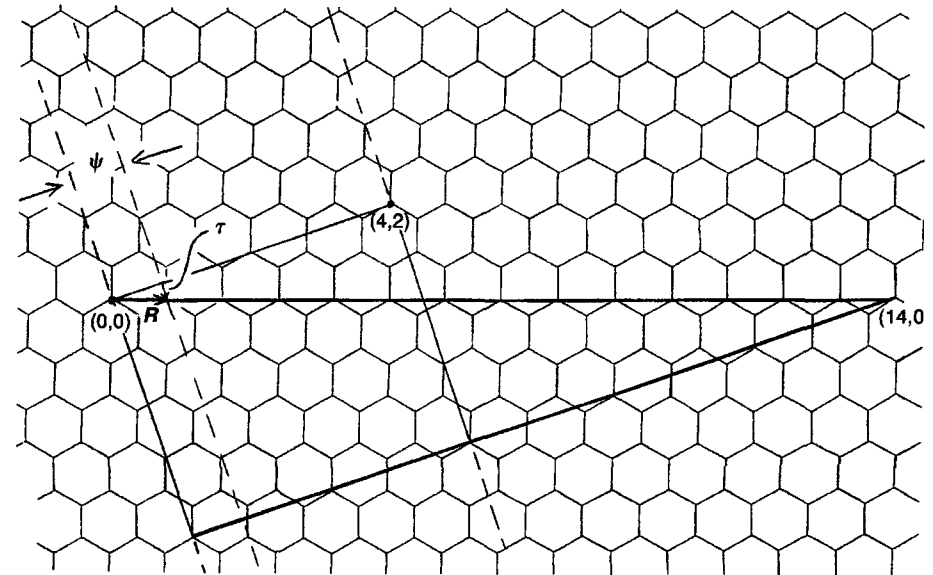


Рис. 3.13. Диаграмма, иллюстрирующая операции симметрии для хиральных нанотруб.

3.3.6. Локтевые соединения, торы и змеевики

Время от времени в эксперименте наблюдают нанотрубы, содержащие крутые локтеобразные изгибы (см. Параграф 3.5.8). Соединения такого типа были проанализированы группой ученых (3.15-3.20). Было установлено, что кресельные трубы могут соединяться с трубами зигзаг при помощи локтевого соединения, включающего пентагон с внешней стороны локтя и

гептагон с его внутренней стороны. В качестве примера на рис. 3.14 приведено соединение (5,5) кресельной трубы и (9,0) зигзажной трубы (3.18). Согласно Дунлапу (3.16), оптимальный угол между трубами, соединенными посредством пентагон-гептагонового соединения, должен быть равен 150° , однако модельные построения Фонсека с коллегами (3.17) приводят к углу 144° . Эти исследователи указывают на то, что десять таких соединений в общей плоскости приведут к образованию тора, как это показано на рис. 3.15(а). Нанотрубные торы, или «обручи», уже наблюдали экспериментально (см. Параграф 3.6.3), хотя их диаметр значительно больше, чем диаметр представленной здесь модели, а их структура пока ещё точно не определена.

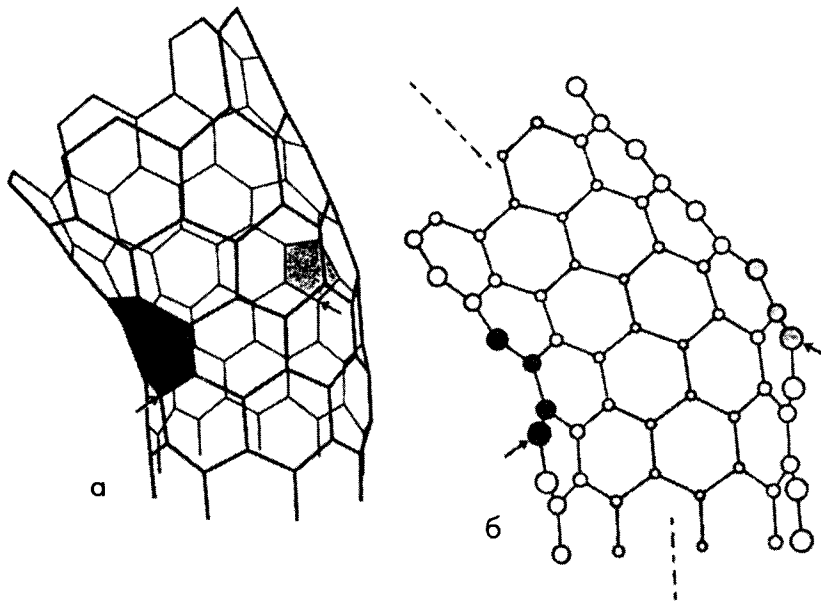


Рис. 3.14. Иллюстрация «локтевого соединения» между (5,5) кресельной и (9,0) зигзажной трубой (3.18). (а) Перспективный рисунок с пентагональным и гексагональным заштрихованными кольцами, (б) структура, спроектированная на плоскость симметрии локтя.

На рис. 3.16(а) показана развертка локтевых соединений между (9,0) и (5,5) нанотрубками на плоскости, снова взятая из работы Фонсека и др. (3.17). Если позиция нижней пентагон-гептагонной пары перемещается на одну связь, как это показано на рис. 3.16(б), то труба уже не будет далее образовывать тор, а если же такой сдвиг будет повторяться через постоянные

интервалы, то в результате будет формироваться спираль или змеевик, как показано на рис. 3.15 (б). Такие спиральные нанотрубки часто наблюдаются в полученных каталитическим способом образцах нанотрубок, как это обсуждалось в Параграфе 2.3.

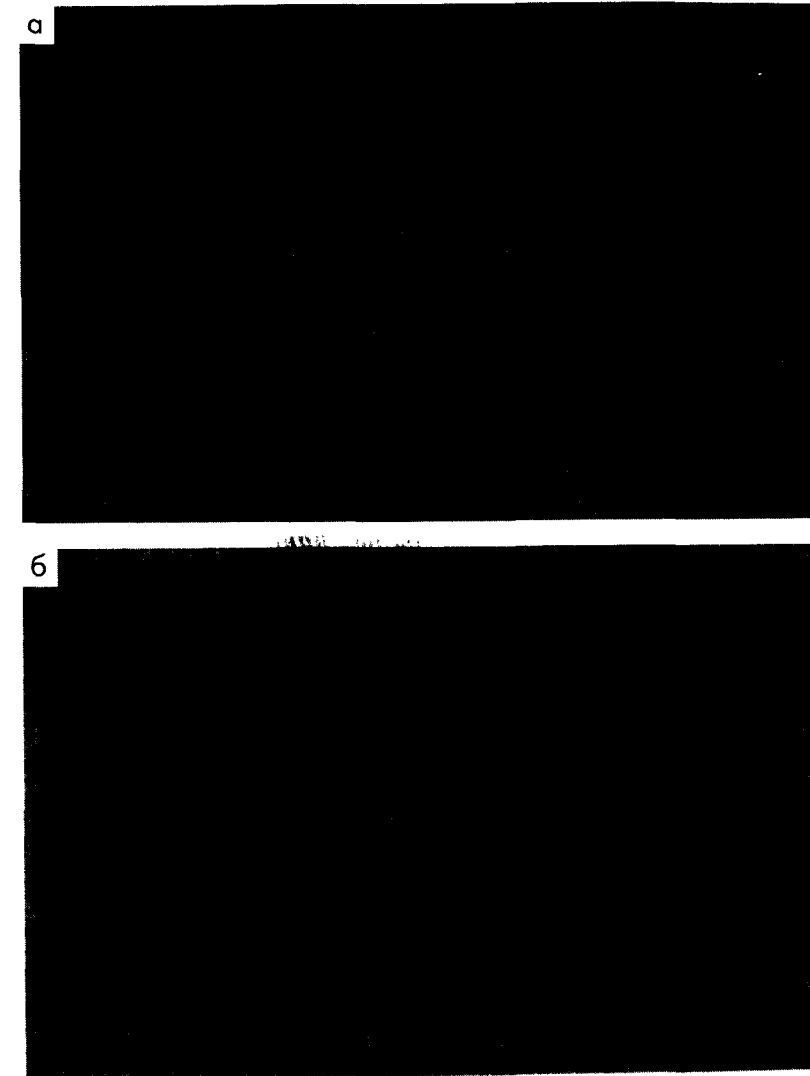


Рис. 3.15. (а) Модель тора, состоящего из пяти (5,5) трубных сегментов и пяти (9,0) трубных сегментов, соединенных переходами с пентагональными и гексагональными кольцами. (б) Один завиток геликаидально завитой трубы, построенной из тех же сегментов с поворотом на фиксированный угол (с разрешения А. А. Лукаса).

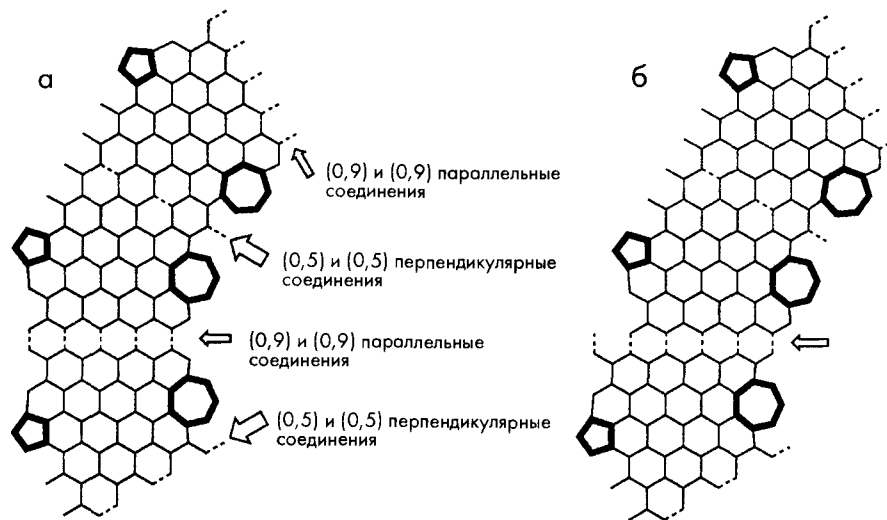


Рис. 3.16. (а) Планарная развертка соединений, формирующих тор. (б) Развертка одного витка, который приводит к вращению трубы с выходом из плоскости и образованию спиральной трубы (3.17).

3.3.7. Массивы однослойных нанотруб

Очень часто однослойные нанотрубы образуют плотно упакованные пучки. Это обстоятельство побудило множество ученых исследовать их возможные структуры и свойства «кристаллов» из однослойных нанотруб. Терсофф и Руоф рассмотрели гексагонально упакованные решетки из труб различного диаметра и обнаружили переход между двумя различными режимами по мере увеличения размера труб (3.21). В массивах труб с диаметрами менее 1 нм отдельные трубы оставались практически идеально круглыми в сечении, тогда как трубы с диаметром 2.5 нм становились сплюснутыми друг относительно друга вследствие взаимодействия Ван-дер-Ваальса, что приводило к образованию структуры пчелиных сот. Искажения такого рода наблюдались в экспериментальных исследованиях соседствующих многослойных труб (3.22).

Чарлиер и его коллеги рассмотрели три альтернативных упаковки (6,6) кресельных труб с диаметром 0.814 нм (3.23). Они рассмотрели следующие кристаллические структуры: тетрагональную с пространственной группой $P4_2/mmc (D_{4h}^9)$ и две гексагональные с пространственными группами $P6/mmm (D_{6h}^1)$ и $P6/mcc (D_{6h}^2)$ соответственно. Эти структуры показаны на

рис. 3.17. Различие между двумя гексагональными фазами заключается в способе, которым выстраиваются атомы в соседних трубах друг относительно друга. В гексагональной I фазе атомы соседних труб расположены точно друг напротив друга, тогда как в гексагональной II фазе только половина атомов имеют соответствующие атомы в соседней трубе, тогда как другая половина лежит напротив центра гексагона. Чарлиер и его коллеги определили энергии этих трех решеток для целого диапазона межтрубных расстояний. Было обнаружено, что наиболее стабильной структурой является гексагональная II фаза с оптимальным межтрубным расстоянием 0.314 нм, за ней следуют гексагональная II решетка и тетрагональная фаза с оптимальными межтрубными расстояниями 0.335 и 0.336 нм соответственно.

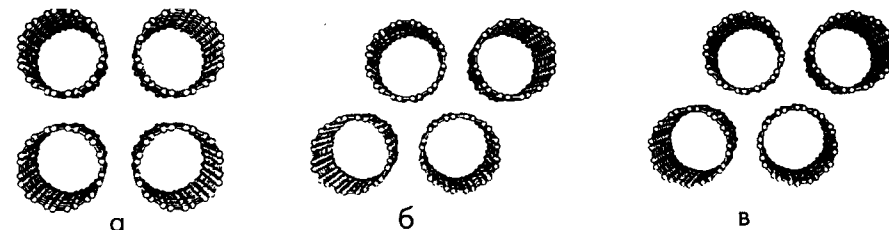


Рис. 3.17. Массивы однослойных нанотруб, рассмотренные Чарлиером и др. (3.23). (а) Тетрагональная упаковка, (б) гексагональная I и гексагональная II упаковки.

3.4. Физическая стабильность углеродных нанотруб

Самая первая работа по стабильности углеродных нанотруб как функции их диаметра была выполнена Гари Тиббетсом в 1984 г. (3.24). Используя континуальную модель, Тиббетс обнаружил, что энергия деформации тонкой графитовой трубы изменяется как $1/(\text{диаметр})$. Это подразумевает, что энергия деформации на атом изменяется как $1/(\text{диаметр})^2$. Вслед за открытием родственных фуллеренов нанотруб множество исследовательских групп провели более тщательные теоретические расчеты по стабильности нанотруб (3.25-3.27). Джон Минтмайер с коллегами (Военно-Морская исследовательская лаборатория, Вашингтон) использовали эмпирический потенциал для расчета энергии деформации на углеродный атом для всех возможных труб с диаметром менее 1.8 нм (3.25). Они также установили, что хорошей аппроксимацией для энергии деформации на атом является

формула $1/(\text{диаметр})^2$. Для труб с диаметрами более 1.6 нм энергия деформации приближается к энергии деформации планарного графита. Интересно отметить, что этот диаметр весьма схож с наименьшим диаметром, наблюдаемым экспериментально в многослойных нанотрубках. Минтмайер и его коллеги установили, что энергия деформации не зависит от структуры трубы.

Другие ученые использовали несколько отличное приближение для определения стабильности нанотруб (3.26, 3.27). В таком подходе нанотруба рассматривается как свернутая графеновая полоса, и выигрыш энергии вследствие исчезновения граничных атомов уравнивается энергетическими потерями вследствие изгибания связей. Используя вычисления такого рода, Савада и Хамада установили, что критический диаметр выше которого трубы более стабильны, чем полоса, составляет примерно 0.4-0.6 нм (3.26). Независимые расчеты Лукаса, Ламбина и Смолли привели к схожему результату (3.27).

3.5. Экспериментальные исследования структуры нанотруб: многослойные нанотрубы

3.5.1. Методы исследования

Среди множества методов, которые были использованы для изучения структуры нанотруб, без сомнения, наиболее полезной оказалась высоко-разрешающая трансмиссионная электронная микроскопия. В то время как рентгеновская дифракция может обеспечить более аккуратные кристаллографические измерения, а сканирующая туннельная микроскопия потенциально позволяет получить больше поверхностных деталей, только ВРЭМ позволяет исследовать внутреннюю структуру нанотруб и, таким образом, обнаружить детали упаковки многослойных труб, природу дефектов, структуру шапок и т. д. Большинство работ, на которые мы будем ссылаться при анализе структуры нанотруб, было выполнено с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии. Также для исследования нанотруб применялась электронная дифракция, что обсуждается в отдельном Параграфе. Применить сканирующую зондовую микроскопию для исследования нанотруб оказалось сложной задачей, в частности, из-за трудности прочного прикрепления нанотруб к поверхности субстрата. Получить атомно-разрешающие изображения высокого качества для многослойных нанотруб оказалось весьма трудно, однако несколько отличных изображений однослойных труб все же были получены.

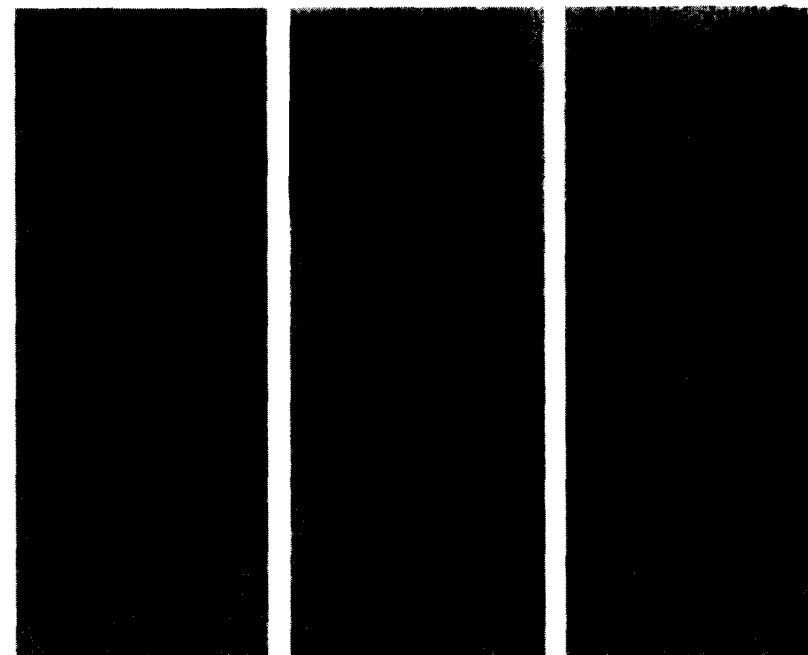


Рис. 3.18. Некоторые из первых изображений многослойных нанотруб, сделанные Ииджимой (3.28).

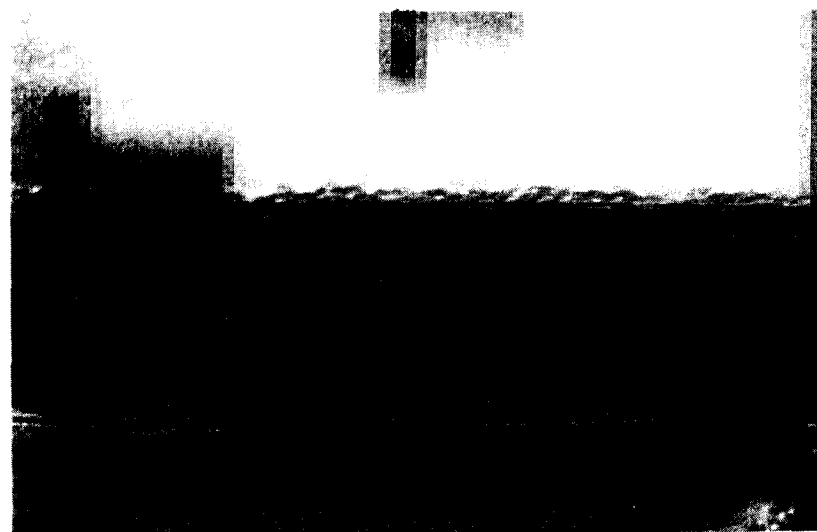


Рис. 3.19. Микроснимок многослойной нанотрубы. Видны неравномерные полости в слоевой структуре с одной стороны от ее сердцевины. Масштабный отрезок 5 нм.

3.5.2. Слоистая структура: экспериментальные наблюдения

Высокоразрешающие электронные микрофотографии многослойных нанотруб обычно показывают ровно расположенные решеточные края с одинаковым числом слоев по обе стороны от центральной сердцевинки. Примеры, взятые из работы Ииджимы в Nature 1991 г. (3.28), показаны на рис. 3.18. Однако в некоторых случаях было обнаружено, что края с одной или по обе стороны от центральной полости имеют «разрывы» или аномально большие пустоты, как это показано на рис. 3.19. Возможные причины этого обсуждаются в последующих Параграфах. Большинство измерений по рентгеновской дифракции нанотрубных образцов дают значение межслоевого (0002) расстояния примерно 0.344 нм (например, 3.29, 3.30), что весьма схоже с соответствующим расстоянием в турбостратном графите, хотя получали также значения от 0.342 (3.11) до 0.375 нм (3.31). Столь большой разброс может являться частично следствием наличия разрывов в межслоевом пространстве, но также может отражать различия в межслоевых расстояниях в зависимости от диаметра. Более поздний анализ ВРЭМ изображений Кианга с коллегами (3.32) показал, что межслоевое расстояние может лежать в диапазоне от 0.34 до 0.39 нм в зависимости от диаметра трубы, причем меньшему диаметру трубы соответствует большее межслоевое расстояние. Это объяснялось тем, что большая кривизна поверхности у труб малого диаметра приводит к большей отталкивающей межтрубной силе.

Очень часто встречаются многослойные трубы, в которых один или более слоев пересекают центральную полость, как это показано на рис. 1.4. Также достаточно часто наблюдают структуры с замкнутыми отсеками. Пример показан на рис. 3.20. Такие особенности могут являться препятствием к заполнению нанотруб чужеродными материалами, как обсуждалось в Главе 5.

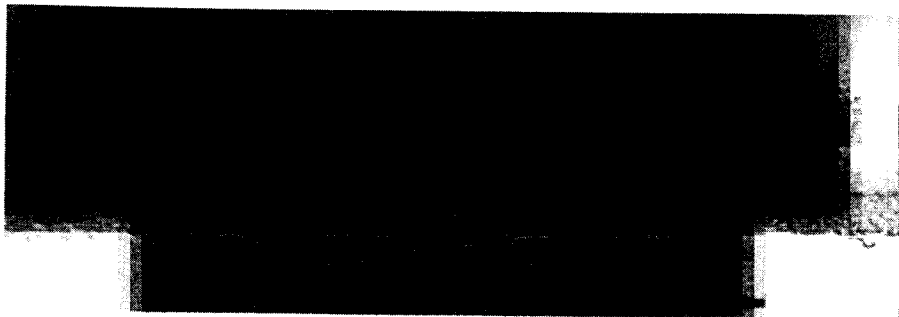


Рис. 3.20. Микроснимок, показывающий внутренние отсеки в многослойной нанотрубе. Масштабный отрезок 5 нм.

Сканирующая зондовая микроскопия также иногда позволяет проникнуть в слоевую структуру многослойных нанотруб. К примеру, исследование Эдмана Тсанга с коллегами из Оксфорда, использующее атомно-силовую микроскопию (3.33), показало, что на поверхностях нанотрубы могут появляться ступени атомного масштаба. Примеры их изображений показаны на рис. 3.21. Наличие таких ступеней предполагает, что в многослойных структурах присутствуют дефекты, что обсуждается в следующем Параграфе.

3.5.3. Слоистая структура: модели

Самым основным вопросом, связанным со слоистой структурой многослойных труб, является: имеют ли они «улиточноподобную» структуру, структуру «швейцарского рулета», или же в действительности представляют собой дискретный набор вложенных друг в друга труб наподобие матрешки. Оба этих варианта изображены на рис. 3.22. С другой стороны, структура может представлять собой смесь этих двух вариантов, как это обсуждалось некоторыми авторами (3.29, 3.24). Решить эту проблему оказалось достаточно сложно, и до сих пор согласие по этому вопросу не достигнуто. Одним из непосредственных способов определения многослойной структуры могло бы служить изображение конца трубы с использованием ВРЭМ, однако это оказалось невозможным. Основной проблемой является то, что выровнить трубу параллельно лучу чрезвычайно сложно. Даже если было бы возможно расположить трубу правильно по отношению к пучку, то её длина в направлении пучка, и, вероятно, наличие небольшой кривизны, сделали бы изображение структуры чрезвычайно сложным. Альтернативным способом является приготовление поперечного сечения трубы, но пока это также не доступно. Поэтому нам приходится делать выводы о структуре из более косвенных измерений.

Тот факт, что на микрофотографиях многослойные нанотрубы практически всегда имеют одинаковое количество проекций слоев по обе стороны от центральной полости, может свидетельствовать в поддержку матрешечной модели, хотя определенно это не может рассматриваться в качестве однозначного доказательства. Вероятно более сильным свидетельством в поддержку матрешечной структуры является наличие в трубах внутренних чашек (см. рис. 1.4) или замкнутых отсеков, как показано на рис. 3.20. Достаточно сложно согласовать такие особенности со спиральной структурой. Дальнейшие доказательства того, что многослойные нанотрубы имеют

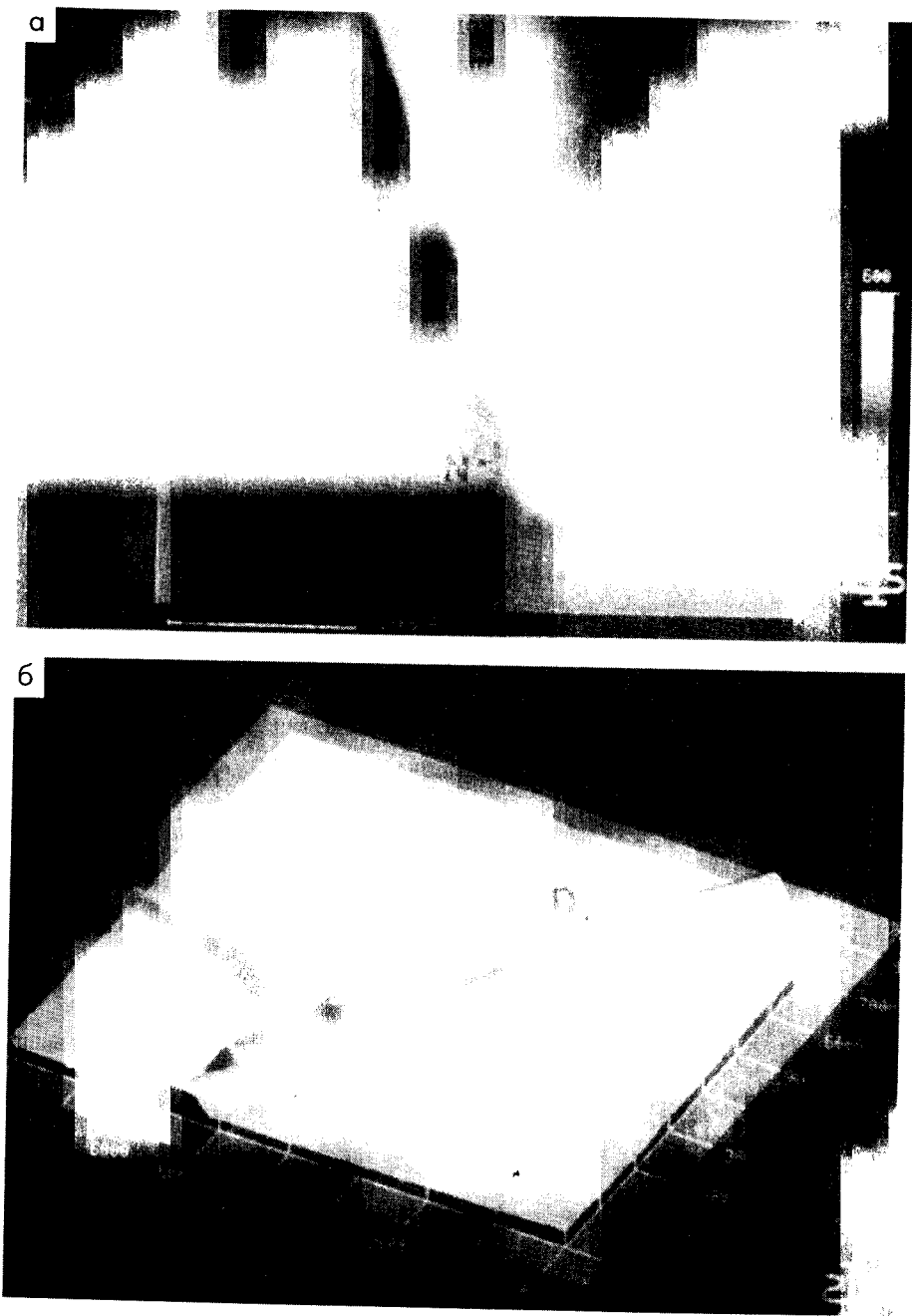


Рис. 3.21. АСМ микроснимки многослойных нанотруб (3.33). (а) Область вблизи верхушки; видны хорошо различимые концевые дислокации (обозначенные D) и «отрицательный отступ» N. (б) Тело трубы с другой концевой дислокацией.

полностью замкнутую структуру, дают эксперименты по открыванию и заполнению нанотруб. Как обсуждается в Главе 5, огромное количество работ было проведено по взаимодействию нанотруб с газовой или жидкой фазами оксидантов с целью раскрыть трубы. Эти работы неизменно показывают, что в основном трубы атакуются в области шапок, причем основное тело трубы остается неповрежденным. По-видимому, это не согласуется со свитковой моделью, которая имела бы реагирующие поверхности по всей длине трубы вследствие конечности графеновых листов.

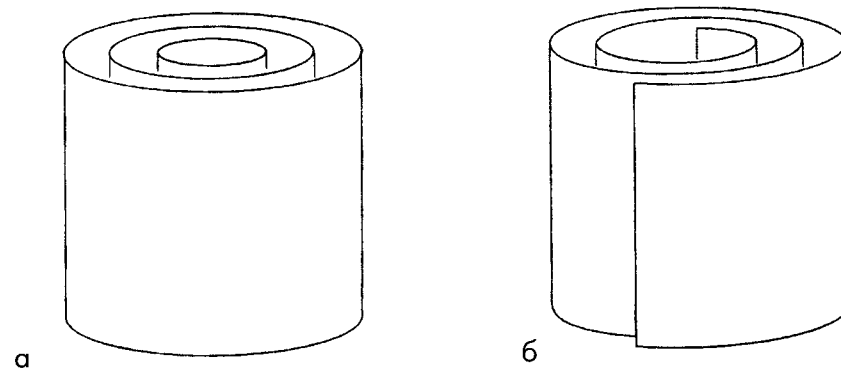


Рис. 3.22. Схематические иллюстрации моделей многослойных нанотруб в виде матрешки и «швейцарского рулета».

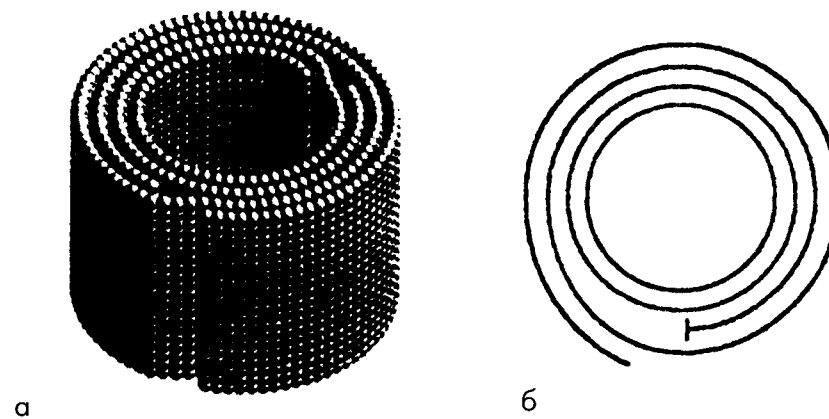


Рис. 3.23. (а) Дефектный свиток или «папье-маше» структура многослойной нанотрубы, предложенная Зоу и др. (3.29). (б) Модель Амелинка и др. (3.34) многослойной нанотрубы, содержащей как концентрический слой, так и свитковые структуры.

Хотя свидетельства в поддержку матрешечной структуры кажутся весьма сильными, группой ученых (например, 3.29, 3.24) были выдвинуты аргументы в пользу альтернативных структур. О. Зоу с коллегами из Bell Labs (3.29) привели модель свиткообразной структуры, основывая большую часть своих аргументов на двух видах экспериментов. В первом они записали рентгеновскую дифрактограмму образцов нанотруб, подвергнутых воздействию высокого давления в алмазной наковальне. При давлении 10.2 кбар они обнаружили, что $\{0002\}$ расстояние уменьшилось с 0.344 до 0.340 нм, что сравнимо со сжимаемостью графита в направлении c -оси. Во второй серии экспериментов они подвергли реакции нанотрубные образцы с калием и рубидием в условиях, подобных тем, в которых получают интеркаллированный C_{60} . В обоих случаях они обнаружили, увеличение веса, которое подразумевает образование интеркаллированных компонентов с повсеместным соединением MC_8 . Зоу и коллеги используют оба набора наблюдений в поддержку их аргументов против матрешечной модели, хотя в случае экспериментов по интеркаляции она выглядит сомнительной. Эксперименты такого рода представляют собой взаимодействие нанотрубного образца с сильно реактивными металлами, которая может вызывать сильное разрушение труб с матрешечной структурой, что делает возможным интеркаляцию. Спиралеобразная модель, выбранная Зоу, которые они описали как «папье-маше» структуру, изображена на рис. 3.23(а).

Северин Амелинкс с соавторами из Университета Антверпена также высказались в поддержку структуры, состоящей из спиралеобразных элементов (3.34). Их аргументы главным образом основывались на детальном анализе ВРЭМ изображений, полученных перпендикулярно оси трубы. Как уже упоминалось выше, они указывают на то, что графитовые слои, из которых состоят стены нанотруб, содержат разрывы, как показано на рис. 3.19, и из этого заключают, что трубы должны быть по меньшей мере частично свиткообразными. На рис. 3.23(б) проиллюстрировано поперечное сечение рассматриваемой ими структуры для многослойных труб, которая содержит и матрешечные и свиткообразные элементы. Эта структура содержит дислокации краевого типа, которые, как утверждает Амелинкс и др., объясняют наличие разрывов на ВРЭМ изображениях, полученных перпендикулярно оси трубы. Они утверждают, что при высоких температурах, используемых для получения нанотруб,

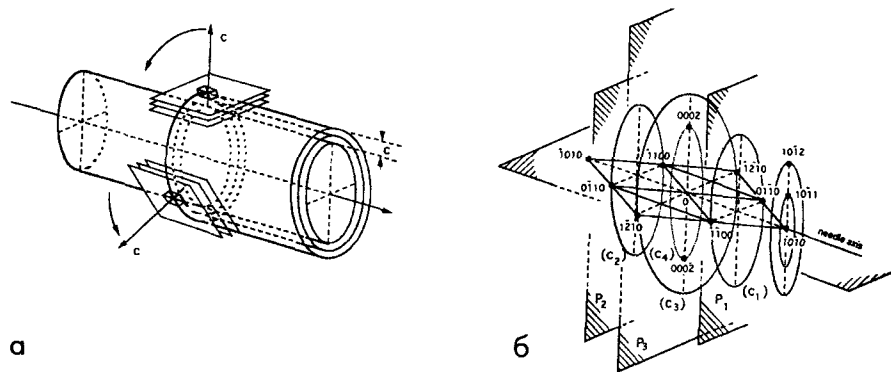
притягивающие силы Ван-дер-Ваальса будут менее значительны, чем отталкивающие силы, поэтому щели не будут замыкаться. Однако, хотя это и может быть справедливо при высоких температурах, кажется невероятным, что щели оставались бы открытыми во время сжатия при охлаждении, имея в виду известную гибкость графеновых листов. Более того, дислокации, подобные описанным Амелинксом и др., наблюдали в наночастицах (3.35), и их никак нельзя связать с разрывами. Альтернативным объяснением наличия разрывов является то, что они образуются в результате колебаний в поперечном сечении нанотруб, что обсуждается в Параграфе 3.5.6.

Итак, для структуры многослойных нанотруб, по-видимому, перевес остается на стороне матрешечной модели, однако возможно, что такой тип нанотруб может сосуществовать со структурами, предложенными в работах Зоу и Амелинкса с их коллегами.

3.5.4. Электронная дифракция

В свою работу для журнала Nature (3.28) Ииджима включил электронные дифрактограммы индивидуальных нанотруб, и ряд ученых последовательно пытались получить таким способом информацию о структуре нанотруб. Однако такие дифрактограммы, как сейчас обсуждается, очень сложно интерпретировать, особенно в случае многослойных труб.

Плоский графитовый лист, ориентированный перпендикулярно к направлению электронного пучка дает гексагональную дифракционную картину. Если мы теперь рассмотрим пучок, направленный на многослойную нанотрубу, в которой все трубы имеют одинаковую структуру, как представлено на рис. 3.24 (а), мы получим похожий узор (3.10, 3.36). Однако в этом случае мы можем наклонить пучок в направлении, перпендикулярном оси трубы, а узор останется прежним. Поэтому в обратном пространстве точки становятся окружностями, расположенными в плоскостях, нормальных к оси нанотрубы, как показано на рис. 3.24 (б). Так как упаковка в такой трубе является скорее турбостратной, чем АВ АВ... типа, точки будут штрихами в направлении, перпендикулярном оси трубы. Дальнейшие детали построения обратного пространства как для хиральных так и для нехиральных труб дается в работах Занга и др. (3.10, 3.36). Дифракция на нанотрубках также рассматривалась Ламбином и Лукасом с коллегами (3.37).



а

б

Рис. 3.24. (а) Схематический рисунок многослойной нанотрубы, иллюстрирующий графитовые c -плоскости, которые локально тангенциальны расположенным подряд цилиндрам. (б) Построение обратного пространства для нехиральной трубы. Размещения точек обратной решетки графита — круги (C_i) , расположенные в плоскостях (P_i) , перпендикулярных оси трубы (3.36).

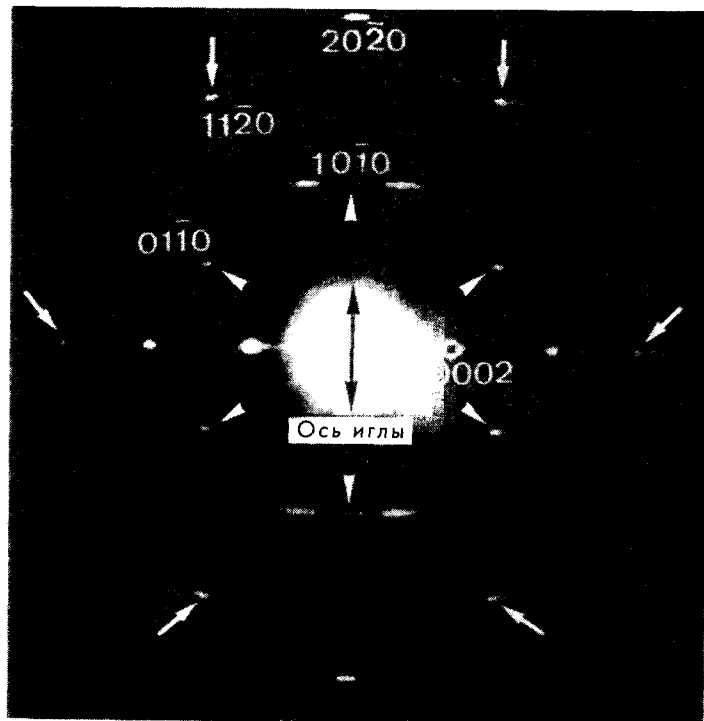


Рис. 3.25. Картина электронной дифракции многослойной нанотрубы (3.36).

Экспериментальные электронные дифрактограммы многослойных нанотруб обычно содержат точки как от нехиральных, так и от хиральных труб. Это может служить дальнейшим свидетельством в пользу матрешечной структуры, тогда как «свиткообразная» труба имела бы везде одинаковую хиральность. На рис. 3.25 показана типичная дифракционная картина, взятая из работы Занга и др. Она была получена от многослойной нанотрубы с 18-тью индивидуальными слоями и с внутренним диаметром 1.3 нм; падающий электронный луч нормален к оси трубы. На этой картине можно видеть, что $\{0001\}$ точки, которые возникли от параллельных графеновых слоев, перпендикулярных к лучу, лежат горизонтально с каждой стороны от центральной точки, все иные упорядоченные точки соответствуют отражениям от ахиральных (т. е. зигзажных и кресельных) труб и принадлежат $\{1\bar{0}10\}$ или $\{1\bar{1}20\}$ типу. Другие более слабые отражения возникают от хиральных труб. Тщательный анализ этих точек от хиральных нанотруб позволяет определить хиральный угол, но для таких экспериментов существенным является точное расположение трубы перпендикулярно электронному пучку.

3.5.5. Изображения в горизонтальной проекции, полученные с помощью ВРЭМ

Дополнительно к сильным $\{0002\}$ отпечаткам, которые присутствуют на высокоразрешающих изображениях нанотруб, иногда можно увидеть нечеткие отпечатки с более мелкими интервалами в области «сердцевин» труб. На рис. 3.26 показано такое изображение, взятое из работы Занга (3.10). Здесь можно видеть в центральной области отпечатки, расположенные с интервалом 0.21 нм. Эти отпечатки образуют гексагональный узор, который, очевидно, предполагает, что графеновые листы в соседних трубах параллельны и что трубы являются ахиральными. Однако в большинстве случаев отпечатки в горизонтальной проекции на изображениях нанотруб трудно интерпретировать. Это не удивительно, поскольку отдельные трубы по всей вероятности, имеют разнообразную структуру и хиральность.

3.5.6. Профиль поперечного среза многослойных нанотруб

По причинам, упомянутым выше, оказалось, что непосредственные наблюдения профиля поперечного сечения нанотруб в электронном микроскопе

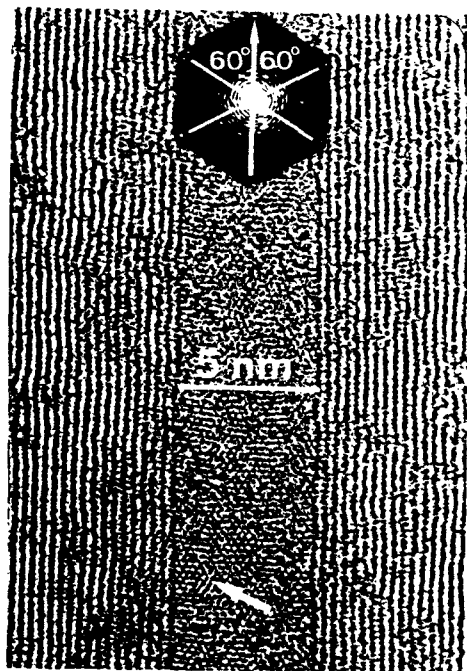


Рис. 3.26. Изображение высокого разрешения с 0.21 нм пространственными отпечатками, видимыми в «сердцевине». На вставке — оптическое преобразование области «сердцевины» (3.10).

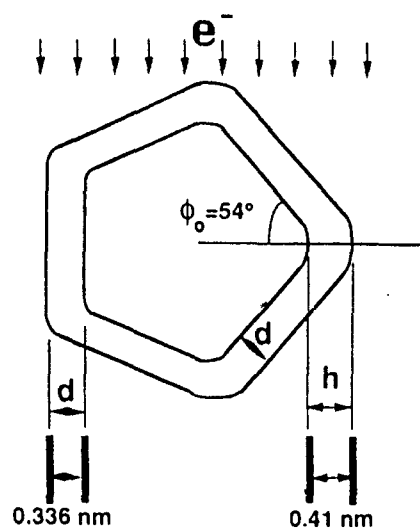


Рис. 3.27. Схематический рисунок полигональной нанотрубки, рассмотренной Лиу и Коулеем (3.39).

практически недоступны. Поэтому выводы относительно профиля поперечного сечения многослойных труб могли быть сделаны только на основе изображений, полученных перпендикулярно оси трубы. Также важно рассмотреть влияние структуры шапок на вероятные формы поперечного сечения. Так например, Эббесен доказал, что шапка симметрии пятого порядка делает форму трубы многогранной (3.38). Однако, вероятно, что этот эффект является достаточно слабым и будет уменьшаться по мере удаления от области шапки. Более сильный эффект на форму нанотрубки окажут шапки «асимметричного конуса», описанные в Параграфе 3.5.7 (Рис. 3.29). Шапки такого типа приведут к яйцеобразной форме поперечного сечения, хотя ещё раз отметим, что этот эффект будет уменьшаться по мере удаления от шапок.

Как уже упоминалось выше, ВРЭМ микроснимки многослойных нанотруб показывают неравномерно расположенные решетчатые каймы с одной или с обеих сторон сердцевины как на рис. 3.19. Амелинкс с коллегами предположил, что это является следствием наличия в многослойной структуре свиткообразных элементов, но альтернативное объяснение было предложено Мингки Лиу и Джоном Коулеем из Аризонского Государственного Университета (3.39). Эти исследователи провели тщательный анализ высокоразрешающих изображений многослойных нанотруб, и сделали вывод о том, что во многих случаях трубы имеют полигональное поперечное сечение, состоящее из плоских областей, соединенных областями с сильной кривизной. На изображениях областей, в которых соединяются два планарных листа, как утверждали Лиу и Коулей, должны наблюдаться окаймления с межслоевыми расстояниями, большими, чем 0.34 нм. Эта ситуация схематически проиллюстрирована на рис. 3.27. Отметим, что их модель предполагает относительно «идеальную» многослойную структуру, а наблюдаемые разрывы являются последовательностью связанных вместе идеализированных плоских областей с межслоевым пространством 0.34 нм. Максимальное межслоевое расстояние, предсказываемое этой моделью, составляет 0.41 нм. В действительности же наблюдаются расстояния значительно превосходящие предсказанные этой моделью (на рис. 3.19 видны расстояния свыше 0.6 нм). По всей вероятности в таких случаях многослойная структура скорее всего более несовершенна, чем рассмотренная Лиу и Коулей.

Другой фактор, который следует принять во внимание, рассматривая формы поперечных сечений нанотруб – это наличие деформирующей силы, возникающей вследствие контактов между соседними трубами. Этот эффект обсуждался Родни Руофом с коллегами (3.22), чья работа упоминалась выше в связи со структурами нанотрубных массивов. Эти ученые описали ВРЭМ наблюдения нанотруб при контакте вдоль одного края. На микрофотографии соседних труб было обнаружено, что $\{0002\}$ края более интенсивны вдоль внутренней области, где две трубы образуют контакт, чем от внешней границы, что свидетельствует о сплющивании труб в области контакта. Руофф провел расчеты для взаимодействия двухслойных труб, используя модель Леннарда-Джонса для взаимодействия Ван-дер-Ваальса. Расчеты показали значительное сплющивание нанотруб в области контакта, что согласуется с экспериментальными наблюдениями. Руофф и коллеги также обнаружили, что $\{0002\}$ межслоевое расстояние со стороны соседней к области контакта уменьшилось на 0,008 нм по сравнению с внешней стороной.

3.5.7. ВРЭМ исследования структуры шапок

Теоретическая работа по закрыванию нанотруб обсуждалась в Параграфе 3.3.4, где отмечалось, что трубы с диаметром больше одного нанометра могут быть закрыты огромным количеством различных способов. Экспериментальные работы показывают, что шапки многослойных нанотруб на самом деле имеют широкий диапазон различных структур. В подавляющем большинстве случаев структура шапок является несимметричной, однако иногда встречаются и высокосимметричные шапки. Две замечательных микрофотографии Ииджимы (3.40) симметричных шапок изображены на рис. 3.28 совместно с диаграммами, обозначающими примерный позиции пентагоновых колец для каждого случая. Примечательно то, что степень многогранности увеличивается по мере продвижения от внутренних слоев к внешним. Это в общем согласуется с предсказаниями относительно формы высших фуллеренов, а именно что они становятся менее сферичными с увеличением их размера. Согласно оценке Ииджимы самая большая шапка трубы слева на рисунке соответствует половине C_{6000} .

Наиболее часто встречающийся тип шапки нанотруб представляет собой структуру «асимметричного конуса», изображенного на рис. 3.29. Предполагается, что такая структура образуется при наличии одного пента-

гона в позиции, отмеченной стрелкой, и пяти пентагонов в вершине конуса. Согласно теории, угол, образованный пятью пентагонами, должен быть равен 19.2° (см. табл. 3.1). На практике же углы, наблюдаемые в шапках асимметричных конусов, могут сильно отличаться от этого значения. Для шапки, показанной на рис. 3.29, угол равен примерно 26° . Как уже отмечалось, шапки такого типа подразумевают некруглую форму поперечного сечения. Значительно реже встречаются шапки с «клювообразной» морфологией, как показано на рис. 3.30 (3.41). Эта структура получается при наличии одного пентагона в точке А и одного гептагона в точке В (см. рис. 1.6 для другой структуры такого же типа).

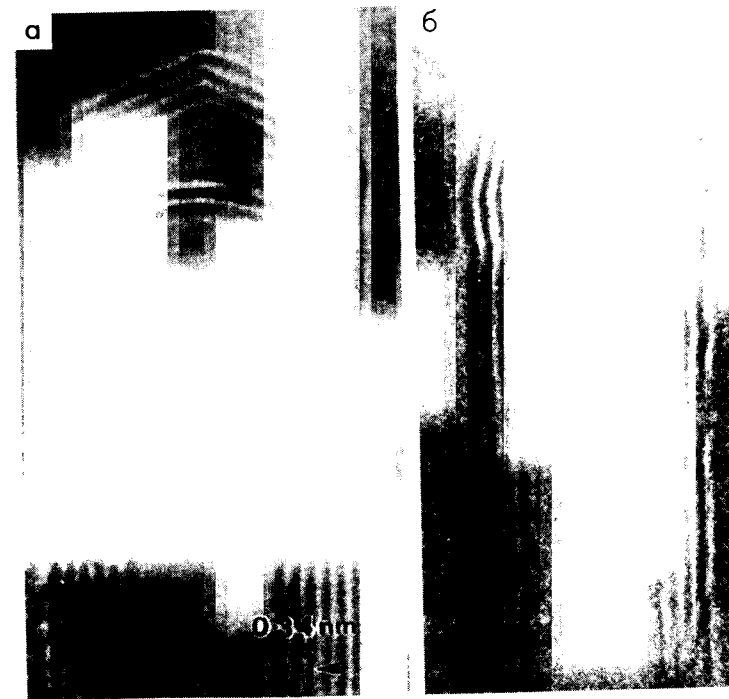


Рис. 3.28. Микроснимки симметричных нанотрубных шапок и рисунки, показывающие расположение пентагонов (3.40).



Рис. 3.29. Нанотрубная шапка с ассиметричной конусной структурой. Масштабный отрезок 5 нм.

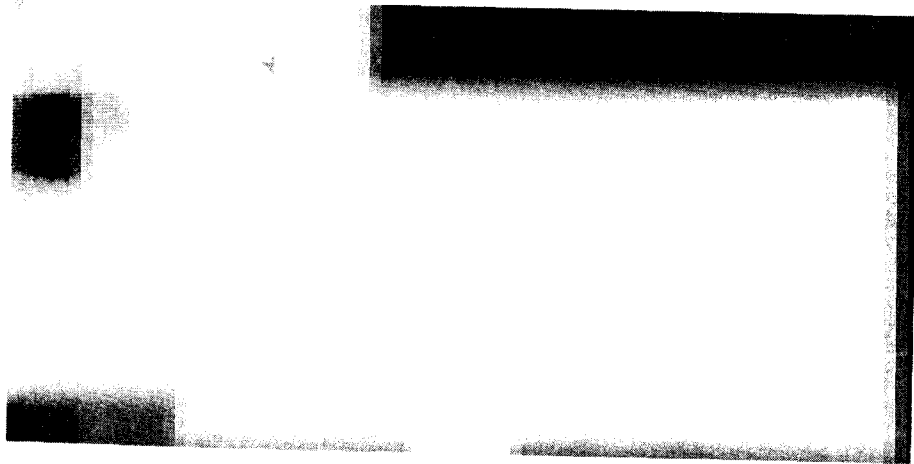


Рис. 3.30. Нанотрубная шапка с клювообразной структурой (3.41).

Хотя практически все многослойные нанотрубы в образцах, полученных при дуговом испарении, являются замкнутыми, иногда встречаются примеры открытых нанотруб, которые полностью открыты без явной шапочной структуры. Пример показан на рис. 3.31 (а). Тщательный анализ таких структур, выполненный Ииджимой с коллегами (3.40, 3.42) показал, что в этом случае трубы оканчиваются полутороидальными структурами,

содержащими шесть пентагон-гептагоновых пар, как это показано на рис. 3.31 (б). Стенки заканчиваются хорошо свернутыми графеновыми листами без оборванных связей. Достаточно редко встречаются и более сложные структуры, в которых внутренние трубы простираются за полутороидальное окончание внешних слоев (3.40).

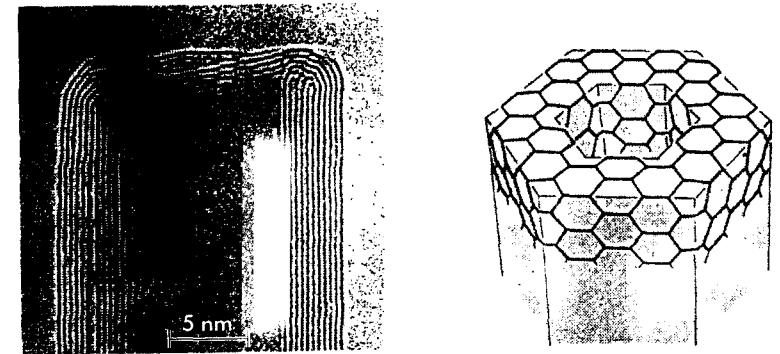


Рис. 3.31. (а) Микроснимок полутороидального трубного окончания. (б) Схематический рисунок структуры (3.40).

3.5.8. Локтевые соединения и разветвленные структуры

Как отмечалось выше, иногда в образцах, приготовленных с использованием традиционного метода дугового испарения, встречаются нанотрубы, содержащие резкий локтеобразный изгиб. Пример приведен на рис. 3.32. В большинстве случаев трубы по обе стороны от локтя имеют различный диаметр, а соединения часто содержат внутренние шапки. Было предположено, что структура такого типа образуется при наличии пентагона с внешней стороны локтя и гептагона с его внутренней стороны, что обсуждалось в Параграфе 3.3.6. Однако, на экспериментальных изображениях существуют разрывы в слоистой структуре с внутренней стороны локтевого соединения, как это видно на рис. 3.32. Поэтому структура соединения может быть менее совершенной, чем предлагаемая теоретиками. Точное измерение угла по электронной микрофотографии сложно, так как практически невозможно узнать, точно ли перпендикулярно расположена ось трубы по отношению к электронному пучку. Однако даже когда предполагается, что соединение примерно

перпендикулярно пучку, измеренные углы сильно отличаются от 150° . Более сложные, разветвленные нанотрубные структуры, которые также по-видимому содержат отрицательную кривизну наблюдали в 1995 г. Дан Зоу и Супапан Серафин из Университета Аризоны (3.43). Эти структуры были получены в обычных условиях дугового испарения, но с графитовым анодом, в котором было высверлена полая сердцевина примерно 0.32 см в диаметре. Были описаны три типа разветвленных структур с «L» «Y» «T» конфигурациями. Пример соединения T-типа показан на рис. 3.33, где точки с отрицательной кривизной отмечены a, b, c, d. Как и в случае локтевых соединений углы в этих соединениях могут значительно варьироваться. В настоящее время причина образования таких структур неясна.

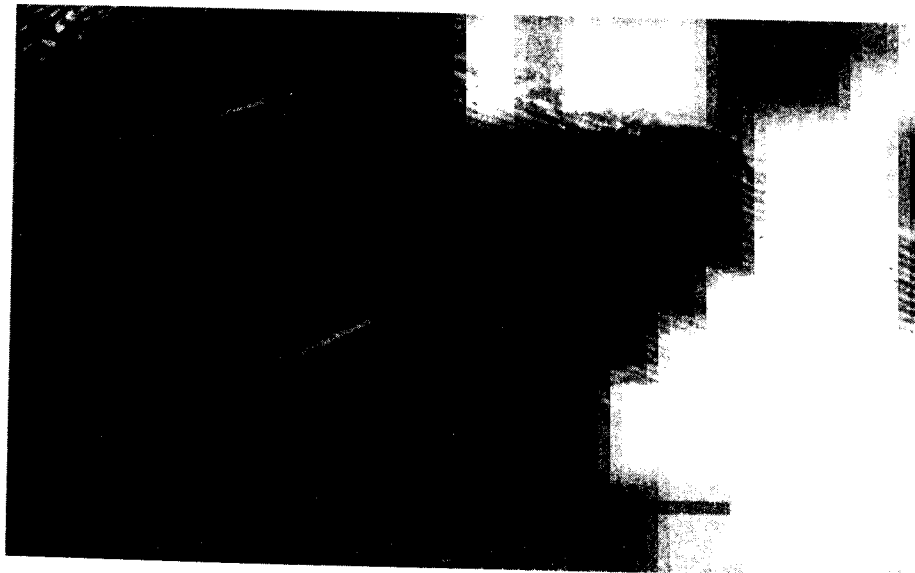


Рис. 3.32. Локтевое соединение двух многослойных нанотруб. Масштабный отрезок 5 нм.

Локтевые соединения и разветвленные структуры, описанные здесь, могут рассматриваться как составляющие первых шагов на пути построения «молекулярных устройств» из нанотруб (см. заключительную главу). Локтевые соединения также могут иметь интересные электронные свойства, что обсуждается в Главе 4 (Параграф 4.2.4).

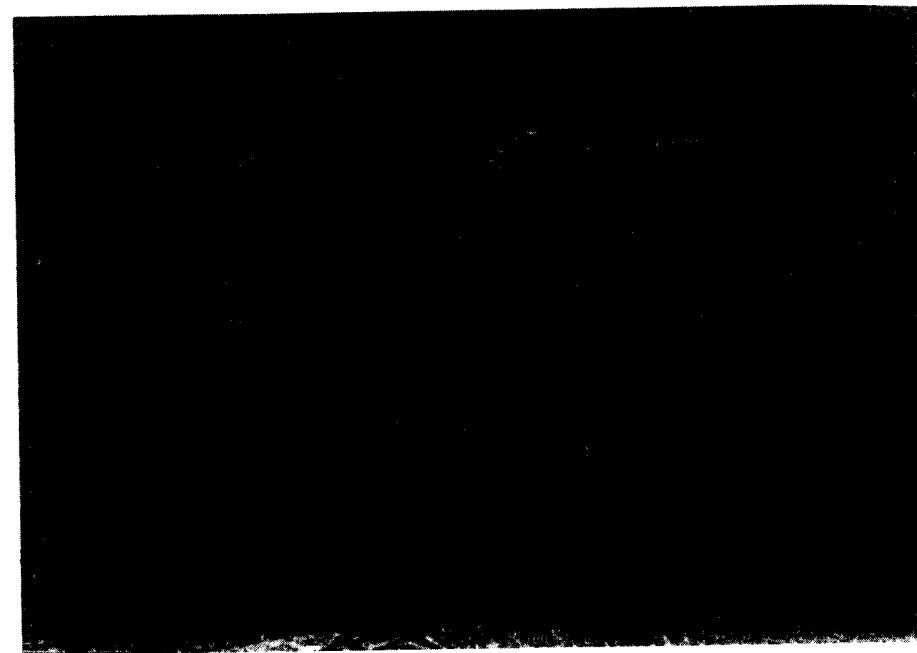


Рис. 3.33. Пример разветвленной нанотрубной структуры, полученной методом дугового распыления с модифицированными электродами (3.43).

3.6. Экспериментальные исследования нанотрубной структуры: однослойные нанотрубы

3.6.1. Высокоразрешающая электронная микроскопия и электронная дифракция

Образцы из однослойных нанотруб являются более однородными, чем образцы из многослойных нанотруб. Они имеют более узкий диапазон диаметров, нежели в образцах многослойных нанотруб, и содержат меньше наблюдаемых дефектов. ВРЭМ микрофотографии однослойных нанотруб в общем показывают узкие трубы, лишенные характерных черт, и, поэтому относительно неинформативны по сравнению с изображениями многослойных нанотруб. Некоторые из характерных особенностей однослойных нанотруб были рассмотрены в Параграфе 2.5. Такие трубы часто образуют пучки, и изображения этих пучков с торцов демонстрируют плотно упакованные массивы труб, как показано

на рис. 2.19. Как пучки, так и индивидуальные трубы часто скручены и образуют петли. Однако, регулярная винтовая структура, подобная наблюдаемой для многослойных нанотруб, полученных каталитически, для однослойных нанотруб не обнаружена. Шапки однослойных нанотруб как и для многослойных нанотруб могут иметь различную форму, хотя, по-видимому, большинство из них являются простыми куполами. Достаточно распространены асимметричные шапки-конусы, пример которых приведен на рис. 2.18. Хотя локтеобразные соединения, по-видимому, редко встречаются в однослойных нанотрубках, Ииджима наблюдал несколько удивительных структур, имеющих изменения в направлении роста, как показано на рис. 3.34 (3.44). Первая из них (Рис. 3.34 (а)) может быть смоделирована путем введения пентагональных и гептагональных дефектов в отмеченные позиции, тогда как вторая «крючкообразная» структура, рис. 3.34 (б), может являться следствием наличия в структуре пентагон-гептагонных пар, таких как в полуторондальных шапках, описанных выше.

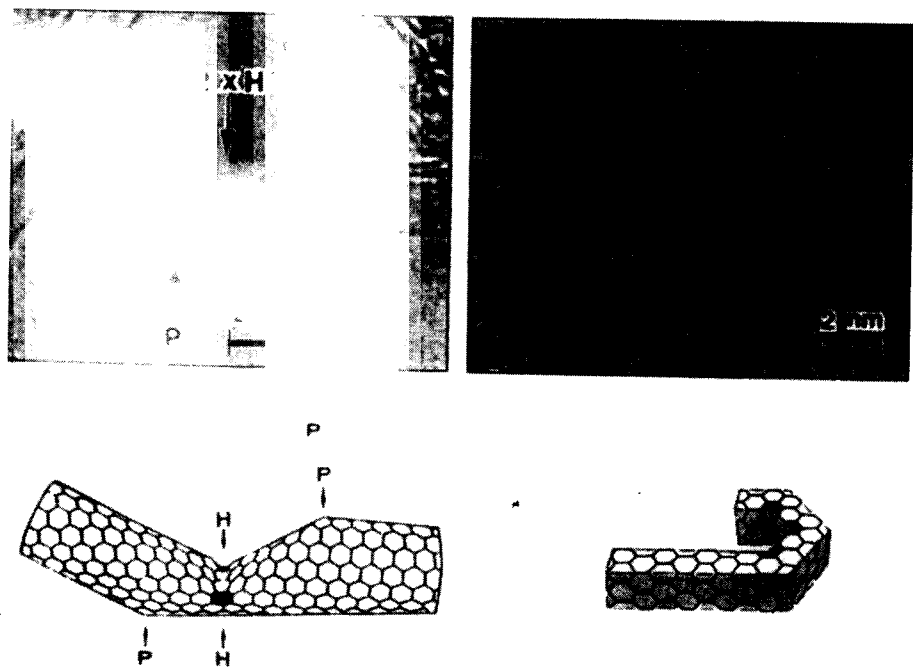


Рис. 3.34. Однослойные нанотрубы, испытывающие изменения в направлении роста, с рисунками, показывающими положения пентагонов и гептагонов (3.44).

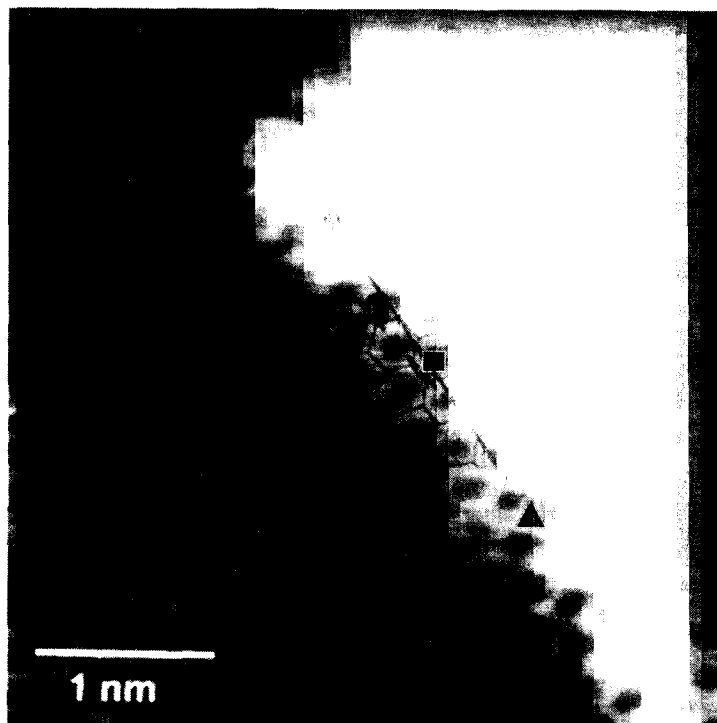
Запись электронных дифрактограмм от однослойных нанотруб, как и следовало ожидать, является сложной задачей из-за их очень малого диаметра и чувствительности к пучку. Ииджима опубликовал полученные им картины дифракции от однослойных нанотруб (3.44, 3.45), и установил, что в каждом случае трубы были геликоидальными. Более просто можно получить дифрактограммы от пучков однослойных нанотруб, и несколько исследовательских групп провели такие исследования. Джон Коулей из Аризонского Государственного Университета в сотрудничестве с группой Смолли использовали сканирующий трансмиссионный электронный микроскоп (СТЭМ) для получения электронных дифрактограмм образцов из жгутов нанотруб (3.46). Дифрактограммы были получены от областей примерно 0.7 нм в диаметре и свидетельствовали о том, что в большинстве случаев индивидуальные трубы имеют нулевую геликоидальность, согласующуюся с кресельной (10,10) структурой, предложенной Тессом с коллегами в их первоначальной статье по жгутам нанотруб (3.47). Однако последующие СТЭМ исследования показали, что большинство труб имеют хиральную структуру.

Ииджима с коллегами также описали работы по электронной дифракции от пучков однослойных нанотруб (3.48). В общем, они не нашли никакой предпочтительной геликоидальности в этих группах труб, хотя обнаружили один пучок, который, по-видимому, полностью состоял из кресельных труб.

3.6.2. Сканирующая зондовая микроскопия

Как уже отмечалось, получение атомно-разрешенных СТМ и АСМ изображений сопряжено со значительными трудностями. Однако помимо чисто практических проблем, ловушки могут подстергать при интерпретации изображений. В частности, в случае, когда высокоориентированный пиролитический графит (НОРГ) используется в качестве субстрата. Изображения НОРГ, полученные с помощью сканирующей туннельной микроскопии, являются печально известным предметом для артефактов, что иллюстрируется более ранними спорами относительно DNA изображений на НОРГ (3.49). По этим причинам при изучении углеродных нанотруб преимущество отдается другим подложкам.

а



б

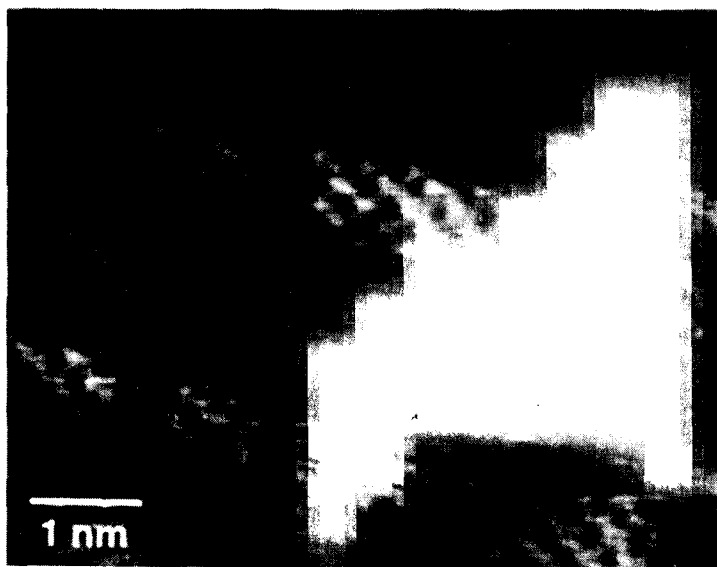


Рис. 3.35. Изображения однослойных нанотруб в «жгутовом» образце, полученные в сканирующем туннельном микроскопе. (а) Отдельная труба на поверхности жгута, (б) изолированные трубы.

В начале 1998 г. две группы ученых описали СТМ исследование образцов из нанотрубных жгутов, приготовленных с помощью лазерного испарения (3.50, 3.51). Обе группы использовали монокристалл золота в качестве подложки. Помимо изображений образцов были выполнены электронные измерения индивидуальных труб с использованием сканирующей туннельной микроскопии, которые обсуждаются в Главе 4. В противоположность к предыдущим работам, атомно-разрешающие СТМ изображения показали, что большинство труб имеют хиральную структуру. Примеры таких СТМ изображений, взятые из работы Чарлса Либера и его коллег из Гарварда (3.51), показаны на рис. 3.35. Труба, показанная на рисунке (а) имеет хиральный угол примерно 8° , а диаметр ~ 1 нм, что по заключению Либера и др. соответствует трубам либо (11,2), либо (12,2) структуры. Нижняя труба на рисунке (б), как было установлено, имеет хиральный угол примерно 11° и диаметр ~ 1.08 нм, предположительно являясь структурой (12,3). Предыдущие работы с использованием электронной дифракции и других методов предполагали, что образцы пучков однослойных нанотруб содержат большей частью (10,10) кресельные трубы, поэтому СТМ результаты, обнаружившие хиральные трубы, стали несколько неожиданными. Одно из возможных объяснений этому было предложено группой из Гарварда. Они предположили, что изолированные трубы, которые с большей вероятностью изображаются в СТМ экспериментах могут иметь структуру, отличную от структура труб в самих связках. Тем не менее, структура нанотруб в образцах пучков остается неопределенной и в настоящий момент.

3.6.3. Нанотрубные обручи и удвоение диаметра

При исследовании образцов из нанотрубных жгутов с использованием трансмиссионной электронной микроскопии группа Смолли часто наблюдала кольцевые образования, какие показаны на рис. 3.36 (3.52). Изначально настроенные скептически по отношению к тому, что эти структуры могут быть цельными нанотрубами, они окрестили их как «калачи». Однако более детальные исследования показали, что эти окружности действительно являются цельными нанотрубными торами. ССМ изображение на рис. 3.36 демонстрирует обруч, который очевидно состоит из отдельной нанотрубы. Механизм образования таких структур не ясен, но, по-видимому, он должен включать в себя столкновение растущего конца трубы с её же хвостом.

Как указывают Смолли и его коллеги, это напоминает кекулевское представление цепи углеродных атомов, образующих бензольное кольцо. Кривизна растущей трубы может являться следствием наличия в структуре растущей трубы пентагон-гептагоновых пар, что обсуждалось в Параграфе 3.3.6. Обладая столь удивительной структурой нанотрубы могут иметь интересные электронные свойства, что обсуждалось несколькими авторами (3.53, 3.54).

Другое замечательное наблюдение Смолли и его коллег было связано с эффектом тепловой обработки образцов из нанотрубных жгутов (3.53). В образцах, отожженных при температурах 1400-1500⁰ в вакууме или в обтекающих аргоне или водороде, было обнаружено высокое содержание труб с удвоенным (2.7 нм) или иногда утроенным (4.1 нм) диаметром по отношению к первоначальным трубам. Это было приписано слиянию соседних труб и служит очевидным доказательством тому, что большой диаметр труб энергетически более выгоден, чем малый. Смолли и др. предложили механизм слияния труб, в котором первоначально по бокам труб возникают дефекты вследствие реакции с газовой фазой. Далее трубы связываются вместе посредством механизма, действие которого схоже с «застегиванием

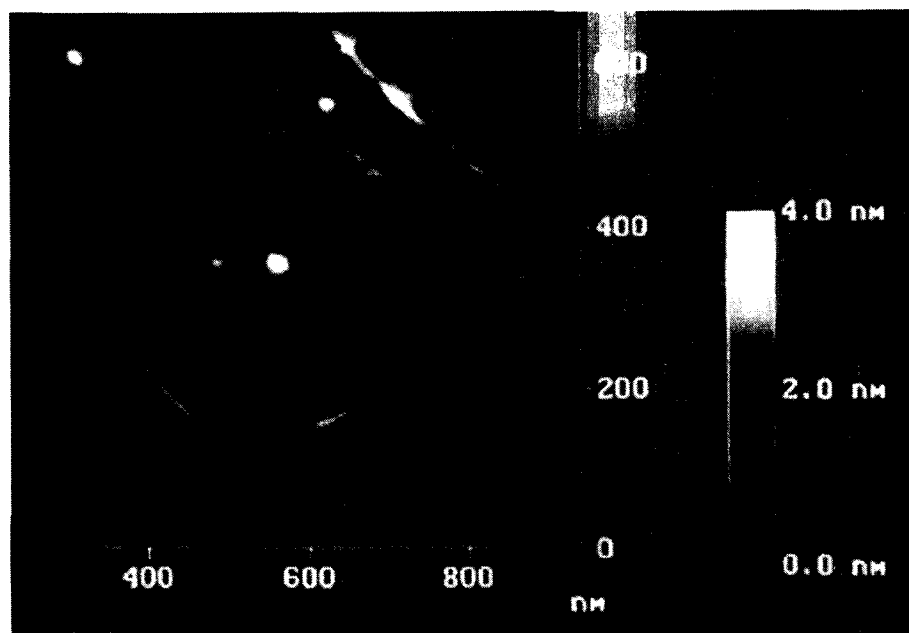


Рис. 3.36. Изображение «нанообруча» в атомно силовом микроскопе (3.52).

молнии». Они утверждали, что это возможно только в случае, когда соседние трубы имеют одинаковую геликоидальность.

Хорошо известно, что малые фуллереновые молекулы могут сливаться, образуя более крупные молекулы. Вытянутые фуллерены в фуллеритовых кристаллах, наблюдаемые Вангом и Бусеком, уже упоминались в Главе 1. Такие структуры вероятно возникли вследствие слияния соседних C₆₀ и C₇₀ молекул в кристалле. Выполненная в 1991 г. группой Райса Университета работа, свидетельствует о том, что металлофуллерены, содержащие два или четыре атома металла, могут образовываться вследствие слияния более мелких металлофуллеренов, содержащих только один атом (3.56). В последующей работе наблюдалось явное слияние полых фуллеренов (3.57). Позднее, японские ученые показали, что тепловая обработка кристаллического C₆₀ при очень высоких температурах (свыше 2400⁰) приводит к образованию фуллерено-подобных наночастиц с диаметром в диапазоне 5-15 нм (3.58).

3.7. Структура углеродных наночастиц

Как уже обсуждалось в предыдущей главе, углеродные нанотрубы, получаемые при дуговом испарении, неизменно сопровождаются графитовыми наночастицами. Они не подвергались столь тщательному анализу как нанотрубы, но наиболее вероятно предположить, что их структура родственна большим, достаточно несовершенным многослойным фуллеренам. Как и в случае нанотруб, до конца не ясно: является ли их структура концентрической, или же они имеют спиралевидную ракушечноподобную структуру. Лишь изредка высокоразрешенные изображения наночастиц приводят определенные свидетельства в пользу той или иной модели. Доказательством того, что наночастицы имеют относительно несовершенную структуру, служит тот факт, что они могут селективно быть извлечены из катодной сажи путем интеркаляции или оксидирования (см. Параграф 2.7). По-видимому, это свидетельствует о том, что большинство наночастиц не имеют замкнутой структуры. Так же, высоко разрешенные изображения наночастиц часто демонстрируют разрывы, которые имеют вид линейной дислокации (3.35). С другой стороны, изображения очень маленьких наночастиц иногда с очевидностью демонстрируют концентрическую матрешечную структуру. Пример, взятый из работы Андо и Ииджимы, показан на рис. 3.37 (3.59). Таким образом, по-видимому, углеродные частицы могут быть как замкнутыми, так и ракушечнообразными.

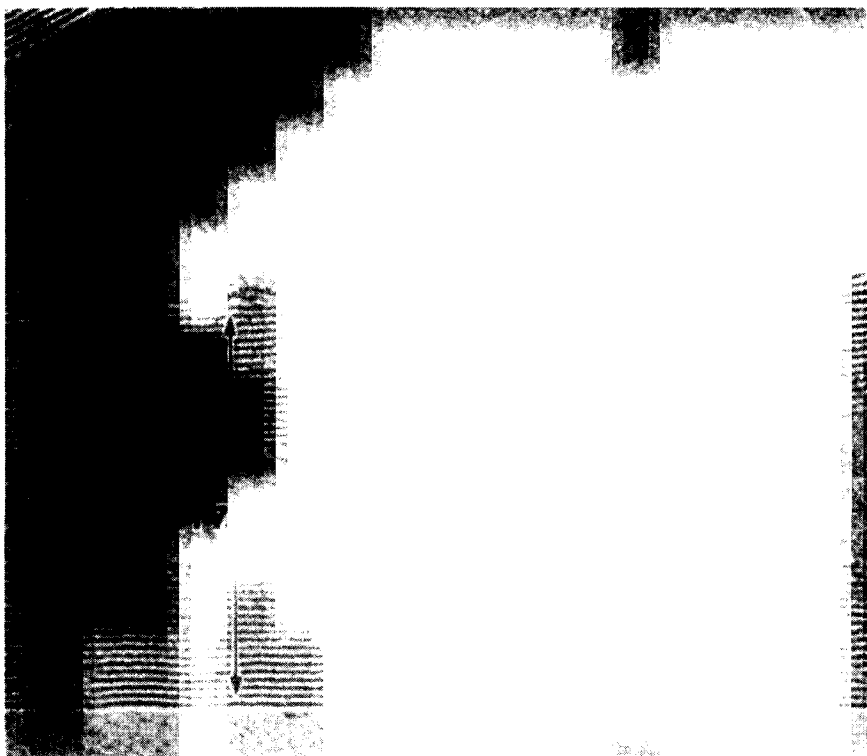


Рис. 3.37. Изображение малой углеродной частицы на поверхности нанотрубы (3.59). Частица имеет три concentрических слоя.

Наночастицы имеют широкий диапазон различных форм, хотя внешняя форма, по-видимому, зависит от размера внутренней полости. Так, наночастицы с большой сердцевиной имеют более многогранную форму, чем частицы с малой внутренней полостью. Многогранные частицы иногда имеют пентагональные или гексагональные профили, но более часто они обладают произвольной формой с более, чем шестью сторонами. На рис. 3.38 показан типичный пример. В противоположность ситуации с углеродными нанотрубками, если и есть теоретические работы, специально посвященные структуре углеродных наночастиц, то их очень мало. Форма огромных фуллеренов рассматривалась в работах Хумберто и Маурисио Терронисов (3.60). Некоторые из предложенных ими структур представлены на рис. 3.39. Как уже упоминалось выше, иногда встречаются наночастицы с точно-определенной формой, и, вероятно, что они имеют структуру, схожую с этими моделями.



Рис. 3.38. Изображение типичной многогранной наночастицы. Масштабный отрезок 5 нм.

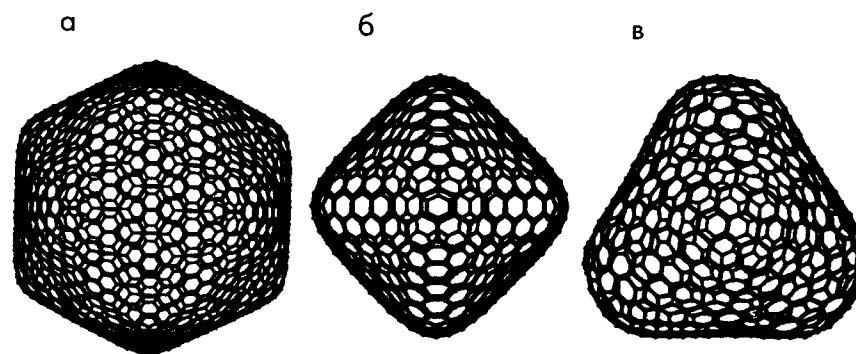


Рис. 3.39. Гигантские фуллереновые структуры различных симметрий (3.60). (а) C_{1500} (I_h симметрия), (б) C_{600} (D_{2h} симметрия), (в) C_{660} (тетрагональная симметрия).

3.8. Наноконусы

В ряде работ по изучению углеродных материалов, проведенных разнообразными методами, наблюдали конические графитовые структуры (например, 3.61, 3.62). Наиболее удивительные эксперименты в этой области были проведены Томасом Эббесеном с коллегами из Франции, США и Норвегии в 1997 г. (3.62). Эти исследователи приготовили углеродные образцы путем пиролиза углеводородов с использованием генератора угольной дуговой плазмы. Согласно их оценкам температура плазмы в процессе пиролиза составляла по меньшей мере 2000°C . Электронная микроскопия показала, что полученный таким способом твердый углерод содержал большое количество конических структур, также как и дисков, открытых нанотруб и разупорядоченного материала. Примеры показаны на рис. 3.40. По-видимому, углы конусов соответствовали пяти возможным углам конусов, содержащих от одного до пяти пентагоновых колец (см. Параграф 3.3.4). Эббесен с коллегами обсуждают эти результаты в рамках образования родственных фуллеренам структур из моноциклических углеродных прекурсоров.

3.9. Заключение

На заре исследований нанотуб замечательные изображения, опубликованные Ииджимой и другими учеными, создали впечатление об этих структурах, как в высшей степени совершенных. Однако последующие работы показали, что реальные нанотрубы значительно менее совершенны, чем это предполагалось первоначально. Например, часто форма поперечного сечения многослойных нанотруб бывает некруглой, а среди слоев многослойных нанотруб присутствуют спонтанные разрывы. Вообще говоря, встречаются и локтевые соединения, а при определенных условиях могут образовываться более сложные разветвленные структуры. Также могут присутствовать и другие дефекты. Например, Томас Эббесен предположил, что пентагон-гептагонные пары могут часто встречаться по всей длине многослойных нанотруб (3.63). Имеется подтверждение тому, что некоторые из этих дефектов могут исчезать при отжиге при высоких температурах.

Однослойные нанотрубы, по-видимому, имеют более совершенную структуру, чем их многослойные собратья. По этой причине они чаще предпочитались в экспериментах по электронным свойствам, о чем говорится в Главе 4.

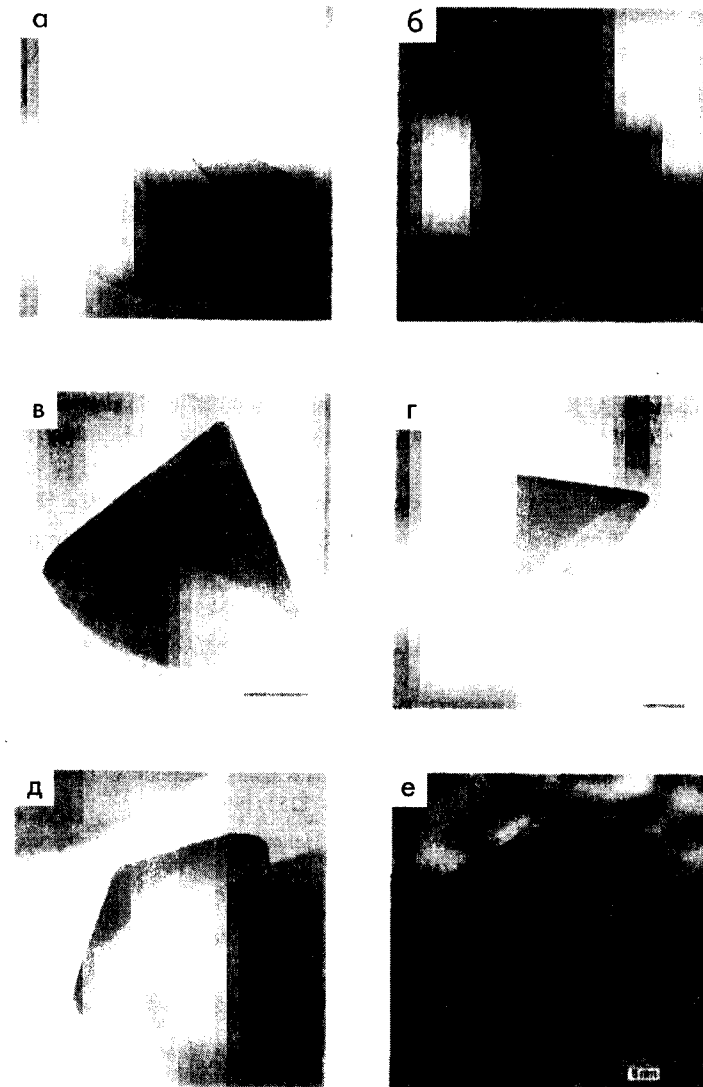


Рис. 3.40. Микроснимок ТЭМ углеродных наноконусов (3.62). Углы конусов α , равные: (a) 19.2° , (b) 38.9° , (c) 60° , (d) 84.6° , (e) 112.9° , (f) высокоразрешающее изображение конусного острия.

Однако структурные исследования однослойных нанотруб находятся еще на ранней стадии, и эти структуры оказались менее совершенными, чем это ранее предполагалось. Микроснимки их, подобные показанным на рис. 3.34, определенно служат доказательством того, что однослойные трубы могут содержать несовершенства.

Структуры углеродных частиц пока не исследованы детально, и здесь была бы полезна дальнейшая работа как с фундаментальной стороны, так и со стороны потенциальных приложений таких структур. Исследования других структур, таких как обручи и конусы, все еще находятся в зародыше. Вообще имеется значительный круг интересов для дальнейшего исследования структур углеродных нанотрубок и родственных материалов. Вполне возможно, что такие исследования могут привести к открытию еще более замечательных углеродных архитектур.

Литература

- (3.1) K. R. Leonard, A. K. Kleinschmidt, N. Agabian-Keshishian, L. Shapiro and J. V. Maizel. Structural studies on the capsid of *Caulobacter crescentus* bacteriophage ϕ CbK. *J. Mol. Biol.*, **71**, 201 (1972).
- (3.2) R. O. Erickson. Tubular packing of spheres in biological fine structure, *Science*, **181**, 705 (1973).
- (3.3) R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, Electronic structure of chiral graphene tubules. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2204 (1992).
- (3.4) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and R. Saito. Physics of carbon nanotubes. *Carbon*, **33**, 883 (1995).
- (3.5) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eklund, *Science of fullerenes and carbon nanotubes*, Academic Press, San Diego, 1996.
- (3.6) R. A. Jishi, M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, Symmetry properties of chiral carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, **47**, 16671 (1993).
- (3.7) R. A. Jishi, D. Inomata, K. Nakao, M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus. Electronic and lattice properties of carbon nanotubes. *J. Phys. Soc. Japan*, **63**, 2252 (1994).
- (3.8) C. T. White, D. H. Robertson and J. W. Mintmire. Helical and rotational symmetries of nanoscale graphitic tubules. *Phys. Rev. B*, **47**, 5485 (1993).
- (3.9) J. W. Mintmire and C. T. White, in *Carbon nanotubes: preparation and properties*, ed. T. W. Ebbesen, CRC Press, Boca Raton, 1997, p. 191.
- (3.10) X. F. Zhang, X. B. Zhang, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, M. Op de Beeck and J. Van Landuyt. Carbon nano-tubes; their formation process and observation by electron microscopy. *J. Cryst. Growth*, **130**, 368 (1993).
- (3.11) D. Reznik, C. H. Oik, D. A. Neumann and J. R. D. Copley. X-ray powder diffraction from carbon nanotubes and nanoparticles. *Phys. Rev. B*, **52**, 116 (1995).
- (3.12) J.-C. Charlier and J.-P. Michenaud. Energetics of multilayered carbon tubules. *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 1858 (1993).
- (3.13) M. Fujita, R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus. Formation of general fullerenes by their projection on a honeycomb lattice. *Phys. Rev. B*, **45**, 13834 (1992).
- (3.14) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eklund. Fullerenes. *J. Mater. Res.*, **8**, 2054 (1993).
- (3.15) L. A. Chernozatonskii. Carbon nanotube elbow connections and tori. *Phys. Lett. A*, **170**, 31 (1992).
- (3.16) B. I. Dunlap. Relating carbon tubules. *Phys. Rev. B*, **49**, 5643 (1994).
- (3.17) A. Fonseca, K. Hernadi, J. B. Nagy, P. Lambin and A. A. Lucas. Model structure of perfectly graphitizable coiled carbon nanotubes. *Carbon*, **33**, 1759 (1995).

- (3.18) P. Lambin, A. Fonseca, J. P. Vigneron, J. B. Nagy and A. A. Lucas, Structural and electronic properties of bent carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, **245**, 85 (1995).
- (3.19) P. Lambin, J. P. Vigneron, A. Fonseca, J. B. Nagy and A. A. Lucas, Atomic structure and electronic properties of bent carbon nanotubes. *Synth. Met.*, **77**, 249 (1996).
- (3.20) L. Chico, V. H. Crespi, L. X. Benedict, S. G. Louie and M. L. Cohen. Pure carbon nanoscale devices: nanotube heterojunctions. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 971 (1996).
- (3.21) J. Tersoff and R. S. Ruoff. Structural properties of a carbon nanotube crystal. *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 676 (1994).
- (3.22) R. S. Ruoff, J. Tersoff, D. C. Lorents, S. Subramoney and B. Chan. Radial deformation of carbon nanotubes by van der Waals forces. *Nature*, **364**, 514 (1993).
- (3.23) J.-C. Charlier, X. Gonze and J.-P. Michenaud, First-principles study of carbon nanotube solid-state packings. *Europhys. Lett.*, **29**, 43 (1995).
- (3.24) G. G. Tibbetts. Why are carbon filaments tubular? *J. Cryst. Growth*, **66**, 632 (1984).
- (3.25) D. H. Robertson, D. W. Brenner and J. W. Mintmire. Energetics of nanoscale graphitic tubules. *Phys. Rev. B*, **45**, 12592 (1992).
- (3.26) S. Sawada and N. Hamada. Energetics of carbon nanotubes. *Solid State Comm.*, **83**, 917 (1992).
- (3.27) A. A. Lucas, P. Lambin and R. E. Smalley. On the energetics of tubular fullerenes. *J. Phys. Chem. Solids*, **54**, 587 (1993).
- (3.28) S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, **354**, 56 (1991).
- (3.29) O. Zhou, R. M. Fleming, D. W. Murphy, C. H. Chen, R. C. Haddon, A. P. Ramirez and S. H. Glarum. Defects in carbon nanostructures. *Science*, **263**, 1744 (1994).
- (3.30) Y. Saito, T. Yoshikawa, S. Bandow, M. Tomita and T. Hayashi. Interlayer spacings in carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, **48**, 1907 (1993).
- (3.31) M. Bretz, B. G. Demczyk and L. Zhang. Structural imaging of a thick-walled carbon microtubule. *J. Cryst. Growth*, **141**, 304 (1994).
- (3.32) C.-H. Kiang, M. Endo, P. M. Ajayan, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus. Size effects in carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 1869 (1998).
- (3.33) S. C. Tsang, P. de Oliveira, J. J. Davis, M. L. H. Green and H. A. O. Hill. The structure of the carbon nanotube and its surface topography probed by transmission electron microscopy and atomic force microscopy. *Chem. Phys. Lett.*, **249**, 413 (1996).
- (3.34) S. Amelinckx, D. Bernaerts, X. B. Zhang, G. Van Tendeloo and J. Van Landuyt. A structure model and growth mechanism for multishell carbon nanotubes. *Science*, **267**, 1334 (1995).
- (3.35) P. J. F. Harris, M. L. H. Green and S. C. Tsang. High-resolution electron microscopy of tubule-containing graphitic carbon. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89**, 1189 (1993).
- (3.36) X. B. Zhang, X. F. Zhang, S. Amelinckx, G. Van Tendeloo and J. Van Landuyt. The reciprocal space of carbon tubes: a detailed interpretation of the electron diffraction effects. *Ultramicroscopy*, **54**, 237 (1994).
- (3.37) P. Lambin and A. A. Lucas. Quantitative theory of diffraction by carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, **56**, 3571 (1997).
- (3.38) T. W. Ebbesen. Carbon nanotubes. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **24**, 235 (1994).
- (3.39) M. Liu and J. M. Cowley. Structures of carbon nanotubes studied by HRTEM and nanodiffraction. *Ultramicroscopy*, **53**, 333 (1994).
- (3.40) S. Iijima. Growth of carbon nanotubes. *Mater. Sci. Eng. B*, **19**, 172 (1993).
- (3.41) S. Iijima, T. Ichihashi and Y. Ando. Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth. *Nature*, **356**, 776 (1992).

- (3.42) S. Iijima, P. M. Ajayan and T. Ichihashi. Growth model for carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 3100 (1992).
- (3.43) D. Zhou and S. Seraphin. Complex branching phenomena in the growth of carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, **238**, 286 (1995).
- (3.44) S. Iijima, TEM characterisation of graphitic structures. *Proc. 13th Int. Congr. Electron Microscopy*, Paris, 1994, p. 295.
- (3.45) S. Iijima and T. Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, **363**, 603 (1993).
- (3.46) J. M. Cowley, P. Nikolaev, A. Thess and R. E. Smalley. Electron nano-diffraction study of carbon single-walled nanotube ropes. *Mater. Sci. Eng. B*, **265**, 379 (1997).
- (3.47) A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer and R. E. Smalley. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science*, **273**, 483 (1996).
- (3.48) L.-C. Qin, S. Iijima, H. Kataura, Y. Maniwa, S. Suzuki and Y. Achiba, Helicity and packing of single-walled carbon nanotubes studied by electron nanodiffraction, *Chem. Phys. Lett.*, **268**, 101 (1997).
- (3.49) C. R. Clemmer and T. P. Beebe. Graphite — a mimic for DNA and other biomolecules in scanning tunnelling microscopy studies. *Science*, **251**, 640 (1991).
- (3.50) J. W. G. Wildoer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, and C. Dekker. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature*, **391**, 59 (1998).
- (3.51) T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim and C. M. Lieber. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature*, **391**, 62 (1998).
- (3.52) J. Liu, H. Dai, J. H. Hafner, J. T. Colbert, R. E. Smalley, S. J. Tans and C. Dekker. Fullerene "crop circles". *Nature*, **385**, 780 (1997).
- (3.53) R. C. Haddon. Electronic properties of carbon toroids. *Nature*, **388**, 31 (1997).
- (3.54) M. F. Lin and D. S. Chuu. Electronic states of toroidal carbon nanotubes. *J. Phys. Soc. Japan*, **67**, 259 (1998).
- (3.55) P. Nikolaev, A. Thess, A. G. Rinzler, D. T. Colbert and R. E. Smalley. Diameter doubling of single-wall nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, **266**, 422 (1997).
- (3.56) Y. Chai, T. Guo, C. M. Jin, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, J. Fure, L. H. Wang, J. M. Alford and R. E. Smalley. Fullerenes with metals inside. *J. Phys. Chem.*, **95**, 7564 (1991).
- (3.57) C. Yeretzyan, K. Hansen, F. Diederich and R. L. Whetten. Coalescence reactions of fullerenes. *Nature*, **359**, 44 (1992).
- (3.58) I. Mochida, M. Egashira, Korai and K. Yokogawa. Structural changes of fullerene by heat treatment up to graphitization temperature. *Carbon*, **35**, 1707 (1997).
- (3.59) Y. Ando and S. Iijima. Preparation of carbon nanotubes by arc-discharge evaporation. *Jap. J. Appl. Phys.*, **32**, L107 (1993).
- (3.60) H. Terrones and M. Terrones. The transformation of polyhedral particles into graphitic onions. *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, 1789 (1997).
- (3.61) M. Ge and K. Saltier. Observation of fullerene cones. *Chem. Phys. Lett.*, **220**, 192 (1994).
- (3.62) A. Krishnan, E. Dujardin, M. M. J. Treacy, J. Higdahl, S. Lynum and T. W. Ebbesen. Graphitic cones and the nucleation of curved carbon surfaces. *Nature*, **388**, 451 (1997).
- (3.63) M. Kosaka, T. W. Ebbesen, H. Hiura and K. Tanigaki. Annealing effect on carbon nanotubes. An ESR study. *Chem. Phys. Lett.*, **233**, 47 (1995).

ГЛАВА 4

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОНАТРУБ

Когда мы входим в мир очень, очень малого — говорим, например, о схемах их семи атомов — появляется много новых вещей, которые, случается, представляют нам совсем новые возможности для конструирования. Атомы на малом масштабе ведут себя подобно как «ничего» на большом масштабе — для них существуют только законы квантовой механики.

Ричард Фейнман, Есть много комнат внизу

Углеродные нанотрубы, зачастую имеющие диаметры меньше 10 нм, попадают в диапазон размеров, где становятся важны квантовые эффекты, и это в комбинации с их необычной симметрией привело теоретиков к предсказанию некоторых замечательных электронных, магнитных и решеточных свойств. Как отмечалось в Главе 1, несколько групп ученых по всему миру показали теоретически в конце 1991 г., что нанотрубы могут быть металлами или полупроводниками в зависимости от их точной структуры и диаметра. Это воскресило интригующие возможности, подобные идее создания «изолированных» нанопроводов, в которых проводящая труба должна быть изолированной внутри полупроводниковой. Другие исследователи отмечали, что нанотрубы могут выказать экзотическое квантовомеханическое поведение, такое, как эффект Ааронова - Бомы в присутствии магнитного поля. Первоначально проверка теоретических предсказаний оказалась проблематичной. Измерения на объемном материале были трудны для интерпретации, так как объемные материалы неизбежно содержали широкое разнообразие трубных структур и их размеров, а также и другого материала, такого, как наночастицы. Развитие методов очистки нанотрубных образцов привело к некоторому прогрессу, но результаты исследований все же оставались трудными для интерпретации. Однако недавно ученые добились успеха в проведении электронных измерений на индивидуальными нанотрубками и в конструировании электронных приборов, основанных на нанотрубках. До сих пор эти замечательные эксперименты являются высочайшими достижениями в нанотрубных исследованиях.

Цель данной главы – дать обзор теоретических и экспериментальных работ по физическим свойствам углеродных нанотруб и, главным образом, по их электронным, магнитным и колебательным свойствам, как наиболее широко изученным. Но вначале дается краткое описание электронной структуры и транспортных свойств графита и углеродных волокон.

4.1. Электронные свойства графита и углеродных волокон

4.1.1. Зонная структура графита

Как и следует ожидать из вида структуры графита, его электронные свойства оказываются сильно анизотропными. Проводимость электронов в плоскости высока из-за перекрытия π орбиталей соседних атомов, и при комнатной температуре сопротивление в плоскости высоко ориентированного кристалла графита оказывается равным 0.4 мкОм м. Однако подвижность перпендикулярно плоскостям существенно ниже. Первые детальные вычисления зонной структуры графита (4.1) были выполнены в 1947 г. П. Р. Валласе для проводимости, главным образом, в плоскостях при игнорировании каких-либо взаимодействий между ними. Было получено следующее выражение для энергии в зависимости от точки, определяемой волновыми векторами k_x, k_y :

$$E_{2D}(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right\}^{1/2} \quad (4.1)$$

где γ_0 – интеграл перекрытия между ближайшими соседями, $a = 0.246$ нм – постоянная решетки в плоскости.

Элементарная ячейка 2D графита состоит из двух атомов, так что мы имеем четыре валентных зоны, три σ и одну π . Приведенное выше выражение дает связывающие и антисвязывающие π зоны, которые касаются в углах гексагональной зоны Бриллюэна, поэтому при нуле Кельвина связывающая π зона должна быть полностью заполнена, а антисвязывающая π зона полностью пуста. Рисунок 4.1(а) показывает $E(k)$ кривые для 2D графита вдоль направления К-Г-М в зоне Бриллюэна; схема зоны Бриллюэна 2D графита приведена на рис. 4.1(б). Плотность состояний вблизи уровня Ферми для 2D графита показана на рис. 4.2(а).

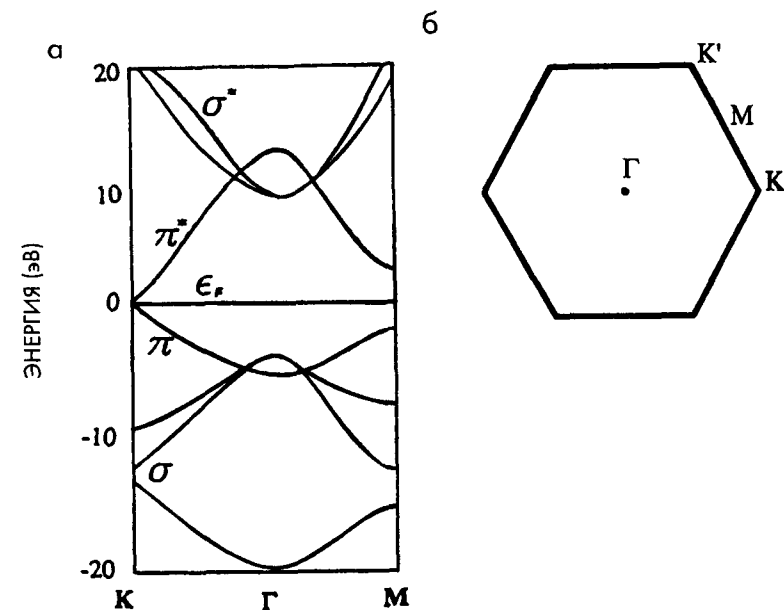


Рис. 4.1. (а) Дисперсионная кривая для 2D графита вдоль направлений К-Г и Г-М в зоне Бриллюэна. Схема зоны Бриллюэна 2D графита.

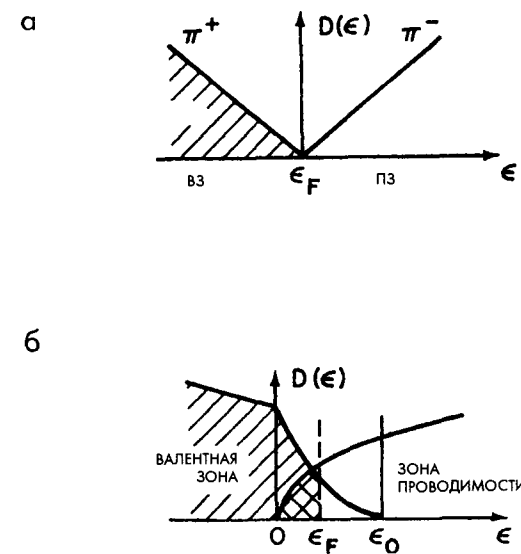


Рис. 4.2. Плотность состояний вблизи уровня Ферми для (а) 2D графита, (б) 3D (Бернал) графита (4.2).

Зонная структура графита была вычислена Слончзевки-Вейсом-МакКлоре в 1950-х (4.3-4.5). Модель показывает, что зоны перекрываются на ~ 40 мэВ, определяя графит полуметаллом со свободными электронами и дырками при всех температурах. На рис. 4.2(б) показана плотность состояний вблизи уровня Ферми для 3D графита. Здесь нет необходимости детально обсуждать зонную структуру графита, так как отличные обзоры были сделаны рядом авторов (4.2, 4.5-4.8).

Модель Слончзевки - Вейс - МакКлоре (СВМкК) позволяет вычислить транспортные свойства графита. Однако такие вычисления сложны и полного согласия с экспериментом не всегда получается (4.2). Они показывают, что графит имеет плотность носителей порядка 10^{18} см $^{-3}$, т.е. около одного носителя на 10^4 атомов. Таким образом, проводимость должна быть низкой по сравнению, скажем, с медью, имеющей один свободный носитель на атом. Такая низкая плотность носителей частично перекрывается относительно высокими подвижностями в базовой плоскости, и это отражается на температурной зависимости сопротивления.

4.1.2. Транспортные свойства графита, неупорядоченных углеродов и углеродных волокон

Электрические свойства графитов и графитизированного углерода могут сильно изменяться в зависимости от степени кристаллического упорядочения. Экспериментальные измерения вариации сопротивления в базовой плоскости с температурой показаны на рис. 4.3. В случае высококачественного монокристалла графита сопротивление быстро падает с падением температуры особенно ниже примерно 100 К (кривая 1). Такое падение происходит главным образом из-за уменьшения фононного рассеяния на низких температурах. С другой стороны, более разупорядоченные углероды могут проявлять подъем сопротивления, когда температура падает. Это является следствием уменьшения плотности носителей при низких температурах, которая доминирует в определяющем сопротивлении таких углеродов.

Необходимо отметить, что свойства электронного транспорта графита могут радикально трансформироваться интеркалированием (4.9). При интеркалировании кислотами, такой, как AsF_5 , при комнатной температуре наблюдается проводимость выше, чем в меди, а допирование калием приводит к сверхпроводящему интеркалянту C_8K .

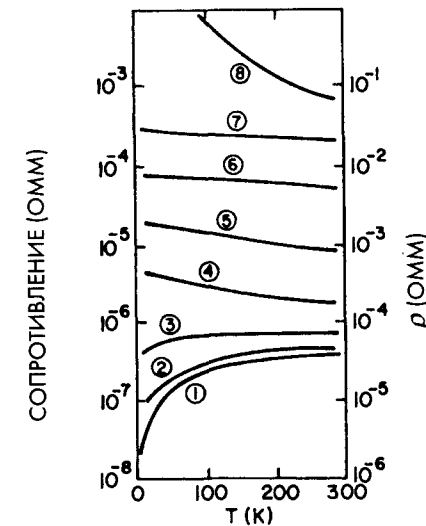


Рис. 4.3. Температурная зависимость сопротивления для различных форм углерода. (1) Монокристалл графита, (2) высоко ориентированный пирографит, (3) графитовый вискер, (4) пиролитический углерод, (5) нефтяной коксовый уголь, (6) углерод ламповой сажи, (7) стеклообразный углерод, (8) напыленная углеродная пленка (4.2).

Что касается углеродных волокон, то экспериментальные исследования показывают, что они также весьма различны по своим электронным свойствам (4.10). Так, высокосовершенные волокна имеют кривые сопротивления, приближающиеся к кривой монокристаллического графита, тогда как менее совершенные проявляют поведение, подобное для разупорядоченных углеродов.

4.1.3. Магнетосопротивление графита и углеродных волокон

Электронное поведение графитовых материалов в присутствии магнитного поля может дать ценную информацию о подвижности носителей и о кристаллическом упорядочении, и оно широко изучалось. Влияние магнитного поля на кристаллические проводники увеличивает сопротивление, поэтому говорят, что их магнетосопротивление положительно. Графитизированные углероды в этом отношении необычны — они могут проявлять положительное или отрицательное магнетосопротивление. Для высококачественного монокристаллического графита, такого, как НОРГ (высокоориентированный пирографит), неизменно наблюдается положительное

магнитосопротивление. С другой стороны, турбостратные углероды имеют тенденцию проявлять отрицательное магнитосопротивление, показывая, что степень 3D межслоевого упорядочения является наиболее важным фактором, определяющим поведение магнитосопротивления. Разупорядоченные углероды также показывают отрицательное магнитосопротивление. Углеродные волокна могут обнаруживать как положительное, так и отрицательное магнитосопротивление в зависимости от степени графитизации. Например, волокна, получаемые из бензола при росте в паровой фазе с нагревом до 2200°C и выше, проявляют положительное магнитосопротивление при температурах жидкого азота, тогда как отожженные при более низких температурах они показывают отрицательное магнитосопротивление (4.11). Детальный обзор по магнитосопротивлению в графитизированных материалах дан Делхаесом (4.12).

4.2. Электронные свойства нанотруб: теория

4.2.1. Зонная структура однослойных нанотруб

При определении зонной структуры графита предполагается, что графеновые плоскости бесконечны в двух направлениях, и вводятся искусственные граничные условия на макроскопическом масштабе для производства этого вычисления. Для нанотруб мы имеем структуру, макроскопически вытянутую вдоль волоконной оси, но с окружностью атомных размеров. Поэтому число разрешенных электронных состояний по окружности будет весьма ограниченным, тогда как в направлении оси оно будет велико. Можно думать, что такие разрешенные состояния расположатся на параллельных линиях в 2D графеновой зоне Бриллюэна. Поэтому нанотрубная БЗ конструируется «сжатием» этих линий в одну. Обсудим это более подробно, следуя работе Милдред Дрессельгауз с соавторами из МТТ и Нориаки Хамада с коллегами из лаборатории Ииджимы в Цукубе (4.13-4.16) (хотя, как отмечалось в Главе 1, общепризнано, что на самом деле первые вычисления электронной структуры углеродных нанотруб были выполнены группой из морской исследовательской лаборатории в Вашингтоне (4.17)).

Вначале рассмотрим кресельные трубы. Используя хорошо известное периодичное граничное условие (4.18), разрешенные значения волнового вектора по круговому направлению могут быть записаны как

$$k_x^v = \frac{v}{N_x} \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \quad (4.2)$$

для $v = 1, \dots, N_x$.

Число v равно 1, ..., 5 во взятом примере «архитипичной» (5,5) кресельной трубы. Таким образом, в этом случае имеются пять мод в x направлении, так что одномерные энергетические дисперсионные кривые лежат на линиях по обеим сторонам от центра зоны Бриллюэна и на линии, проходящей через этот центр, как показано на рис. 4.4.

Как отмечалось выше, для графита валентная зона и зона проводимости вырождены в точке К. Поэтому нанотрубы с набором волновых векторов, включающих К точку, должны быть металлическими. Для кресельных труб, как видно из рис. 4.4, ориентация зоны Бриллюэна такова, что всегда будет существовать один набор разрешенных векторов, проходящих через К точку. Из этого следует вывод, что все кресельные трубы являются металлическими. Это остается справедливым даже в случае небольшого отклонения волнового вектора Ферми от идеальной К точки, в результате влияния кривизны трубы.

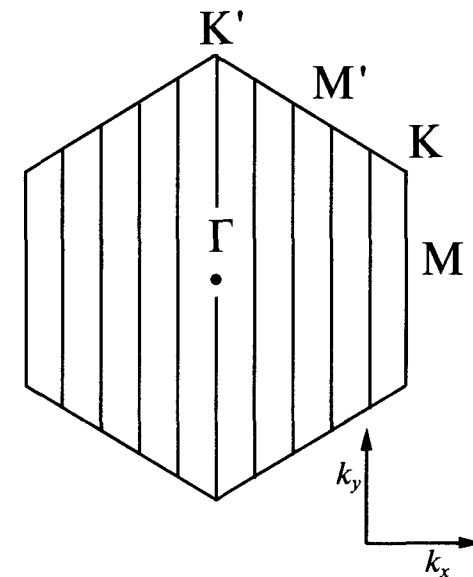


Рис. 4.4. Иллюстрация разрешенных k величин в зоне Бриллюэна для (5,5) кресельной нанотрубы.

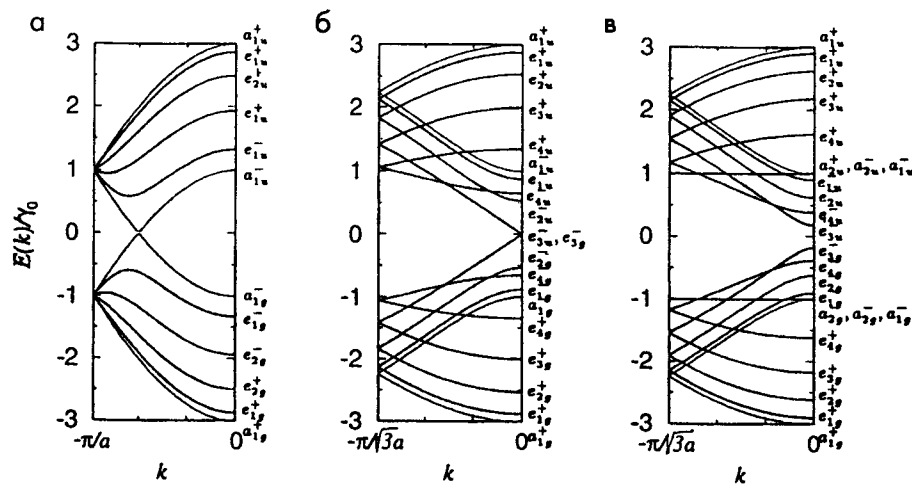


Рис. 4.5. Дисперсионные соотношения для (а) кресельной (5,5) трубы и для зигзажных (б) (9,0), (в) (10,0) нанотруб (4.15).

Энергетическое дисперсионное соотношение для (5,5) кресельной трубы показано на рис 4.5(а). Оно получается при подстановке разрешенных значений k^y_x в уравнение (4.1). Каждая ветвь может быть соотнесена с неприводимым представлением точечной группы D_{5d} . Она обозначена на рисунке соответствующим образом. Причем A ветви не вырождены, а E ветви двукратно вырождены, так что в этом случае общее число валентных ветвей равно 10; знаки «+» и «-» обозначают несвернутые и свернутые ветви соответственно. Можно видеть, что валентная ветвь и ветвь зоны проводимости касаются в месте, составляющем две трети расстояния от $k = 0$ до границы зоны $k = \pi/a$. Вычисления показывают, что все кресельные трубы имеют подобную зонную структуру.

Для зигзажных труб разрешенные значения волнового вектора будут

$$k^y_y = \frac{v}{N_y} \frac{2\pi}{a} \tag{4.3}$$

для $n = 1, \dots, N_y$.

Так, для (9,0) трубы имеются девять линий разрешенных волновых векторов, что показано на рис. 4.6. Энергетическое дисперсионное соотношение для этого случая приводится на рис. 4.5(б), где ветви соотнесены с неприводимым представлением точечной группы D_{9d} . Здесь имеются две

невырожденные ветви A и восемь двукратно вырожденных ветви E общим числом 18. Валентная ветвь и ветвь зоны проводимости касаются точка в $k = 0$, так что в этом случае труба является металлом. Причину этого можно понять из рис. 4.6, где, как можно увидеть, одна из линий разрешенных волновых векторов проходит через точку K . Это происходит не для всех $(n,0)$ зигзажных труб, а только когда n кратно трем. Так, для (10,0) трубы существует энергетическая щель между валентной ветвью и ветвью проводимости при $k = 0$, как показано на рис. 4.5(в), и такая труба должна быть полупроводником. Электронные плотности состояний для (9,0) и (10,0) зигзажных труб, вычисленные группой Дрессельхауз (4.19), показаны на рис. 4.7. Можно видеть, что на уровне Ферми для металлической (9,0) трубы имеется конечная плотность состояний, а для полупроводящей (10,0) трубы – нулевая.

Хиральные нанотрубы могут быть также либо металлическими, либо полупроводящими в зависимости от хирального угла и диаметра трубы. Дрессельхауз и ее коллеги показали (4.14, 4.15, 4.19), что металлическая проводимость возникает, когда

$$n - m = 3q,$$

где n и m есть целые числа, которые определяют структуру трубы, а q – просто целое число. Таким образом, треть хиральных труб является металлическими, а две трети – полупроводящими.

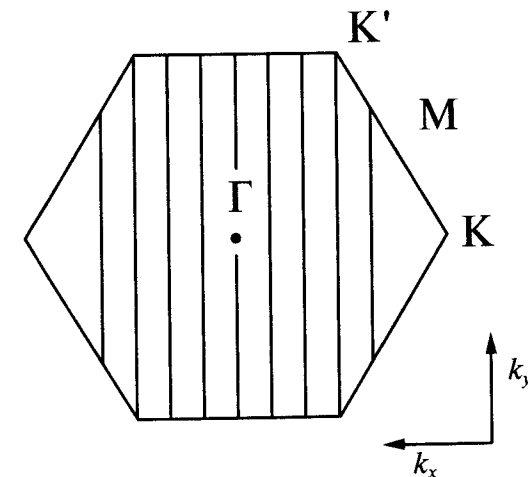


Рис. 4.6. Иллюстрация разрешенных k величин в зоне Бриллюэна для (9,0) зигзажной нанотрубы.

Суммируя вышеприведенное обсуждение, можем сказать, что, как ожидается, все кресельные однослойные углеродные нанотрубы являются металлическими, тогда как одна треть зигзажных и хиральных труб должна быть также металлической, а остальные — полупроводящими.

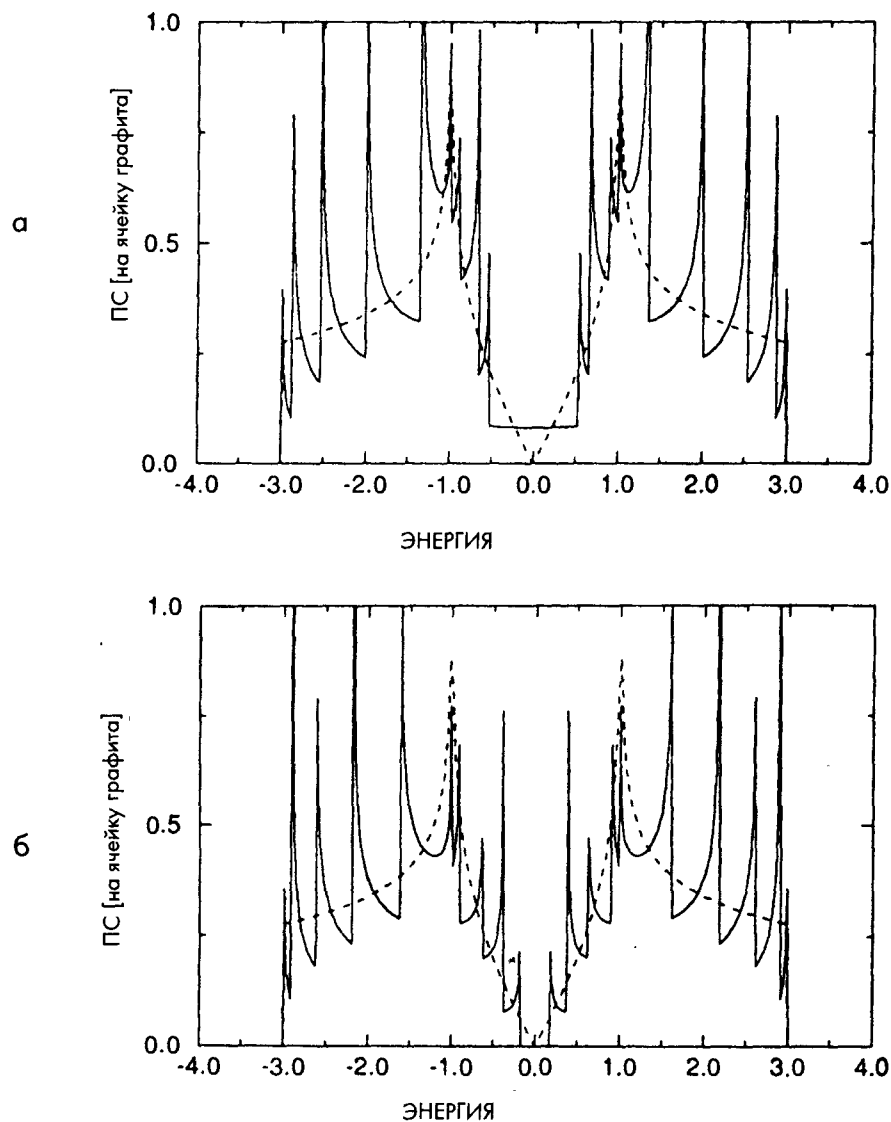


Рис. 4.7. Электронная 1D плотность состояний на элементарную ячейку для двух зигзажных труб (4.19). (а) Металлическая (9,0) труба, (б) полупроводящая (10,0) труба. Пунктирная линия показывает плотность состояний для 2D графенового листа.

Наконец, когда речь заходит об электронных свойствах одномерных проводников, важно рассмотреть возможность пайерлсовского перехода. Этот эффект, предсказанный много лет тому назад Рудольфом Пайерлсом (4.20), связан с искажением решетки при низких температурах, которое приводит к расщеплению самой верхней ветви одномерного металла, трансформируя его таким образом в полупроводник. Пайерлсовские нестабильности наблюдаются в одномерных молекулярных проводниках и являются серьезной проблемой при поиске сверхпроводимости в таких системах. В углеродных нанотрубках возможность пайерлсовского перехода рассматривалась рядом авторов (например, 4.17, 4.21), и общий вывод таков, что металлические трубы должны быть довольно стабильны по отношению к подобным искажениям. Похоже, они не проявляются в настоящих экспериментальных исследованиях по однослойным трубам (см. Параграф 4.3.2).

4.2.2. Зонная структура многослойных нанотруб

Пока рассматривались только однослойные трубы. Электронные свойства многослойных труб также были рассмотрены теоретически. Риичиро Саито и его коллеги вычисляли зонную структуру двустенных нанотруб, используя метод жесткой связи (4.22). Они показали, что межслоевая связь слабо влияет на электронные свойства отдельных труб. Таким образом, две коаксиальные зигзажные нанотрубы, которые как однослойные являются металлическими, образуют металлическую двустенную трубу. Полупроводящие трубы ведут себя подобным образом. Они также показали, что коаксиальные трубы металл-полупроводник и полупроводник-металл сохраняют свои соответствующие характеристики при введении межслоевых взаимодействий. Поэтому идея использования двуслойных нанотруб как изолированных нанопроводов, по крайней мере теоретически, представляется верной.

Последующее исследование ученых из Католического Университета Лувена в Бельгии (4.23, 4.24) навело на мысль, что ситуация может быть совсем не такой простой. Эти исследователи рассмотрели случай (5,5) трубы внутри (10,10), обе из которых как индивидуальные трубы должны быть металлическими. В отличие от Саито и др., они обнаружили эффект изменения относительного расположения одной трубы по отношению к другой и нашли, что при определенных конфигурациях межслоевые

взаимодействия могут стать причиной превращения обеих труб в полупроводящие. С другой стороны, когда они рассмотрели (10,10) трубу внутри (15,15), обе трубы остались металлическими. Требуется дальнейшее исследование по определению электронных свойств многослойных зигзажных и хиральных нанотруб.

4.2.3. Электронный транспорт в нанотрубках

Как мы видели выше, число разрешенных электронных состояний для углеродных нанотруб довольно ограничено по сравнению с подобными состояниями объемного графита. Это иллюстрируется на рис. 4.7, где показаны разрешенные состояния для двух зигзажных труб. Следствием этого является то, что транспортное поведение нанотруб будет таким же, как для квантовой проволоки, — здесь проводимость осуществляется через хорошо разделенные дискретные электронные состояния. Экспериментальное исследование по однослойным трубам, обсуждаемое в Параграфе 4.3.2, приводится для того, чтобы показать, что эти трубы действительно обнаруживают такое поведение. Другой аспект поведения квантовой проволоки — это то, что транспорт вдоль труб по своей природе может быть баллистическим. Баллистический транспорт происходит тогда, когда электроны движутся вдоль проводника без какого-либо рассеяния на примесях и фононах; фактически электроны не испытывают никакого сопротивления, и в проводнике никакая энергия не диссипируется. В настоящее время проявляется большой интерес к эксплуатации этого явления при конструировании ультрабыстрых приборов (4.25). Однако производство структур с желаемыми свойствами оказалось трудным. Баллистическая проводимость в нанотрубках обсуждалась теоретически в работах (4.26, 4.27), а недавнее экспериментальное исследование дает доказательство тому, что это явление происходит и в многослойных трубках (см. Параграф 4.3.1).

4.2.4. Нанотрубные соединения

Как было упомянуто в Главе 3 (Параграфы 3.3.6 и 3.5.8) «локтевые» соединения между трубками различных структур довольно часто наблюдаются в образцах, приготовленных дуговым распылением. Электронные свойства таких соединений рассматривались теоретически (например, 4.28, 4.29).

Было указано на то, что соединение между металлической трубкой и полупроводящей должно представлять собою наномасштабный гетеропереход. Так, высокоэнергетичные электроны могут сбегать «под гору» из полупроводящей области перехода в металлическую, но не могут пройти в обратном направлении. Конечно такие переходы служат основой многих типов электронных приборов. Кажется недавняя работа Коллинза и др. (4.30) дает доказательство именно такого типа поведения в однослойных трубках, что обсуждается ниже в Параграфе 4.3.2. Однако в настоящее время пока отсутствует всеобъемлемый контроль, необходимый при производстве подобных переходов.

4.2.5. Электронные свойства нанотруб в магнитном поле

В Параграфе 4.1.3 кратко обсуждалось влияние магнитного поля на электронные свойства графита и углеродных волокон. В этом разделе будут суммированы исследования электронных свойств нанотруб в магнитном поле, рассмотренные несколькими авторами.

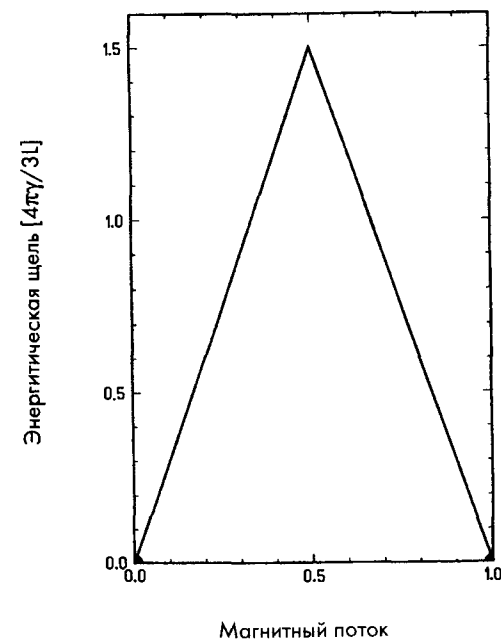


Рис. 4.8. Изменение энергетической щели от магнитного потока для первоначально металлической нанотрубки (4.31).

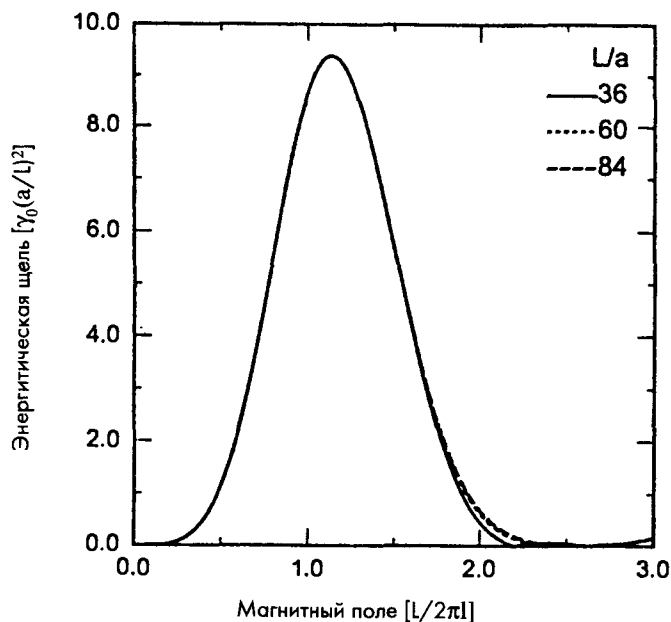


Рис. 4.9. Зонная щель как функция магнитного поля для трех зигзажных нанотруб с различными диаметрами (4.32).

Вначале рассмотрим случай магнитного поля, приложенного параллельно оси трубы. Вычисления Хироши Аджики и Тзунейя Андо из Токийского Университета, использующие *к.р* пертурбационной теорию (4.31, 4.32), показывают, что в этом случае зонная щель должна осциллировать с ростом магнитного поля, так, что металлическая труба должна становиться сначала полупроводящей, а затем снова металлической, с периодической зависимостью от величины магнитного поля. Это поведение является следствием эффекта Ааронова-Бома, который является другой характеристикой квантовых проволок. В случае нанотруб эффект Ааронова - Бома означает то, что магнитное поле изменяет граничные условия, которые определяют нарезание графеновых энергетических ветвей. На рис. 4.8 (4.31) показано изменение энергетической щели от магнитного потока для первоначально металлической нанотрубы. Здесь магнитный поток выражен в единицах кванта потока ϕ_0 , определяемого как $\phi_0 = hc/e$, где h – константа Планка, c – скорость света, а e – заряд электрона. Величина магнитного поля, необходимого для создания кванта потока, уменьшается быстро с ростом нанотрубного диаметра. Таким образом, для трубы с диаметром 0.7 нм требуемое магнитное поле равно 10 700 Т, а для 30 нм трубы оно должно быть уже 5.85 Т. Поскольку поля выше

30 Т нельзя легко получить, осцилляции Ааронова - Бома, предсказанные Аджики и Андо, могут быть, вероятно, наблюдаемы практически только для труб относительно большого диаметра.

Предсказываются также осцилляции электронной энергетической щели с ростом магнитного поля при его ориентации перпендикулярно оси трубы. Этот случай был также рассмотрен Аджики и Андо, использующих *к.р* метод (4.31) и приближение жесткой связи (4.32).

На рис. 4.9 показана зависимость зонной щели как функции магнитного поля для трех зигзажных нанотруб с различными окружностями. Здесь энергетическая щель выражается в единицах $\gamma_0(a/L)^2$, где γ_0 – интеграл перекрытия ближайших соседей, а магнитное поле выражается в единицах $L/2\pi l$, где $l = \sqrt{ch/eH}$ и H есть амплитуда магнитного поля. Выбранные зигзажные трубы должны быть все металлическими в отсутствие магнитного поля. Можно видеть, что изменение зонной щели от магнитного поля одинаково для каждого случая. Поле, требуемое для получения максимальной зонной щели для (60,0) трубы (с диаметром 4.7 нм), должно быть 220 Т. Сайто и его коллеги также рассмотрели электронные свойства нанотруб в магнитном поле, перпендикулярном оси трубы, и получили подобные результаты (4.33).

4.3. Электронные свойства нанотруб: экспериментальные измерения

4.3.1. Измерения сопротивления многослойных нанотруб

Ранняя попытка измерить сопротивление содержащих нанотрубы образцов была сделана Эбессеном и Аджайяном сразу же после их успеха в продвижении метода объемного синтеза в 1992 г. (4.34). Они нашли, что необработанная катодная сажа имела сопротивление примерно 100 мкОм. Эта величина относительно велика по сравнению с сопротивлением обычных углеродов, показанным на рис. 4.3, вероятно, как результат контактного сопротивления между трубами при прохождении тока. Такой неочищенный материал содержит наночастицы и неупорядоченный материал, которые тоже должны увеличивать его сопротивление. Можно было ожидать, что некоторые из отдельных труб имеют сопротивление ниже, чем эта объемная величина. Ряд последующих исследований был проделан на микроскопических пучках из нанотруб и на очищенных образцах, но они во многом перекрылись измерениями с отдельными трубами и поэтому не будут здесь обсуждаться.

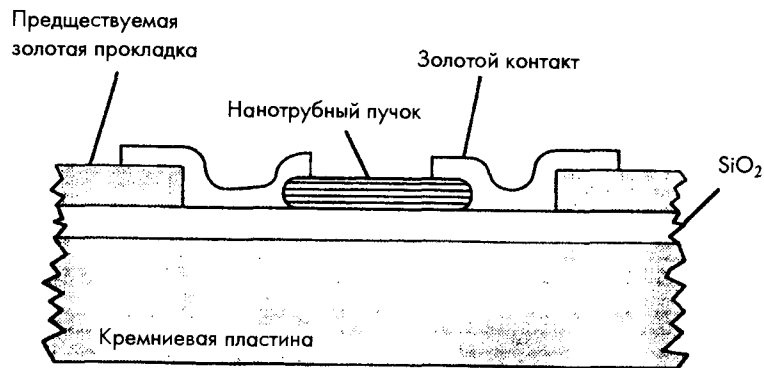


Рис. 4.10. Схема приготовления электрических соединений нанотруб, используемая Лангером и др. (4.35). Хотя здесь показан пучок нанотруб, то же устройство было использовано для приготовления соединений отдельных нанотруб.

Исследователи из Католического Университета Лувена в Бельгии были среди первых, кто представил электрические измерения на индивидуальных многослойных нанотрубках (4.35). Их методика включала диспергирование нанотрубных «пучков» на оксидированной кремниевой пластине, на которую был осажден ряд золотых подушечек, а затем напыление последующей золотой пленки на всю пластину. Потом был использован СТМ для идентификации пучков, попавших между обеими подушечками, и фотолитографическая методика для получения соединений между этими пучками и подушечками. Такое устройство показано на рис. 4.10. В частности, было сообщено о нанотрубке с диаметром ~ 20 нм и расстоянием ~ 800 нм между контактами. Электрическое сопротивление исследовалось как функция температуры (вплоть до $T = 30$ мК) и магнитного поля. Был обнаружен подъем сопротивления при падении температуры приблизительно как $-\ln T$ для температур выше 1 К. Ниже этой температуры сопротивление достигало насыщения около 0.01 К. Влияние магнитного поля, приложенного перпендикулярно оси трубы, проявилось в падении сопротивления на всех температурах, так что эта труба показала отрицательное магнетосопротивление. Авторы интерпретировали такое логарифмическое поведение сопротивления от температуры в терминах слабой локализации, т.е. захвата электронов в районе местоположений отдельных атомов. Для неупорядоченных углеродов этот тип поведения не является необычным. При низких температурах Лангер и его коллеги обнаружили флуктуации

сопротивления как функции магнитного поля, что показано на рис. 4.11. Они приписали такое поведение эффекту Ааронова-Бома, как предсказывалось Аджики и Андо (4.31, 4.32).

Чуть позднее Чарльз Либер с коллегами из Гарвардского Университета также описали измерения сопротивления отдельных нанотруб (4.36). Они использовали несколько иную, чем бельгийская группа, методику включающую начальное осаждение нанотруб на оксидированную кремниевую пластину и покрытие слоем золота, в котором затем была проделана выкройка из щелей. Это способствовало выявлению многих одиночных нанотруб в открытом районе, как показано на рис. 4.12. Отдельные нанотрубы можно было обнаружить с помощью атомно-силовой микроскопии, а измерения проводимости на трубах провести, используя острие консольного устройства (кантиливера). Преимущество этого метода по сравнению с используемым Лангером с коллегами заключается в том, что измерения сопротивления могут быть проделаны в нескольких точках данной трубы, исключая, таким образом, контактное сопротивление. Гарвардская группа использовала нанотрубы, приготовленные каталитически, а не дугowym испарением, так как эта методика дает, скорее, одиночные нанотрубы, а не кластеры. Однако недостатком служит то, что каталитически образованные трубы обычно менее совершенны, чем приготовленные дугowym испарением.

Измерения были сделаны на шести трубах: двух прямых и четырех изогнутых. Прямые трубы имели диаметры 8.5 и 13.9 нм и обнаруживали сопротивление 0.41 МОм м/мкм и 0.06 МОм м/мкм соответственно. Чтобы сравнить электрические свойства этих двух труб независимо от их размера, Либер с коллегами вычислили их удельные сопротивления, используя оценки площадей их поперечных сечений. Они нашли, что труба 8.5 нм имела сопротивление 19.5 мкОм м, а труба 13.9 нм — 7.8 мкОм м. Эти величины вполне совпадают с оценками Лангера с соавторами. Хотя Лангер и др. не проводили измерений при комнатной температуре, их результаты можно экстраполировать, чтобы получить величину сопротивления для их нанотрубы с диаметром 20 нм должно быть примерно 34 кОм м/мкм, соответствуя удельному сопротивлению в районе 8 мкОм м. Сравнивая эти три значения, кажется, можно сказать, что удельное сопротивление падает с увеличением диаметра, хотя необходимо провести довольно много измерений, чтобы

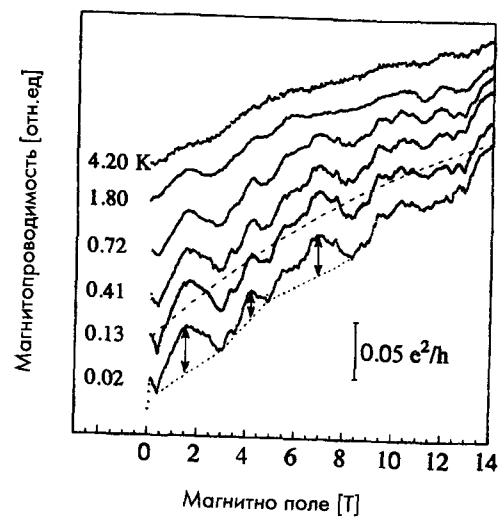


Рис. 4.11. Измерения магнитопроводимости, полученные Лангером и др. (4.35).

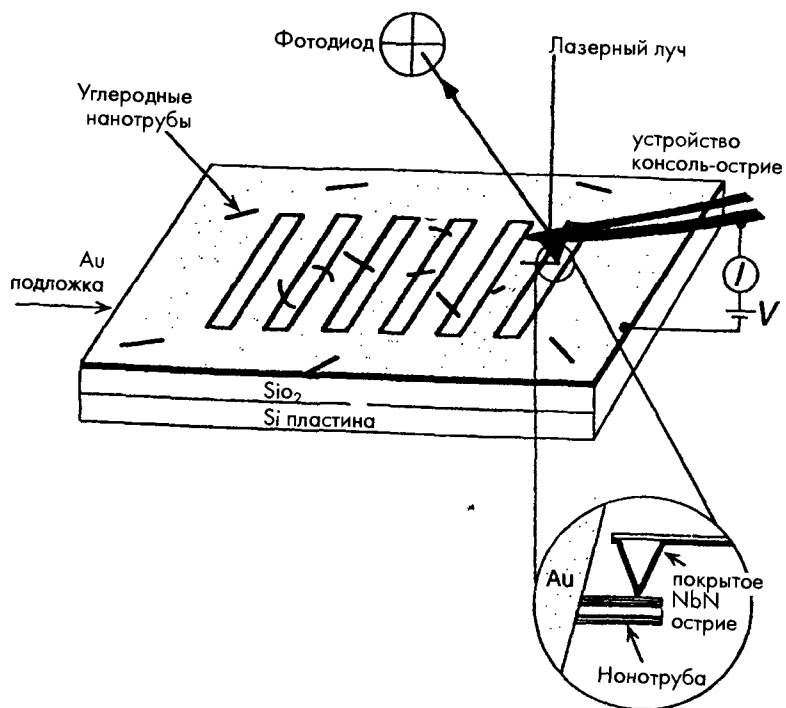


Рис. 4.12. Устройство для измерения сопротивлений отдельных нанотруб, используемое Либером и др. (4.36).

подтвердить это. Либер и его коллеги измерили также удельные сопротивления скрученных нанотруб и обнаружили, что они оказались выше удельных сопротивлений прямых труб.

Заметим, что значения удельного сопротивления отдельных труб, полученные Лангером и др. и Либером с коллегами, на порядок величины ниже полученных Эббесеном и Аджайяном при исследовании неочищенных нанотруб. Но эти значения все еще много выше удельного сопротивления в плоскости высококачественного графита при комнатной температуре, которое есть примерно 0.4 мОм м .

Наиболее развернутое исследование по данным электрических свойств отдельных многослойных нанотруб было опубликовано Томасом Эббесеном с коллегами из NEC совместно с Micron Europe в середине 1996 г. (4.37). Перед выполнением электрических измерений эти авторы отожгли нанотрубы при 2850°C , так как такое воздействие, как показали ЭПР-измерения, может удалять дефекты (см. Параграф 4.3.4). Потом трубы осаждались на оксидированную поверхность кремния между золотыми накладками. Для наблюдения за подпираемыми нанотрубками использовался микроскоп с фокусированным ионным пучком, и, когда обнаруживалась подходящая труба, напылялись четыре вольфрамовых проводка шириной 80 нм для получения устройства, подобно показанному на рис. 4.13. Затем вольфрамовые провода могли быть подсоединены к золотым накладкам, чтобы было возможно проделать четырехзондовые измерения сопротивления. Расстояние между контактами на таких трубах было в диапазоне $0.3\text{--}1.0 \text{ мкм}$. Для измерения температурного влияния на сопротивление образцы накладывались на криостат.

Были описаны измерения сопротивления восьми различных нанотруб, и эти результаты сильно различались. Наивысшее измеренное сопротивление для трубы с диаметром 10 нм было больше, чем 10^8 Ом , тогда как наименьшее сопротивление для трубы 18.2 нм было $2 \times 10^2 \text{ Ом}$. В обоих случаях расстояние между проводами на трубах было 1.0 мкм . Эббесен и его коллеги оценили эти данные в переводе на значения удельного сопротивления как 8 мОм м и 0.051 мкОм м соответственно. Хотя эти величины весьма приблизительны, они показывают, что при комнатной температуре удельное сопротивление нанотруб может быть сравнимым или ниже, чем удельное сопротивление в плоскости графита.

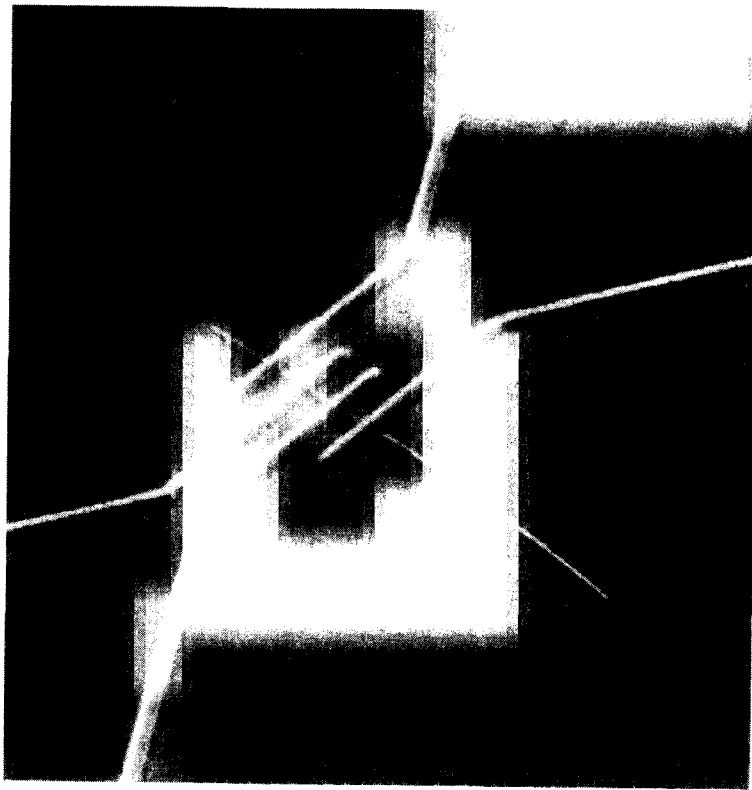


Рис. 4.13. Изображение четырех вольфрамовых проводков, соединенных с отдельной нанотрубой — из работы Эббесена и др. (4.37). Каждый вольфрамовый проводок имеет ширину 80 нм.

Температурная зависимость удельного сопротивления этих труб также сильно различалась, что видно на рис. 4.14. Вдобавок к такому изменению от трубы к трубе различные сегменты одной трубы иногда могли иметь различные температурные профили. Это можно увидеть на рис. 4.14(б,г), который показывает кривые для двух различных длин трубы NT7. Обобщенный тип поведения был тот, что наблюдался на трубах NT8, NT7b, NT1, NT2, а именно постоянный небольшой подъем сопротивления с уменьшением температуры. Эббесен и его коллеги не считали эти трубы полупроводящими, как можно было бы думать, в частности, из-за величины их низкого удельного сопротивления. Вместо этого они предполагают, что эти трубы являются в основном металлическими, а вариации в их сопротивлениях и температурной зависимости происходят из-за игры изменений в

концентрации носителей и подвижностей. Однако в других случаях трубы проявляли полупроводниковое поведение. Температурный ход трубы NT7a оказывается необычным, показывая резкий спад в сопротивлении, которое выполаживается с температурой ниже 220 К. Эббесен и его коллеги предполагают, что здесь может проявляться переход диэлектрика в металл. Аномально и поведение трубы NT6, где сопротивление становится неизмеримо большим при температурах ниже 200 К. Это связывают со сложной проводимой частью внутри трубы. Как заключают авторы, поведение проводимости многослойных нанотруб, вероятно, является сложным из-за внутритрубных взаимодействий и присутствия дефектов.

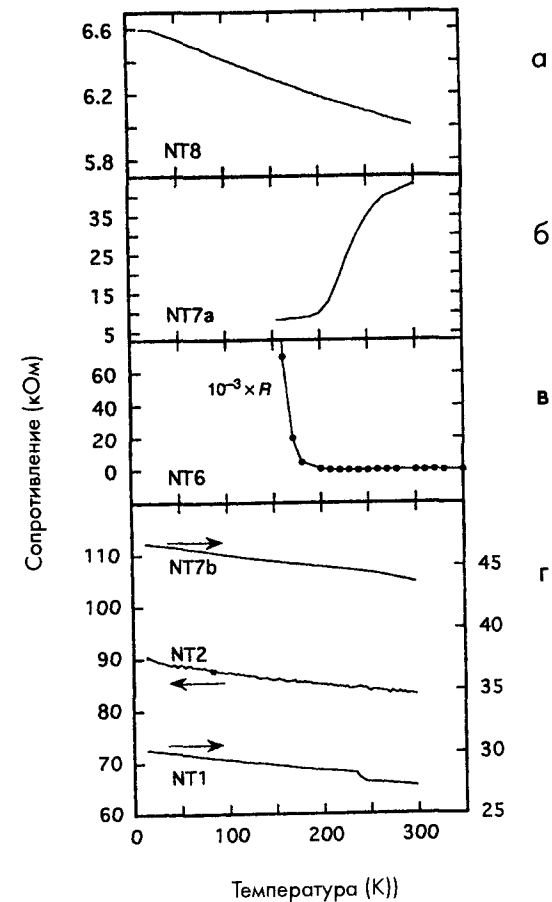


Рис. 4.14. Температурная зависимость сопротивления для различных нанотруб, полученная Эббесеном и др. (4.37). Кривые (а)-(в) показывают четырехзондовые измерения, а (г) — двухзондовые результаты.

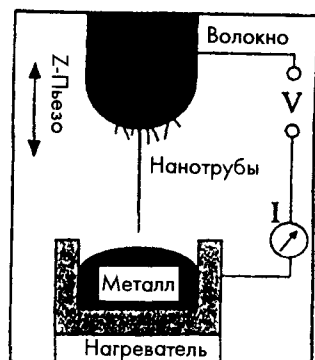


Рис.4.15. Экспериментальное устройство, использованное де Хеером и др. (4.38) для измерения отдельных многослойных нанотруб.

Эббесен и его соавторы проверили также влияние магнитного поля, приложенного перпендикулярно к оси труб, но обнаружили только весьма слабый эффект. Например, поле в 10 Т вызывало только ~ 1% положительного магнитосопротивления при температуре 7 К.

Вывод проведенной дискуссии таков – измерения проводимости многослойных нанотруб показывают широкие вариации в ее поведении. Так как известно, что образцы многослойных труб структурно гетерогенны, эти результаты ясно показывают, что электронные свойства углеродных нанотруб могут изменяться в широких пределах в зависимости от их структуры.

В этой главе мы, наконец, обратим внимание на несколько удивительных экспериментов с многослойными нанотрубками, которые являются демонстрацией того, что электроны баллистически пролетают по многослойным нанотрубкам. Проводимость этих труб квантуется. Баллистический транспорт происходит, когда электроны не испытывают никакого сопротивления в проводнике, о чем говорилось выше в Параграфе 4.2.3. Такое поведение в нанотрубках наблюдали Валт де Хеер с коллегами в середине 1998-го (4.38). Эти исследователи сконструировали простое устройство, в котором связка нанотруб (на конце которой была одна труба) могла погружаться в нагреваемый резервуар с ртутью, как показано на рис. 4.15. При замыкании цепи измерялся ток I как функция нанотрубного положения в ртути. Было обнаружено, что проводимость не изменялась плавно с перемещением, как должно было бы быть для классического проводника, но вместо этого увеличивалась скачками, соответствующая квантованию проводимости. Получалось, что эти нанотрубки не разрушались

даже при относительно высоких напряжениях (6 В) в течение длительного времени. Де Хеер и др. вычислили, что при таких напряжениях диссипация энергии должна производить чрезвычайно высокие температуры (до 20 000 К) в трубах, если они были бы классическими резисторами. Поэтому выживание таких труб послужило веским доказательством баллистического транспорта.

4.3.2. Измерения сопротивления однослойных нанотруб

В Главе 2 было описано получение Ричардом Смолли с коллегами так называемых «жгутов» однослойных нанотруб. Теперь электронные свойства таких образцов проверены, и получены неожиданные результаты (4.30, 4.39-4.45). Первые измерения были опубликованы в журнале Science, где описывался синтез нанотрубных жгутов (4.39). Чтобы определить падение напряжения на короткой длине жгута, четырехзондовые измерения проводились с использованием зондов из многослойных нанотруб. Сообщалось об удельных сопротивлениях в диапазоне 0.34–1.0 мкОм м. Эти величины очень похожи на результаты Эббесена и его коллег, описанные в предыдущем параграфе.

В статье, опубликованной в начале 1997-го, описано развитие этих исследований. Здесь были проделаны измерения на «матах» из нанотрубных связок и на отдельных жгутах снова с использованием пучков многослойных нанотруб в качестве зондов. Для полученного «при выращивании» мата наблюдались удельные сопротивления порядка 60 мкОм м. Эта величина могла быть уменьшена втрое с увеличением жгут-жгутных контактов при прессовании матов. Для отдельных жгутов удельные сопротивления были в пределах 0.3–1.0 мкОм м, таким образом, отставая от удельного сопротивления в плоскости графита. В этом исследовании была определена также температурная зависимость сопротивления таких жгутных образцов. Сопротивление матовых образцов росло с температурой выше примерно 200 К, но падало при низких температурах. Подобное поведение наблюдалось и на отдельных жгутах, но при более низкой температуре перехода вблизи 35 К. Металлоподобное поведение при высоких T , казалось, подтверждало то мнение, что такие жгуты состоят из (10,10) труб. Отрицательное значение dp/dT при низкой температуре труднее объяснить, но, может быть, это есть следствие локализации.

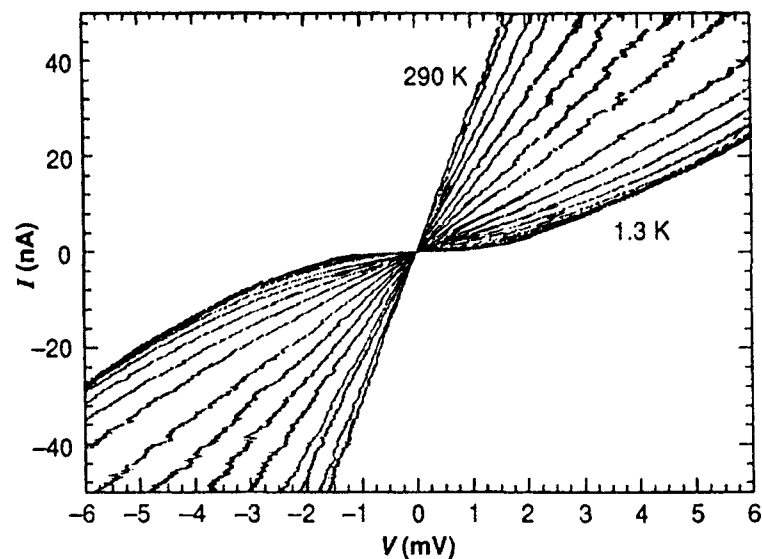


Рис. 4.16. I-V характеристики отрезков нанотрубного жгута в диапазоне температур 1.3–290 К (4.41).

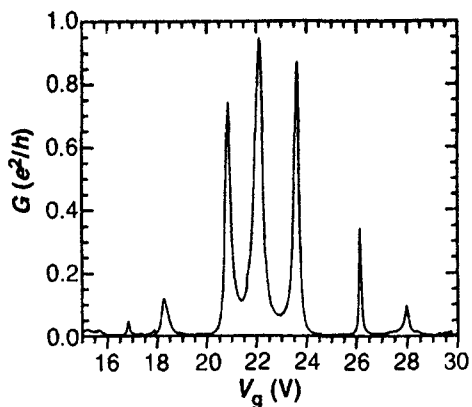


Рис. 4.17. Кондактанс G в зависимости от затворного напряжения V_g для отрезка нанотрубного жгута при $T = 1.3$ К (4.41).

Дальнейшее изучение электронных свойств нанотрубных жгутов было выполнено группой Смолли вместе с исследователями из Калифорнийского Университета в Беркли (4.41). В этой работе приведено доказательство одноэлектронного транспорта в нанотрубных жгутах. Чтобы провести эти эксперименты, жгуты были диспергированы на окисированных пластинах

кремния, а контакты были сделаны с помощью литографически нанесенных металлических проводов. Затворное напряжение могло прикладываться к держателю чипа, на который накладывался образец. Вольт-амперные характеристики снимались в диапазоне температур вплоть до 1.3 К и в некотором диапазоне затворных напряжений. На рис. 4.16 показаны серии В-А кривых при температурах от 1.3 до 290 К. При высоких температурах кривые почти линейны, как и ожидалось, но ниже 10 К эти кривые обнаруживают плоский участок вблизи $V = 0$.

Такое подавление проводимости (или такая «щель») есть проявление эффекта, известного как Кулоновская блокада, которая происходит, когда напряжение смещения становится ниже энергии, необходимой для добавления к трубе одного электрона. Авторы исследовали влияние затворного напряжения на В-А характеристики при температуре 1.3 К. Как показано на рис. 4.17, кондактанс (дифференциальная проводимость) при $V = 0$ проходил через серию пиков при изменении затворного напряжения. Эти результаты могут быть поняты в рамках влияния затворного напряжения на энергетические уровни труб и двух присоединенных электродов. При затворных напряжениях, соответствующих кулоновскому пику, энергия самого нижнего незанятого состояния в трубе пересекается с электрохимическим потенциалом проводов, и единичные электроны могут туннелировать на трубу и из нее. При затворных напряжениях между пиками туннелирование закрывается из-за барьера, равного зарядовой энергии одного электрона. Авторы полагают, что острые пики говорят о том, что транспорт может осуществляться вдоль одной отдельной трубы.

Подобное исследование проводилось примерно в то же самое время группой Смолли совместно с исследователями из Дельфтского Университета в Нидерландах (4.42). На этот раз удалось изолировать отдельные нанотрубы, как это показано на рис. 4.18.

Были проделаны измерения при температуре 5 мК в некотором интервале затворных напряжений. Снова наблюдались щели на вольт-амперных кривых в районе нулевого смещающего напряжения. Как и в предыдущем исследовании, щели подавлялись при одних определенных затворных напряжениях и возникали при других, со всей очевидностью доказывая то, что в одиночных трубах происходил одноэлектронный транспорт. Это же подтверждалось экспериментами по влиянию магнитного поля на поведение кондактанса.



Рис. 4.18. Изображение в атомно-силовом микроскопе (простукивающий режим) однослойной нанотрубы, лежащей между Pt электродами на Si/SiO₂ подложке (4.42).

В начале 1998 г. эта же группа описала дальнейшее исследование одностенных нанотруб, в котором трубы были протестированы комбинацией СТМ и сканирующей туннельной спектроскопией (СТС). Прямое атомное изображение нанотруб в СТМ показало разнообразие нанотрубных структур, что ранее обсуждалось в Параграфе 3.6.2. Было обнаружено много хиральных нанотруб и в малом количестве — с кресельной или зигзажной структурами. Применение СТС позволило определить одномерную плотность электронных состояний вдоль трубной оси, определяемую по производной В-А кривой. Хиральные трубы обнаруживались как полупроводящими, так и металлическими, как и предсказывалось теорией. Электронные свойства кресельных и зигзажных труб также совпадали с теоретическими предсказаниями, хотя для получения какого-либо окончательного вывода тестировались только несколько из этих структур. В том же выпуске *Nature* группа ученых из Гарварда описали аналогичные СТМ/СТС-исследования одностенных нанотруб, полученных при лазерном испарении (4.44). Пока эти две работы представляют собой наиболее детальное исследование, выполненное по электронным свойствам нанотруб, и дают весьма ясное доказательство того, что эти свойства зависят от структуры нанотруб.

Совсем недавно появились еще две статьи по «приборам», основанным на нанотрубках. Дельфтская группа ученых описала полевой транзистор,

состоящий из одностенной нанотрубки, соединенной с двумя электродами (4.45). Такая нанотрубка могла переходить из проводящего в изолированное состояние при приложении напряжения к затворному электроду. В отличие от предыдущего исследования (4.42) такое поведение наблюдалось при комнатной температуре. Несколько отличный тип «наноприбора», состоящего исключительно из одной одностенной нанотрубки, недавно описан совместно группами Смолли и Зетгла и группой Хироши Бандо из Электротехнической Лаборатории Цукубы в Японии (4.30). В этой работе острое СТМ двигалось по длине отдельных труб, и были обнаружены места, где резко менялось поведение прохождения тока. Фактически такие трубы проводили ток только в одном направлении. Этот эффект может быть результатом присутствия пентагон-гептагонных дефектов, как, например, в локтевых соединениях. Как обсуждалось в 4.2.4, теоретики предсказывали, что подобные дефекты должны давать этот эффект.

4.3.3. Допирование нанотрубных пучков

В Параграфе 4.1.2. было отмечено, что допирование калием графита действует как сверхпроводящий интеркалянт, а допирование твердого C₆₀ щелочными металлами может приводить к температурам сверхпроводящего перехода выше 30 К (4.15). Поэтому можно было ожидать, что допированные пучки однослойных нанотруб будут обладать интересными электронными свойствами. Некоторые первоначальные измерения допированных нанотрубных жгутов были описаны в середине 1997 г. (4.46, 4.47). В этих экспериментах применялись методики, подобные тем, что использовались в первых экспериментах по сверхпроводимости в допированном C₆₀ (4.48), и было изучено допирование калием и бромом. В обоих случаях наблюдалось значительное до 30 раз понижение сопротивления. Также расширялся диапазон положительного значения температурного коэффициента сопротивления, (обнаружившего металлическое поведение). Эти результаты интерпретировались в терминах добавки (для К) или удаления (для Вг) электронной плотности в основном углеродном каркасе.

В статье (4.47) были опубликованы эксперименты по Раман (комбинационному) рассеянию света на нанотрубных жгутах, допированных калием, рубидием, йодом и бромом. Они дали дополнительные доказательства переноса заряда между допантами и нанотрубками.

4.3.4. Электронный спиновый резонанс

Спектроскопия электронного спинового (парамагнитного) резонанса (ЭПР) является замечательным зондом электронных свойств твердых тел и широко применяется для графита и других углеродов. Измерения проводятся при помещении образца в магнитное поле (обычно около 0.3 Т) и при наблюдении сигнала микроволнового поглощения, когда само поле медленно изменяется. Информацию об электронных свойствах образца можно тогда получить из анализа интенсивности поглощения, формы линии и g -сдвига, т.е. отклонения g -фактора от величины 2.0023 для свободного электрона. Был проделан целый ряд ЭПР-исследований углеродных нанотруб, и они будут детально обсуждаться ниже. Однако вначале приведем короткое рассуждение о применении этого метода к монокристаллическому графиту и углеродным волокнам.

В чистом графите такой резонанс происходит исключительно за счет носителей проводимости (4.49), и поэтому значения g -фактора существенно анизотропны. Когда g -фактор определяется при магнитном поле, параллельном a - b плоскостям, он равен 2.0026 ± 0.0002 , близким к величине 2.0023 для свободного электрона, тогда как величина g при магнитном поле, перпендикулярном плоскостям, оказывается на 0.047 выше. Форма ЭПР-линии для монокристаллического графита характеризует проводимость металлического типа (см. рис. 4.19). Эта форма известна как дайсоновская (4.50) и соответствует случаю «плавной диффузии», при котором спины диффундируют в микроволновый скин-слой и из него в течение времени, большего, чем время спин-решеточной релаксации. В случае слабо

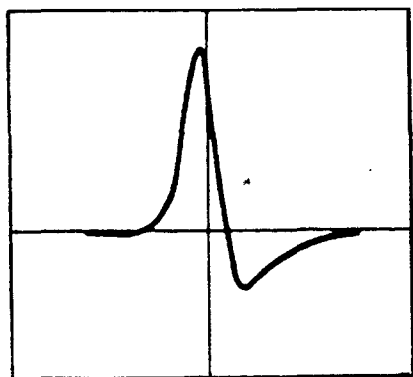


Рис. 4.19. Спектр электронного парамагнитного резонанса монокристаллического графита, показывающего дайсоновскую форму линии (4.49).

ориентированного углерода анализ ЭПР-спектра усложняется из-за большого числа локализованных спинов, дающих вклад в поглощение наряду с носителями проводимости. Тем не менее ЭПР широко использовался при исследовании электронных и структурных свойств частично графитизированных и неупорядоченных углеродов (4.51).

Углеродные волокна исследовались с помощью ЭПР также весьма интенсивно, и эта техника проявила себя как полезный индикатор их кристаллического совершенства (см., например, 4.51). Для всех волокон обнаруживается анизотропия g -фактора, т.е. разница между g -величинами, записанными перпендикулярно и параллельно волокнам, которая сильно возрастает с ростом температуры теплового воздействия. Форма линии для углеродных волокон, нагретых до самых высоких температур ($\sim 3000^\circ\text{C}$), оказывается дайсоновской.

По углеродным нанотрубам имеются несколько ЭПР-исследований, из которых наиболее детальное было проделано Косакой, Эббесеном с коллегами (4.53, 4.54). Эти ученые изучали многослойные нанотрубы, приготовленные дуговым методом, и они обнаружили, что в большинстве случаев формы линий были дайсоновские, показывая, что высокая доля нанотруб была металлической (или они имели малую ширину запрещенной зоны). Ими было также найдено, что ЭПР-сигналы значительно искажались при очистке и отжиге. Рис. 4.20 показывает ряд ЭПР-спектров, взятых из этой работы. На рис. 20(а) показаны сигналы от необработанных труб при 294 и 20 К. При комнатной температуре сигнальный пик, обозначенный как А, дает g -фактор 2.018, тогда как при 20 К имеются три пика со сдвигом А пика к величине 2.043. На рис. 4.20(б) показаны спектры образца из очищенных нанотруб. Здесь g -фактор пика А равен 2.012 при 296 К, а при 10 К имеются уже два пика. Косака и др. отнесли А пик к электронам проводимости, а низкотемпературные пики — к дефектам и примесям. Низкотемпературные пики становятся ниже после очищения (рис. 4.20(б)) и полностью пропадают после отжига, что видно на рис. 4.21. Это было отнесено к исчезновению дефектов и к закрыванию открытых труб. Такие результаты важны, так как они, по-видимому, показывают, что первоначально приготовленные нанотрубы являются сильно дефектными и большая доля этих дефектов может быть удалена при отжиге на высоких температурах. Эббесен с коллегами предложили, что в идеале экспериментальное исследование по электронным и другим свойствам многослойных нанотруб должно выполняться на отожженных образцах, чтобы исключить влияние дефектов.

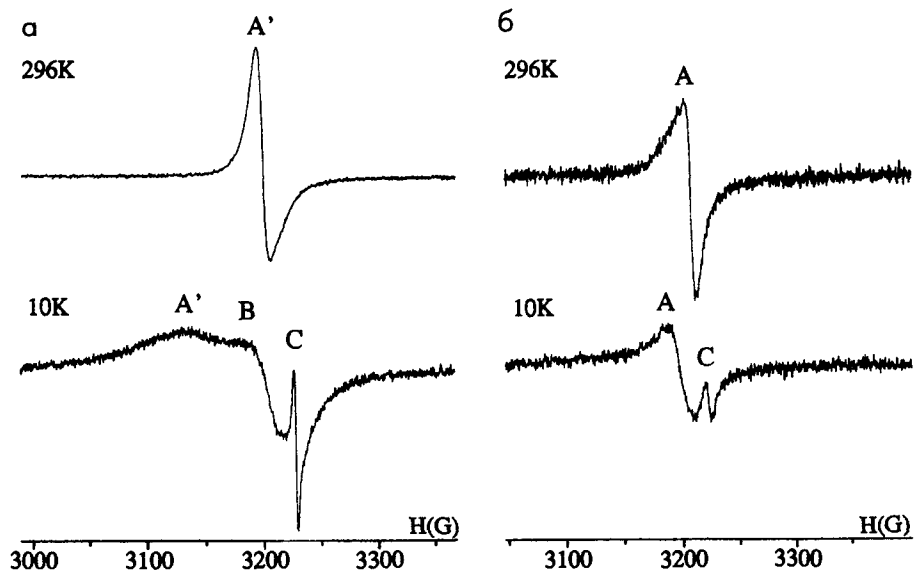


Рис. 4.20. ЭПР-спектры (а) образца из необработанных нанотруб и (б) очищенного образца при 296 и 10 К.

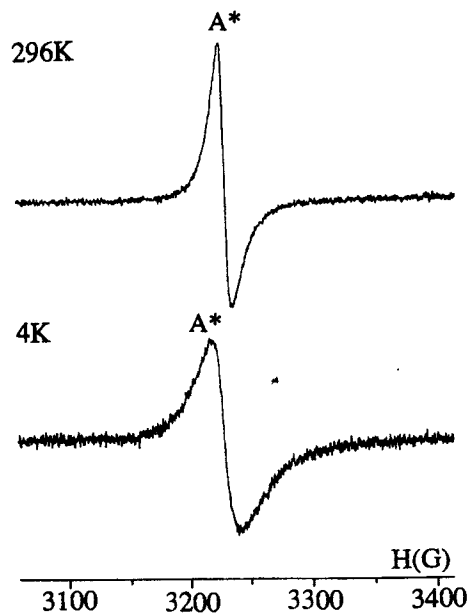


Рис. 4.21. ЭПР-спектры для отожженного нанотрубного образца (4.54).

Шауве с коллегами из Эколь Политехник Федераль в Лозанне (4.55) опубликовали некоторые результаты ЭПР измерений выстроенных многослойных нанотруб. Технология такого выстраивания была описана в Параграфе 2.9 и включает, во-первых, очистку труб, а затем покрытие ими тефлоновой пленки-подложки. Спектры прописывались при температурах от 4 до 300 К в некотором диапазоне ориентаций. Они обнаружили одну единственную линию во всем выбранном диапазоне температур и определили восприимчивость Паули в 10^{18} спинов/см³, которая соответствует полуметаллу. Была найдена относительно слабая вариация g -фактора с изменением ориентации. Так при параллельном к полю расположении труб его величина была 2.0137, тогда как $g^{\perp} = 2.0103$. В отличие от Эббесена и его коллег эта группа обнаружила температурную зависимость g -фактора. Смолли с коллегами включили ЭПР эксперименты в свою первую статью по нанотрубным жгутам (4.39). Образцы перед выполнением этих экспериментов отжигались для того, чтобы удалить остатки ферромагнитных катализаторов. Результирующие спектры состояли из одной узкой линии с величиной $g = 2.001$, соответствующей металлу, у которого глубина скин-слоя меньше, чем размеры образца. Последующие ЭПР исследования «жгутов» из однослойных нанотруб (4.56) показали, что форма линии оставалась дайсоновской при температурах, падающих до 4 К. На рис. 4.22 показан прописанный при 100 К спектр, который взят из этой работы.

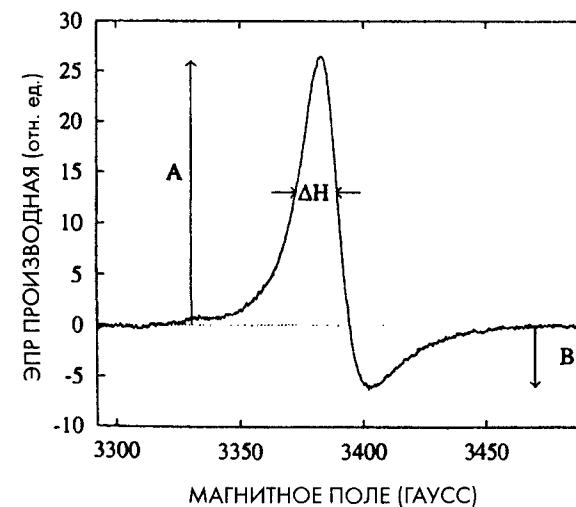


Рис. 4.22. ЭПР-спектр однослойных нанотруб, прописанный при 100 К (4.56).

4.4. Магнитные свойства нанотруб

В магнитных свойствах графита доминирует присутствие кольцевых токов, т.е. электронных орбит, располагающихся над и под плоскостями гексагональной решетки и включающих несколько атомов по своему радиусу (4.57). Они определяют относительно большую отрицательную восприимчивость, которая оказывается сильно анизотропной. Таким образом, когда поле ориентируется перпендикулярно слоевым плоскостям, восприимчивость χ_c равна $22 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, тогда как при поле, параллельном плоскостям, восприимчивость χ_{ab} равна $0.5 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$. В рамках очень простой модели можно предположить, что магнитные свойства углеродной трубы должны уподобляться свойствам свернутого графенового слоя. Тогда восприимчивость труб, вытянутых перпендикулярно полю, χ_{\perp} , должна аппроксимироваться как $(\chi_c + \chi_{ab})/2$, а восприимчивость труб, вытянутых параллельно полю, χ_{\parallel} , должна аппроксимироваться величина χ_{ab} . Так как $\chi_c \gg \chi_{ab}$, то для нанотруб должно считаться, что $\chi_{\perp} \gg \chi_{\parallel}$. Детальное теоретическое исследование склонно подтвердить такую простую на вид модель (4.58-4.60).

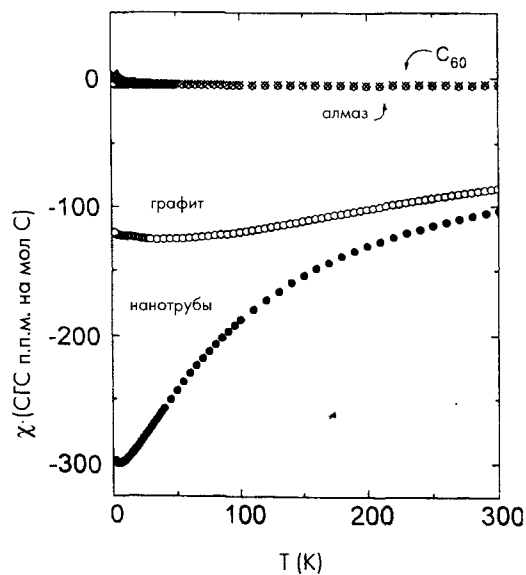


Рис. 4.23. Магнитные восприимчивости углеродных аллотропов как функции температуры, из работы Рамиреса и др. (4.61).

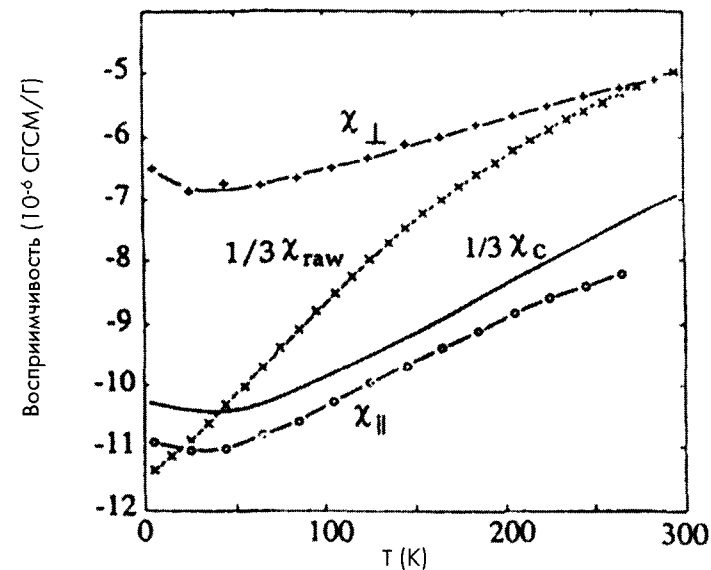


Рис. 4.24. Магнитные восприимчивости как функции температуры для различных нанотрубных образцов, из работы Шауве и др. (4.55). Магнитное поле перпендикулярно оси труб (+); нанотрубы параллельны полю (O); необработанный материал, содержащий нанотрубы (x); планарный графит (-).

Самые ранние исследования были выполнены Артуром Рамиресом с коллегами из Белл Лаборатории в сотрудничестве с группой Смолли из Райс Университета. Эти ученые с помощью СКВИД магнетометра изучали различные углероды, включая неочищенный образец нанотруб, в широком диапазоне температур от абсолютного нуля до комнатной. Их результаты приводятся на рис. 4.23. Видно, что нанотрубный образец показывает совершенно иное поведение, чем другие углероды, имея большую диамагнитную восприимчивость, (т.е. отрицательную χ), которая растет с падением температуры. Эти данные ясно говорят о том, что нанотрубы имеют бóльшую восприимчивость чем графит, хотя и невозможно сказать какая эта восприимчивость, вдоль или поперек оси труб, поскольку трубы в образце ориентированы случайно. Рамирес и др. полагали, что большая восприимчивость нанотруб может быть результатом круговых токов, текущих по окружностям самих труб.

Первые попытки измерить магнитные свойства образцов из протяженных нанотруб были осуществлены Х.К. Вангом и его коллегами из Северо-

Западного Университета США (4.62), которые провели эти эксперименты на колонообразных депозитах, иногда получающихся на катоде при дуговом распылении. Ванг и др. предполагали, что такие депозиты состоят из вытянутых пучков нанотруб. Магнитные измерения на этом материале дали результаты, довольно близкие к данным Рамиреса и др., но также обнаружили слабую степень анизотропии. Было найдено, что магнитная восприимчивость с H , параллельным оси пучка, была примерно в 1.1. раз больше восприимчивости с H , перпендикулярным этой оси, и что анизотропия увеличивалась с падением температуры. Эти данные дают первое доказательство анизотропии магнитных свойств нанотруб, но нужно иметь в виду, что степень выравнивания труб в пучках была, вероятно, невысока.

Лузаннской группой ученых (4.55) были выполнены магнитные измерения на образцах из нанотруб, выровненных с высокой степенью. ЭПР-данные по этим образцам приведены в Параграфе 4.3.4. Для магнитных измерений они использовали пленки с нанотрубками, выровненными перпендикулярно к поверхности пленки. Снова с помощью СКВИД-магнетометра были измерены восприимчивости труб, выстроенных перпендикулярно и параллельно полю, в диапазоне от 4 до 300 К. Результаты подтвердили, что нанотрубки являются диамагнитными, и показали заметную анизотропию восприимчивости. Однако было обнаружено, что такая магнитная восприимчивость, как показано на рис. 4.24, при параллельном полю расположении нанотруб (χ_{\parallel}) оказалась много больше восприимчивости труб, перпендикулярных полю (χ_{\perp}). Это противоположно теоретическим ранее отмеченным предсказаниям, и причина такого несоответствия неясна.

4.5. Оптические свойства нанотруб

По оптическим свойствам углеродных нанотруб имеются относительно ранние исследования. Так, ряд теоретических работ был выполнен главным образом китайскими учеными (см., например, 4.63-4.67). Ф. Хуазян и др. вычислили спектры коэффициента поглощения ($\epsilon_2(\omega)$) для зигзажных и кресельных нанотруб (4.63). Они оказались довольно разными, в частности, в области низкой энергии, где пики соответствуют переходам между π ветвями. Ряд исследователей анализировали нелинейные оптические свойства углеродных нанотруб (4.66, 4.67), которые тоже оказались сильно зависимыми от диаметра и симметрии труб. В настоящее время проверить эти предсказания достаточно трудно, пока нет чистых образцов с нанотрубками заданной структуры.

Одно из нескольких экспериментальных исследований оптических свойств нанотруб было проделано Вальтом де Хеером с коллегами в 1995-м (4.68). Эти ученые использовали эллипсометрию для того, чтобы определить диэлектрическую функцию ϵ труб, выровненных параллельно или перпендикулярно к пленке-подложке. Было обнаружено, что пленки из перпендикулярных труб оптически изотропны, тогда как оптические свойства в «параллельных» пленках зависели сильно от того, поляризован ли свет параллельно или перпендикулярно трубам. Когда свет был поляризован вдоль труб, форма диэлектрической функции была подобна форме ϵ для НОРГ. Это, по всей видимости, не удивительно, поскольку в этом случае такая поверхность подобна плоскости планарного графита. При свете, поляризованном перпендикулярно направлению труб, диэлектрическую функцию можно представить как смесь двух диэлектрических функций графита, параллельной и перпендикулярной графитовым слоям. Диэлектрическая функция труб, выстроенных перпендикулярно подложке, была такой же, как для стеклообразного углерода. Дальнейшие экспериментальные работы по оптическим свойствам должны быть весьма ценными.

4.6. Колебательные спектры нанотруб

4.6.1. Симметрия колебательных мод

Фононные моды углеродных нанотруб были определены с помощью методик, подобных применяемым при вычислении электронных свойств. Дрессельхауз, Джиши с соавторами (4.15, 4.69-4.72) обсуждали симметричные характеристики и спектроскопические активности колебательных мод нанотруб, и при их обсуждении ниже будем вплотную придерживаться этого исследования.

Так как в элементарной ячейке нанотрубки имеются $2N$ атомов, то общее число колебательных мод будет $6N$. Для определения - какие из мод являются инфракрасно-активными или Раман-активными, можно использовать теорию групп. Эти моды могут быть разложены по неприводимым представлениям точечной группы, соответствующей данной трубе. Если мы рассматриваем кресельные трубы D_{nh} симметрии (т.е. те, для которых n есть четное число) и полагаем, что $n/2$ нечетно, колебательные моды должны быть разложены по следующим неприводимым представлениям:

$$\Gamma^{\text{vib}} = 4A_{1g} + 2A_{1u} + 4A_{2g} + 2A_{2u} + 2B_{1g} + 4B_{1u} + 2B_{2g} + 4B_{2u} + 4E_{1g} + 8E_{1u} + 8E_{2g} + 4E_{2u} + \dots + 8E_{(n/2-1)g} + 4E_{(n/2-1)u}.$$

Если $n/2$ четно, то 8-й и 4-й последние члены переставляются. Рассматривая (6,6) кресельную трубу, для которой $N = 12$, получим 72 фононной ветви, а приведенное выше выражение дает 48 различных модовых частот (поскольку последние два члена в Γ^{vib} пропадают). В центре зоны одна A_{2u} , одна E_{1u} и одна A_{2g} моды имеют нулевые частоты, так как они соответствуют трансляциям вдоль оси трубы или перпендикулярно ей и вращениям вокруг этой оси.

Чтобы определить какие моды являются ИК-активными и какие Раман-активными, можно использовать соответствующие характеристические таблицы. Для D_{nh} группы A_{2u} и E_{1u} моды являются ИК-активными, тогда как A_{1g} , E_{1g} и E_{2g} будут Раман-активными. Таким образом, в центре зоны оказываются 8 частот ИК мод ($A_{2u} + 7 E_{1u}$) и 16 Раман активных частот ($4 A_{1g} + 4 E_{1g} + 8 E_{2g}$). Важно отметить, что число ИК- и Раман-активных мод не зависит от нанотрубного диаметра; это же остается справедливым для других классов труб. Однако частоты этих мод изменяются с диаметром, что будет рассмотрено ниже.

В случае кресельных нанотруб с D_{nd} симметрией (n нечетно) аналогичные доводы приводят к тому, что будет иметься 7 ИК-активных частот и 15 Раман-активных частот. Зигзажные трубы D_{nh} и D_{nd} симметрий будут также иметь по 7 ИК-активных и 15 Раман-активных частот.

Рассмотрим теперь хиральные трубы. Они принадлежат к группам симметрии C_n -типа, для которых существуют следующие колебательные моды:

$$\Gamma^{\text{vib}} = 6A + 6B + 6E_1 + 6E_2 + \dots + 6E_{N/2-1}.$$

В этом случае A и E_1 моды ИК-активны, и A , E_1 и E_2 моды Раман-активны. Нужно отметить, что имеется существенная разница между кресельными и зигзажными нанотрубками, с одной стороны, и хиральными - с другой. В случае как кресельных, так и зигзажных труб, свертывание зоны приводит к переносу точки M в центр зоны Бриллюэна, тогда как для хиральных труб точка M никогда не накладывается на точку Γ . Это предполагает, что для кресельных и зигзажных труб должен быть больший разброс в ИК- и Раман-частотах, чем для хиральных труб.

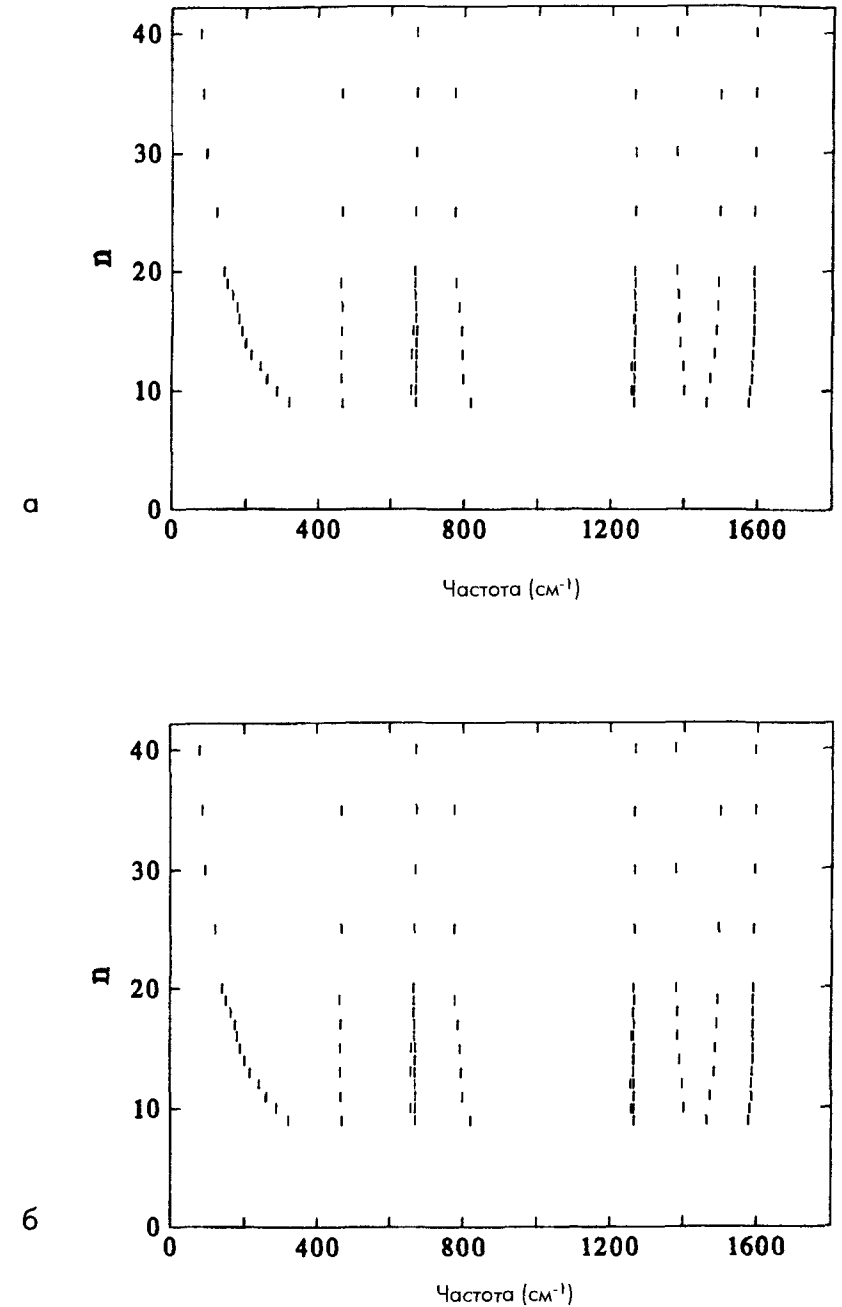


Рис. 4.25. Предсказанная зависимость от диаметра частот (а) ИК- и (б) Раман-активных мод первого порядка для зигзажных труб (4.72).

Частоты колебательных мод нанотруб могут быть вычислены из спектра двумерного графенового слоя с помощью уравнения

$$\omega_{1D}(k) = \omega_{2D}(k\hat{K}_2 + \mu\hat{K}_1),$$

$$\mu = 0, 1, 2, \dots, N - 1,$$

где ω_{1D} есть частота колебательной моды для одномерной трубы, ω_{2D} - частота для двумерного графенового слоя, k - волновой вектор в направлении \hat{K}_2 в обратном пространстве (т.е. вдоль оси трубы) и μ есть целое число, используемое для обозначения волновых векторов вдоль \hat{K}_1 направления в обратном пространстве перпендикулярно оси трубы. Джиши, Дрессельхауз и др. использовали это выражение для вычисления изменения ИК- и Раман-активных мод от нанотрубного радиуса для различных нанотрубных структур. Частоты вычисляются в центре зоны Бриллюэна, поскольку только эти моды, близкие к этой точке, являются Раман- и ИК-активными. В качестве примера на рис. 4.25 показана зависимость от диаметра частот ИК- и Раман-активных мод для зигзажных труб. Можно видеть, что высокочастотные моды меньше зависят от диаметра, чем моды для более низких частот, и эта зависимость от диаметра становится меньше для труб с индексами, большими чем примерно (20,0), что соответствует диаметру 1.57 нм. Для больших диаметров спектры приближаются к графитовому. Частоты, предсказанные для кресельных и хиральных нанотруб, отличаются от предсказанных для зигзажных труб, так что Раман- и ИК-спектроскопия должна дать метод определения хиральности нанотруб.

4.6.2. Экспериментальные ИК- и Раман-спектры: многослойные нанотрубы

Первые эксперименты по Раман-спектроскопии на материале, содержащем углеродные нанотрубы, были выполнены Томасом Эббесеном, Хидефуми Хиура с коллегами из NEC (4.73). Эти исследователи сравнили Раман-спектры материала из нанотруб и наночастиц, взятых из внутренней части (кора) катода, со спектрами высокоориентированного графита (НОРГ) и стеклообразного углерода. Раман-спектры первого порядка, взятые из этой работы, показаны на рис. 4.26. Сильный пик, который присутствует в районе 1580 см^{-1} в каждом из спектров, может быть приписан к одному или двум Раман-активным E_{2g} колебаниям

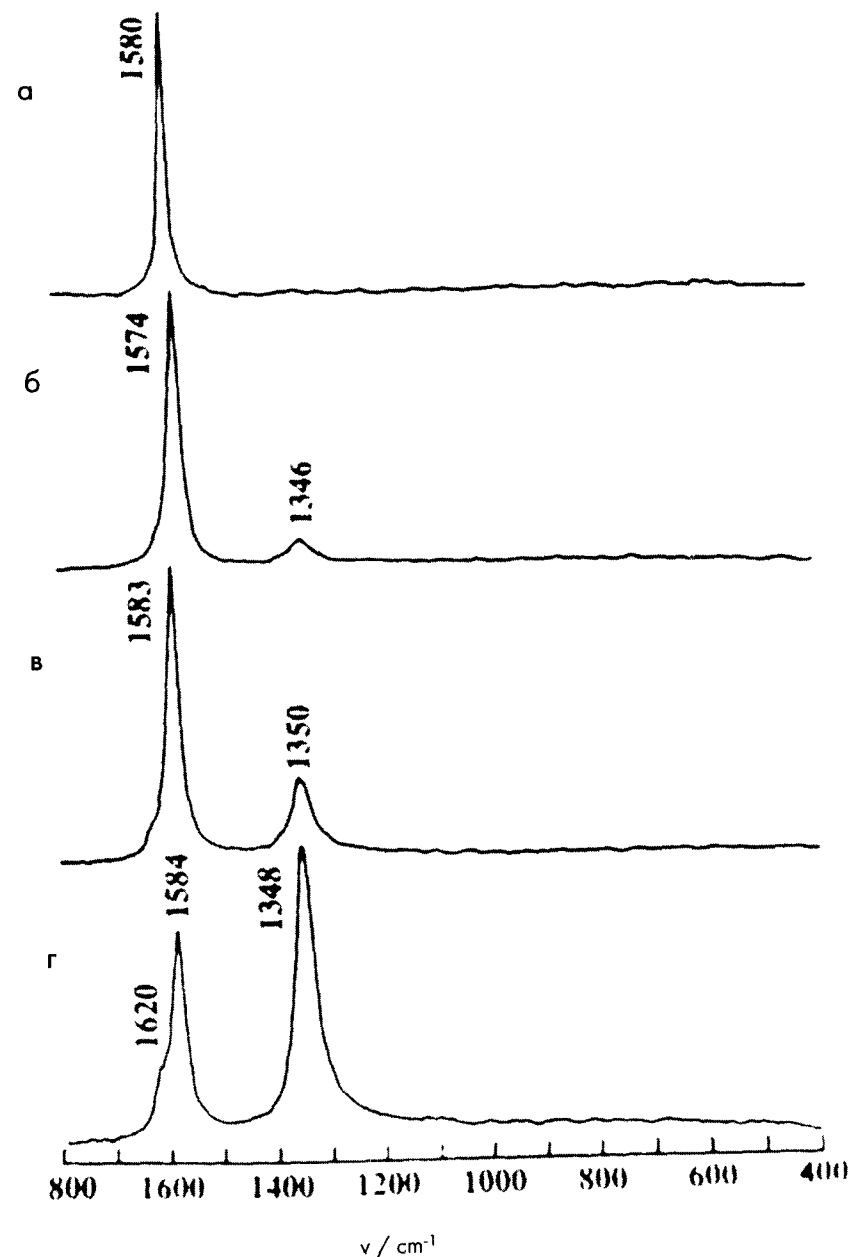


Рис. 4.26. Раман-спектры (а) НОРГ, (б) внутренней части катодного депозита, содержащего нанотрубы и наночастицы, (в) внешней оболочки катодного депозита, (г) стеклообразного углерода. Из работы Хиура и др. (4.73).

графита, тогда как зона вблизи 1350 см^{-1} может быть отнесена к беспорядку. Можно видеть, что спектры от содержащего нанотрубы материала и от внешней оболочки очень похожи и оба они похожи на спектр от НОРГ больше, чем на спектр стеклообразного углерода. Они демонстрируют высокую степень кристалличности катодных депозитов по сравнению со стеклообразным углеродом (в случае материала внешней оболочки можно считать, что он состоит в основном из сплавленной массы нанотруб и наночастиц). Однако спектры не дают детальной информации о нанотрубной структуре, так как депозит внутренней части содержит наряду с нанотрубками разных размеров и структур также и наночастицы.

Раман-спектроскопия многослойных нанотруб была проведена Кастнером с коллегами (4.74) с данными, довольно похожими на результаты Хиуры и др. Эти исследователи также записали трансмиссионные ИК-спектры образцов, содержащих нанотрубы, и обнаружили спектры, подобные спектру от графитовых микрокристаллитов, с широкой антисимметричной линией на 1575 см^{-1} и слабой линией на 868 см^{-1} . Раман-спектры очищенных нанотрубных образцов были опубликованы Баксой и коллегами из Эколь Политехник Федераль Лозанны из Швейцарии (4.75). Очистка была осуществлена центрифугированием после сушки и отжига на воздухе. Фактически, эти ученые нашли небольшую разницу между Раман-спектрами от образцов с очищенными и неочищенными нанотрубками, оба из которых имели узкий пик на 1582 см^{-1} . Однако «вызванная беспорядком» линия на $\sim 1350\text{ см}^{-1}$ была намного слабее, чем в других исследованиях. Авторы предположили, что эту особенность можно отнести к особенностям процесса дугового испарения.

4.6.3. Экспериментальные ИК- и Раман-спектры: однослойные нанотрубы

Раман- и ИК-исследования многослойных нанотруб, обсуждаемые в предыдущем параграфе, дали результаты, слабо отличающиеся от данных для монокристаллического графита. С другой стороны, исследования однослойных нанотруб обратили внимание на появление спектров, существенно отличных от графитовых. Одно из первых таких исследований было опубликовано Дж. М. Холденом с коллегами (4.76).

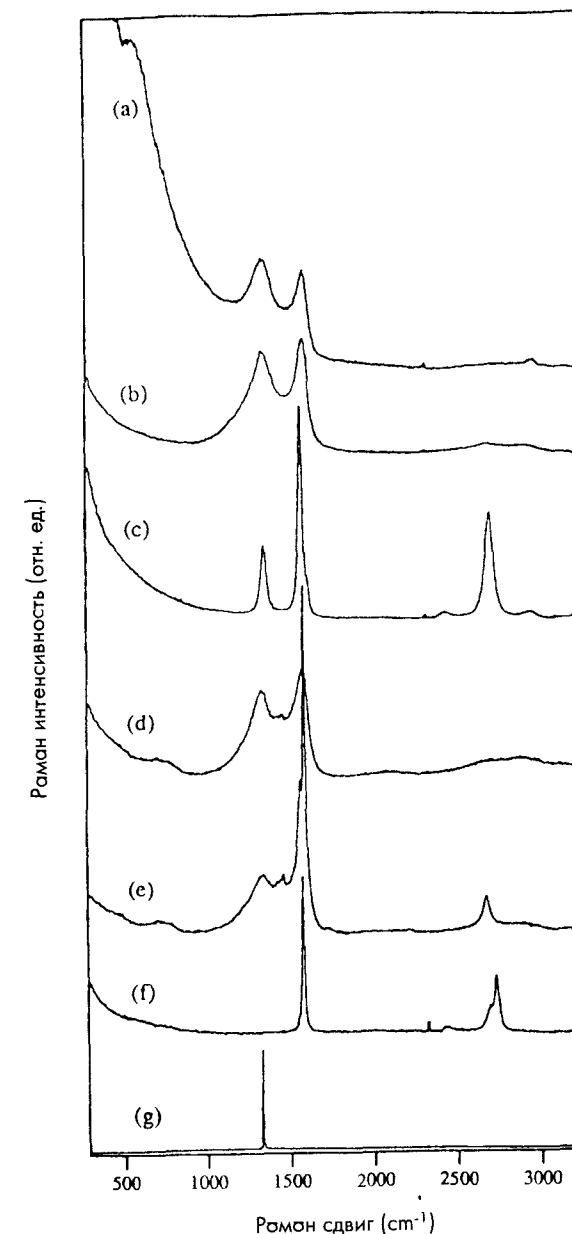


Рис. 4.27. Раман-спектры при комнатной температуре для множества углеродных образцов из работы Холдена и др. (4.76): (а) стеклоуглерод, (б) «наносажа», полученная при лазерном пиролизе, (в) наносажа после нагрева при 2820°C , (г) сажа, полученная при дуговом испарении графита, (д) сажа, полученная при дуговом испарении с добавлением в анод кобальта, (е) НОРГ, (ж) монокристалл алмаза.

Их образцы были приготовлены с помощью кобальт-содержащих электродов методом, описанным Бетюном и др. (4.77). На рис. 4.27(д) показан Раман-спектр, где он сравнивается со спектрами от различных других углеродных материалов. Спектр содержит два острых пика первого порядка на 1566 и 1592 см^{-1} . Тонкие линии на этих местах не наблюдаются в спектре от сажи, полученной при дуговом испарении без кобальта (рис. 4.27(г)), или в любом другом спектре от других углеродов (рис. 4.27). Авторы показали, что линии на 1566 и 1592 см^{-1} четко выделяются в «дифференциальном спектре», полученном вычитанием спектра обычной сажи дугового испарения спектра кобальт-катализируемой сажи.

Наблюдение пиковых особенностей в этом диапазоне соответствует предсказаниям, рассмотренным выше. Как можно видеть на рис. 4.25, относящемся к зигзагным трубам, теория предсказывает линию на ~ 1590 см^{-1} , которая расщепляется на дублет в районе малых диаметров однослойных нанотруб. В этом же диапазоне теория предсказывает линии и для кресельных, и для хиральных нанотруб.

Раман исследование образцов из нанотрубных «жгутов» было опубликовано в начале 1997 г. (4.78). Очень интересной особенностью в этой работе было то, что спектры обнаруживали изменение с лазерной частотой возбуждения. Эти результаты интерпретировались в рамках процесса резонансного комбинационного рассеяния. Они служат доказательством того, что трубы различных диаметров реагируют на лазерное поле с разной эффективностью. Резонансное комбинационное рассеяние происходит тогда, когда энергия падающего фотона совпадает с энергией электронных переходов сильного оптического поглощения. Это сильно увеличивает интенсивность Раман-эффекта. На рис. 4.28 показаны спектры, записанные на пяти различных лазерных частотах. Видно драматическое изменение в распределении частот линий, в частности в случае линии в окрестности 186 см^{-1} , которую относят к радиальной дышащей моде, где все атомы в трубе колеблются во внутрь и во вне с одинаковой амплитудой. Эти наблюдения, по-видимому, показывают, что электронная плотность состояний зависит от нанотрубного диаметра, и поэтому дает дополнительное доказательство квантового поведения в однослойных углеродных нанотрубках.

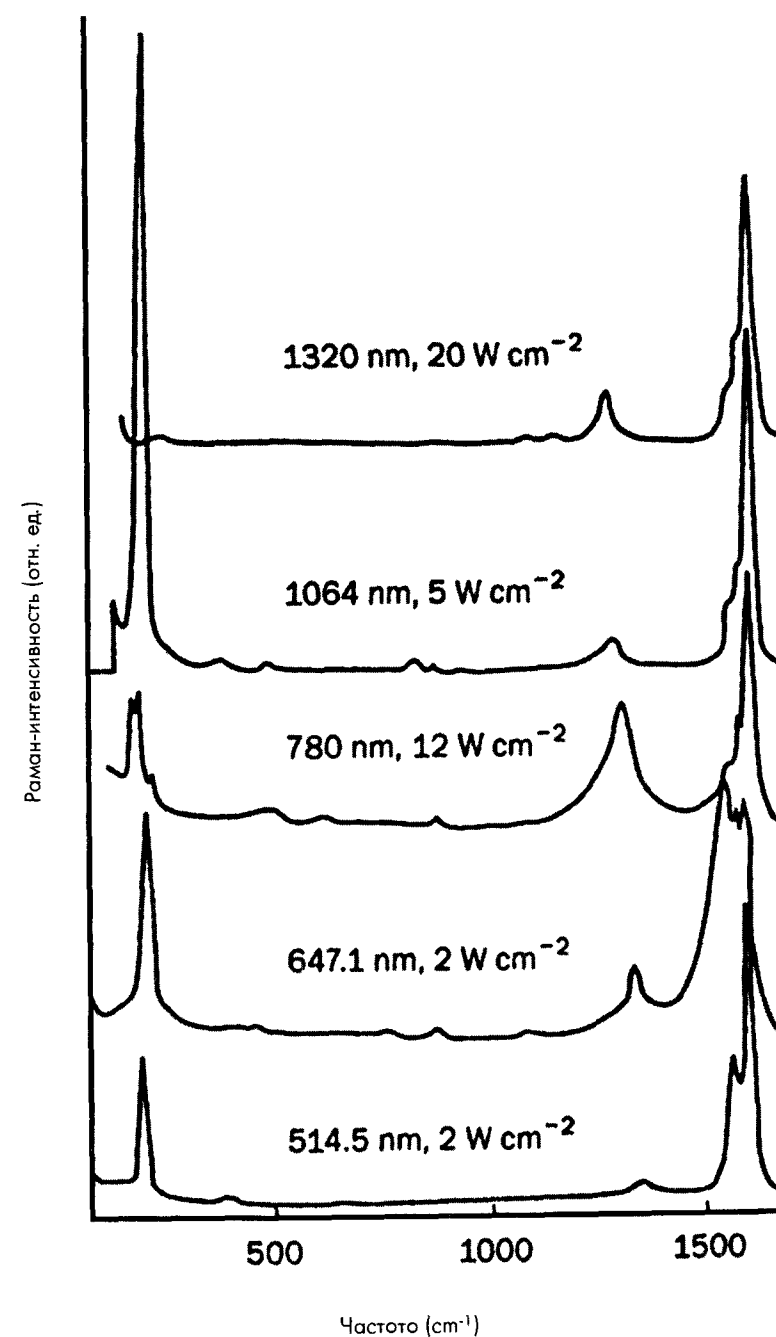


Рис. 4.28. Раман-спектры от образцов из жгутов однослойных нанотруб при комнатной температуре на пяти различных лазерных частотах (4.78, 4.79).

4.7. Спектроскопия электронных энергетических потерь нанотруб

Спектроскопия электронных энергетических потерь (СЭЭП) является замечательным методом для анализа легких элементов в трансмиссионном электронном микроскопе и может давать полезную информацию о состояниях окисления и связях (4.80). Информация о графитоподобных углеродных образцах может быть получена из двух энергетических диапазонов. В районе примерно 280-300 эВ энергетические потери ассоциируются с возбуждением электрона из $1s$ сердцевины углерода на уровень Ферми. По природе спектров $1s$ сердцевины можно оценить относительные количества sp^2 - и sp^3 -связей в образце. В диапазоне 0-40 эВ потеря энергии происходит из-за возбуждения плазмонов, возникающих в π электронах и на π и σ состояниях L оболочки углерода. Высокоупорядоченный графит дает в этом диапазоне широкий пик с центром примерно на 28 эВ.

Были опубликованы ряд СЭЭП исследований и многослойных, и однослойных углеродных нанотруб (см., например, 4.81-4.83). Аджайян, Ииджима и Ичихаши из NEC записали СЭЭП спектры от многослойных нанотруб различного диаметра (4.81). Они обнаружили, что пик поглощения на объемном ($\pi + \sigma$) плазмоне сдвигался в сторону низкой энергии при уменьшении диаметра. Это указывало на то, что π электроны становятся менее делокализованными на трубах меньшего диаметра из-за вызванного кривизной напряжения, и поэтому они дают меньший вклад в такие коллективные возбуждения. В районе 280-300 эВ, где происходят возбуждения K оболочки, спектры были в общих чертах подобны графитовым. Для однослойных нанотруб пик поглощения на объемном ($\pi + \sigma$) плазмоне, как правило, сдвигается в более низкие чем для многослойных труб, энергии, хотя точное место этого пика, по-видимому, очень чувствительно к диаметру (4.83).

4.8. Нанотрубные полевые эмиттеры

Развитие катодов, имитирующих электроны под воздействием поля, всегда представляют интерес для множества потенциальных приложений в микроэлектронике и дисплеях. В частности, много усилий было затрачено на производство рядов из полевых эмиттеров для их использования в экранных дисплеях. Большинство исследований в этой области фокусировалось на размещении металлических конусов на кремниевых подложках с помощью

фотолитографической техники, хотя предлагалось множество и других возможных способов фабрикации (4.84). Высокая проводимость, острые окончания и длинная узкая форма углеродных нанотруб дали ряду групп ученых предположить, что они могут быть замечательными полевыми эмиттерами, и в этом были достигнуты некоторые весьма обещающие результаты (4.85).

Некоторые из первых экспериментов по полевой эмиссии были выполнены Вальтом де Хеером с коллегами (4.86). Эти исследователи использовали пленки из выровненных нанотруб, приготовленных описанным в Параграфе 2.9 способом. Используемое ими устройство показано на рис. 4.29. На тефлоновую подложку была нанесена пленка из выровненных нанотруб, которая была диаметром примерно 2 мм, а выше ее на расстоянии примерно 20 мкм разместили медную сетку электронного микроскопа. Анод размещался примерно на 1 см выше медной сетки. Докладывалось о плотностях тока до 0.1 A cm^{-1} при напряжениях примерно в 700 В. Такой уровень эмиссии был достаточен для получения изображения на покрытом фосфором дисплее. Другая работа в этой области включала демонстрацию полевой эмиссии плоского панельного дисплея, содержащего в качестве источника композит из нанотруб в эпоксидной смоле (4.87). Также очень интересно получение выстроенных рядов нанотруб с помощью каталитических методов, которые обсуждались в Главе 2 (стр.56). Этот подход дал весьма обещающие результаты (4.88).

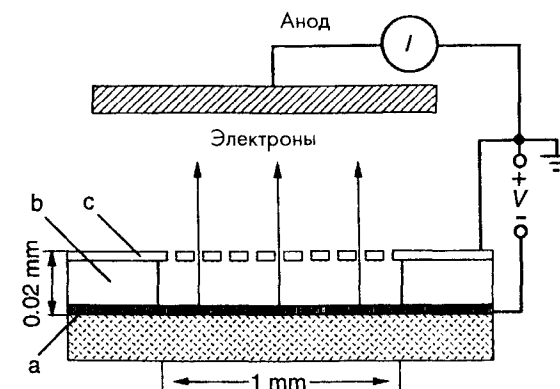


Рис. 4.29. Схематическая иллюстрация метода, используемого де Хеером и др. для измерения свойств полевой эмиссии с протяженных нанотруб (4.86).

Наряду с исследованием нанотрубных рядов также проводились эксперименты по полевой эмиссии с отдельных нанотруб. Самая ранняя работа в этой области возникла при исследованиях группой Смолли одиночных труб в качестве зондов в сканирующей туннельной и атомно-силовой микроскопии (см. Главу 6). Во время этих исследований они развили метод закрепления нанотруб на окончаниях обычных углеродных волокон, что позволило им определить характеристики полевой эмиссии отдельных труб (4.89). Интересно, что ими было обнаружено драматическое увеличение полевой эмиссии, когда трубы открывались при лазерном испарении или окислении. По-видимому, наиболее сильная эмиссия создавалась отдельными углеродными цепочками, которые отсоединялись от концов открытых труб. Яхачи Саито и его коллеги исследовали также полевую эмиссию с отдельных МСНТ. Они использовали открытые и закрытые нанотрубы как источники в микроскопе полевой эмиссии (4.90). Вслед за этими исследованиями возникает побуждение изучить возможность использования полевых эмиттеров из отдельных нанотруб в катодолучевых трубках или в электронных микроскопах.

4.9. Заключение

Многое в этой главе было связано с электронными свойствами углеродных нанотруб. Это, может быть, до сих пор самая активная область нанотрубных исследований, в которой сделаны наиболее впечатляющие достижения. В частности, замечательны эксперименты по проводимости одиночных нанотруб, которые представляют собой одно из наиболее замечательных достижений в возникающей области нанотехнологий. Вначале эти эксперименты были проделаны на многослойных нанотрубках, и они показали, что от трубы к трубе их сопротивление могло изменяться значительно. Это дало подтверждение теоретическому предсказанию того, что электронные свойства нанотруб зависят от структуры. Затем измерения на однослойных нанотрубках, проведенные с помощью СТМ и СТС, дали прямое доказательство связи между электронными характеристиками и структурой. Эксперименты на отдельных трубках, как на однослойных, так и на многослойных, также послужили доказательством их поведения по типу квантовой проволоки. Это проявилось и в других методах наблюдения, таких как, Раман-спектроскопия, и при конструировании наноскопических приборов, основанных на нанотрубках, о чем уже появились публикации.

Эти потрясающие результаты привели к некоторой догадке о нанотрубках как элементах, формирующих основу будущей «нанoeлектроники». Конечно верно, что будут нужны новые подходы, если миниатюризация будет продолжаться с той же скоростью, которую мы наблюдаем последние четыре десятилетия. В настоящее время наименьшие структурные черты, которые разрешаются на коммерческих кремниевых чипах, имеют размеры около 0.35 мкм. Возможна и дальнейшая микроминиатюризация до 0.1 мкм, но затем обычная фотография подходит к барьеру. На некотором этапе подход «сверху-вниз» для производства приборов может быть и должен смениться подходом «снизу-вверх». Существует много путей, по которым можно достигнуть этого, и все, основанное в некотором роде на углероде, оказывается предпочтительнее кремния (4.91). Конечно, углеродные нанотрубы имеют существенные преимущества перед некоторыми другими исследованными системами. Они химически неактивны, не подвластны пайерлсовскому искажению, и физически крепки и упруги. Однако конструкция необходимого прибора должна требовать громадное число нанотруб для их расположения на подложке с почти атомарной точностью. Можно ли представить себе путь, которым это может быть достигнуто? Недавняя работа Хонжая Дайя с коллегами (4.92) является одним из таких путей. Эта группа использовала кремневые пластины, покрытые островками железа микрометрового масштаба, для каталитического образования однослойных нанотруб. Появляющиеся трубы вырастали из таких каталитических областей, образуя в некоторых случаях мостики между соседними островками. Усовершенствование этой техники даст возможность формировать на подложке сложные схемы из нанотруб, хотя нужно сказать, что желаемая степень контроля остается еще вне нашей досягаемости.

В то время как электронные свойства углеродных нанотруб изучены детально, другим физическим свойствам уделено меньшее внимание. Имеются, например, всего несколько исследований по магнитным свойствам нанотруб, полученные результаты которых не всегда соответствовали теоретическим предсказаниям. Для нанотруб были предсказаны интересные оптические свойства, но опять существует только небольшое исследование в этой области. Вообще говоря, еще много чего должно быть изучено в физике углеродных нанотруб.

Литература

- (4.1) P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Phys. Rev.*, **71**, 622 (1947).
- (4.2) I. L. Spain. Electronic transport properties of graphite, carbons and related materials. *Chem. Phys. Carbon*, **16**, 119 (1981).
- (4.3) J. C. Slonczewski and P. R. Weiss. Band structure of graphite. *Phys. Rev.*, **109**, 272 (1958).
- (4.4) J. W. McClure. Band structure of graphite and de Haas-van Alphen effect. *Phys. Rev.*, **108**, 612 (1957).
- (4.5) R. R. Haering and S. Mrozowski. Band structure and electronic properties of graphite crystals. *Prog. Semicond.*, **5**, 273 (1960).
- (4.6) I. L. Spain. The electronic properties of graphite. *Chem. Phys. Carbon*, **8**, 1 (1973).
- (4.7) B. T. Kelly, *The physics of graphite*, Applied Science Publishers, London and New Jersey, 1981.
- (4.8) M.-F. Charlier and A. Charlier. The electronic structure of graphite and its basic origins. *Chem. Phys. Carbon*, **20**, 59 (1987).
- (4.9) M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus. Intercalation compounds of graphite. *Adv. Phys.*, **30**, 139 (1981).
- (4.10) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I. L. Spain and H. A. Goldberg. *Graphite fibers and filaments*, Springer-Verlag, Berlin, 1988.
- (4.11) M. Endo, Y. Hishiyama and T. Koyama. Magnetoresistance effect in graphitising carbon fibres prepared by benzene decomposition. *J. Phys. D*, **15**, 353 (1982).
- (4.12) P. Delhaes. Positive and negative magnetoresistances in carbons. *Chem. Phys. Carbon*, **7**, 193 (1971).
- (4.13) R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus. Electronic structure of graphene tubules based on C_{60} . *Phys. Rev. B*, **46**, 1804 (1992).
- (4.14) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and R. Saito. Physics of carbon nanotubes. *Carbon*, **33**, 883 (1995).
- (4.15) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eklund. *Science of fullerenes and carbon nanotubes*, Academic Press, San Diego, 1996.
- (4.16) N. Hamada, S. Sawada and A. Oshiyama. New one-dimensional conductors: graphitic micro-tubules. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1579 (1992).
- (4.17) J. W. Mintmire, B. I. Dunlap and B. T. White. Are fullerene tubules metallic? *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 631 (1992).
- (4.18) C. Kittel. *Solid state physics 5th Edition*. John Wiley, New York, 1976, p. 133.
- (4.19) R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus. Electronic structure of chiral graphene tubules. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2204 (1992).
- (4.20) R. E. Peierls. *Quantum theory of solids*, Oxford University Press, Oxford, 1955, p. 108.
- (4.21) K. Harigaya and M. Fujita. Dimerization structures of metallic and semiconducting fullerene tubules. *Phys. Rev. B*, **47**, 16563 (1993).
- (4.22) R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus. Electronic-structure of double-layer graphene tubules. *J. Appl. Phys.*, **73**, 494 (1993).
- (4.23) J.-C. Charlier and J.-P. Michenaud. Energetics of multilayered carbon tubules. *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 1858 (1993).
- (4.24) P. Lambin, L. Philippe, J.-C. Charlier and J.-P. Michenaud. Electronic band structure of multilayered carbon tubules. *Comp. Mat. Sci.*, **2**, 350 (1994).
- (4.25) M. Heiblum and L. F. Eastman. Ballistic electrons in semiconductors. *Sci. Amer.*, **256**(2), 65 (1987).
- (4.26) M. F. Lin and K. W.-K. Shung. Magnetoconductance of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, **51**, 7592 (1995).
- (4.27) L. Chico, L. X. Benedict, S. G. Louie and M. L. Cohen. Quantum conductance of carbon nanotubes with defects. *Phys. Rev. B*, **54**, 2600 (1996).
- (4.28) P. Lambin, J. P. Vigneron, A. Fonseca, J. B. Nagy and A. A. Lucas. Atomic structure and electronic properties of bent carbon nanotubes. *Synth. Met.*, **77**, 249 (1996).
- (4.29) L. Chico, V. H. Crespi, L. X. Benedict, S. G. Louie and M. L. Cohen. Pure carbon nanoscale devices: Nanotube heterojunctions. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 971 (1996).
- (4.30) P. G. Collins, A. Zettl, H. Bando, A. Thess and R. E. Smalley. Nanotube nanodevice. *Science*, **278**, 100 (1997).
- (4.31) H. Ajiki and T. Ando. Electronic states of carbon nanotubes. *J. Phys. Soc. Japan*, **62**, 1255 (1993).
- (4.32) H. Ajiki and T. Ando. Energy bands of carbon nanotubes in magnetic fields. *J. Phys. Soc. Japan*, **65**, 505 (1996).
- (4.33) R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus. Magnetic energy bands of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, **50**, 14698 (1994). [Erratum: *Phys. Rev. B*, **53**, 10408 (1996)].
- (4.34) T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature*, **358**, 220 (1992).
- (4.35) L. Langer, V. Bayot, E. Grivei, J.-P. Issi, J. P. Heremans, C. H. Oik, L. Stockman, C. Van Haesendonck and Y. Bruynseraede. Quantum transport in a multiwalled carbon nanotube. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 479 (1996).
- (4.36) H. Dai, E. W. Wong and C. M. Lieber. Probing electrical transport in nanomaterials: conductivity of individual carbon nanotubes. *Science*, **272**, 523 (1996).
- (4.37) T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi and T. Thio. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature*, **382**, 54 (1996).
- (4.38) S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang and W. A. de Heer. Carbon nanotube quantum resistors. *Science*, **280**, 1744 (1998).
- (4.39) A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer and R. E. Smalley. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science*, **273**, 483 (1996).
- (4.40) J. E. Fischer, H. Dai, A. Thess, R. Lee, N. M. Hanjani, D. L. Dehaas and R. E. Smalley. Metallic resistivity in crystalline ropes of single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, **55**, R4921 (1997).
- (4.41) M. Bockrath, D. H. Cobden, P. L. McEuen, N. G. Chopra, A. Zettl, A. Thess and R. E. Smalley. Single-electron transport in ropes of carbon nanotubes. *Science*, **275**, 1922 (1997).
- (4.42) S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs and C. Dekker. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires. *Nature*, **386**, 474 (1997).

- (4.43) J. W. G. Wildoer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley and C. Dekker. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature*, **391**, 59 (1998).
- (4.44) T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim and C. M. Lieber. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature*, **391**, 62 (1998).
- (4.45) S. J. Tans, A. R. M. Verschueren and C. Dekker. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature*, **393**, 49 (1998).
- (4.46) R. S. Lee, H. J. Kim, J. E. Fischer, A. Thess and R. E. Smalley. Conductivity enhancement in single-walled carbon nanotube bundles doped with K and Br. *Nature*, **388**, 255 (1997).
- (4.47) A. M. Rao, P. C. Eklund, S. Bandow, A. Thess and R. E. Smalley. Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from Raman scattering. *Nature*, **388**, 257 (1997).
- (4.48) R. C. Haddon, A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, S. J. Duclos, K. B. Lyons, B. Miller, J. M. Rosamilia, R. M. Fleming, A. R. Kortan, S. H. Glarum, A. V. Makhija, A. J. Muller, R. H. Eick, S. M. Zaharak, R. Tycko, G. Dabbagh and F. A. Thiel. Conducting films of C₆₀ and C₇₀ by alkali metal doping. *Nature*, **350**, 320 (1991).
- (4.49) G. Wagoner. Spin resonance of charge carriers in graphite. *Phys. Rev.*, **118**, 647 (1960).
- (4.50) F. J. Dyson. Electron spin resonance absorption in metals. II. Theory of electron diffusion and the skin effect. *Phys. Rev.*, **98**, 349 (1955).
- (4.51) I. C. Lewis and L. S. Singer. Electron spin resonance and the mechanism of carbonization. *Chem. Phys. Carbon*, **17**, 1 (1981).
- (4.52) J. B. Jones and L. S. Singer. Electron spin resonance and the structure of carbon fibers, *Carbon*, **20**, 379 (1982).
- (4.53) M. Kosaka, T. W. Ebbesen, H. Hiura and K. Tanigaki. Electron spin resonance of carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, **225**, 161 (1994).
- (4.54) M. Kosaka, T. W. Ebbesen, H. Hiura and K. Tanigaki. Annealing effect on carbon nanotubes. An ESR study. *Chem. Phys. Lett.*, **233**, 47 (1995).
- (4.55) O. Chauvet, L. Forro, W. Bacsá, D. Ugarte, B. Doudin and W. A. de Heer. Magnetic anisotropies of aligned carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, **52**, R6963 (1995).
- (4.56) P. Petit, E. Jouguelet, J. E. Fischer, A. G. Rinzler and R. E. Smalley. Electron spin resonance and microwave resistivity of single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, **56**, 9275 (1997).
- (4.57) R. C. Haddon. Magnetism of the carbon allotropes. *Nature*, **378**, 249 (1995).
- (4.58) H. Ajiki and T. Ando. Magnetic properties of carbon nanotubes. *J. Phys. Soc. Japan*, **62**, 2470 (1993). [Erratum, *J. Phys. Soc. Japan*, **63**, 4267 (1994).]
- (4.59) H. Ajiki and T. Ando. Magnetic properties of ensembles of carbon nanotubes. *J. Phys. Soc. Japan*, **64**, 4382 (1995).
- (4.60) M. F. Lin and W.-K. Shung. Magnetization of graphene tubules. *Phys. Rev. B*, **52**, 8423 (1995).
- (4.61) A. P. Ramirez, R. C. Haddon, O. Zhou, R. M. Fleming, J. Zhang, S. M. McClure and R. E. Smalley. Magnetic susceptibility of molecular carbon: Nanotubes and fullerite. *Science*, **265**, 84 (1994).
- (4.62) X. K. Wang, R. P. H. Chang, A. Patashinski and J. B. Ketterson. Magnetic-susceptibility of buckytubes. *J. Mater. Res.*, **9**, 1578 (1994).
- (4.63) F. Huaxiang, Y. Ling and X. Xide. Optical properties for graphene microtubules of different geometries, *Solid State Commun.*, **91**, 191 (1994).

- (4.64) X. G. Wan, J. M. Dong and D. Y. Xing. Symmetry effect on the optical properties of armchair and zigzag nanotubes. *Solid State Commun.*, **107**, 791 (1998).
- (4.65) X. G. Wan, J. M. Dong and D. Y. Xing. Optical properties of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, **58**, 6756 (1998).
- (4.66) J. Jiang, J. M. Dong, X. G. Wan and D. Y. Xing. A new kind of nonlinear optical material: the fullerene tube. *J. Phys. B*, **31**, 3079 (1998).
- (4.67) V. A. Margulis and T. A. Sizikova. Theoretical study of third-order nonlinear optical response of semiconductor carbon nanotubes. *Physica B*, **245**, 173 (1998).
- (4.68) W. A. de Heer, W. S. Bacsá, A. Chatelain, T. Gerfin, R. Humphrey-Baker, L. Forro and D. Ugarte. Aligned carbon nanotube films: production and optical and electronic properties. *Science*, **268**, 845 (1995).
- (4.69) R. A. Jishi, L. Venkataraman, M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus. Phonon modes in carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, **209**, 77 (1993).
- (4.70) R. A. Jishi, D. Inomata, K. Nakao, M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus. Electronic and lattice properties of carbon nanotubes. *J. Phys. Soc. Japan*, **63**, 2252 (1994).
- (4.71) R. A. Jishi, L. Venkataraman, M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus. Symmetry properties of chiral carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, **51**, 11176 (1995).
- (4.72) P. C. Eklund, J. M. Holden and R. A. Jishi. Vibrational-modes of carbon nanotubes - spectroscopy and theory. *Carbon*, **33**, 959 (1995).
- (4.73) H. Hiura, T. W. Ebbesen, K. Tanigaki and H. Takahashi. Raman studies of carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, **202**, 509 (1993).
- (4.74) J. Kastner, T. Pichler, H. Kuzmany, S. Curran, W. Blau, D. N. Weldon, M. Delamesiere, S. Draper and H. Zandbergen. Resonance Raman and infrared spectroscopy of carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, **221**, 53 (1994).
- (4.75) W. S. Bacsá, D. Ugarte, A. Chatelain and W. A. de Heer. High-resolution electron microscopy and inelastic light scattering of purified multishelled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, **50**, 15473 (1994).
- (4.76) J. M. Holden, P. Zhou, X.-X. Bi, P. C. Eklund, S. Bandow, R. A. Jishi, K. D. Chowdhury, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus. Raman-scattering from nanoscale carbons generated in a cobalt-catalyzed carbon plasma. *Chem. Phys. Lett.*, **220**, 186 (1994).
- (4.77) D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. German, R. Savoy, J. Vasquez and R. Beyers. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, **363**, 605 (1993).
- (4.78) A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus. Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes. *Science*, **275**, 187 (1997).
- (4.79) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund and R. Saito. Carbon nanotubes. *Physics World*, **11**(1), 33 (1998).
- (4.80) R. F. Egerton. *Electron energy loss spectroscopy in the electron microscope* (2nd Ed.), Plenum, New York and London, 1996.
- (4.81) P. M. Ajayan, S. Iijima and T. Ichihashi. Electron-energy-loss spectroscopy of carbon nanometer-size tubes. *Phys. Rev. B*, **47**, 6859 (1993).
- (4.82) R. Kuzuo, M. Terauchi and M. Tanaka. Electron energy-loss spectra of carbon nanotubes, *Jap. J. Appl. Phys.*, **31**, L1484 (1992).

- (4.83) R. Kuzuo, M. Terauchi, M. Tanaka and Y. Saito. Electron energy-loss spectra of single-shell carbon nanotubes, *Jap. J. Appl. Phys.*, **33**, L1316 (1994).
- (4.84) I. Brodie and C. A. Spindt. Vacuum microelectronics. *Adv. Electron. Electron Phys.*, **83**, 1 (1992).
- (4.85) R. F. Service. Nanotubes show image-display talent. *Science*, **270**, 1119 (1995).
- (4.86) W. A. de Heer, A. Chatelain and D. Ugarte. A carbon nanotube field-emission electron source. *Science*, **270**, 1179 (1995).
- (4.87) Q. H. Wang, A. A. Setlur, J. M. Lauerhaas, J. Y. Dai, E. W. Seelig and R. P. H. Chang. A nanotube-based field-emission flat panel displa. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2912 (1998).
- (4.88) Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal and P. N. Provencio. Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass. *Science*, **282**, 1105 (1998).
- (4.89) A. G. Rinzler, J. H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S. G. Kim, D. Tomanek, P. Nordlander, D. T. Colbert and R. E. Smalley. Unravelling nanotubes: field emission from an atomic wire. *Science*, **269**, 1550 (1995).
- (4.90) Y. Saito, K. Hamaguchi, K. Hata, K. Uchida, Y. Tasaka, F. Ikazaki, M. Yumura, A. Kasuya and Y. Nishina. Conical beams from open nanotubes. *Nature*, **389**, 554 (1997).
- (4.91) D. Bradle. Grays the size of a paperback. *Chem. Soc. Rev.*, **24**, 379 (1995).
- (4.92) J. Kong, H. T. Soh, A. M. Cassell, C. F. Quate and H. Dai. Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers. *Nature*, **395**, 878 (1998).

ГЛАВА 5

НОНОКАПСУЛЫ И НАНОТЕСТ-ТРУБЫ

Дедалус ... теперь в поиске путей встраивания «окон» в эту структуру таким образом, чтобы через них можно было захватить или обмениваться внутренними молекулами ...

Дэвид Джонс, New Scientist, 3 ноября, 1966

Когда Дедалус мечтал о полых графитовых молекулах в середине шестидесятых, он полагал, что они будут служить идеальными молекулярными контейнерами, что теперь и доказано. Первая демонстрация этого появилась как раз через несколько дней после открытия C_{60} в сентябре 1985 г., когда Крото, Смолли и их коллеги получили первый металлофуллерен $La@C_{60}$ (5.1). Она не только дала дополнительное, а, может быть, и окончательное доказательство того, что гипотеза каркаса оказалась правильной, но и ознаменовала собой начало целой новой области молекулярной науки. Последующее исследование показало, что много других атомов от инертных газов вплоть до урана можно поместить внутрь фуллеренов (5.2, 5.3), хотя проверка свойств таких материалов оказалась трудной, так как до настоящего времени они могут быть получены только в малых количествах. Также интересна идея раскрытия фуллеренов химическим воздействием, чтобы позволить другим молекулам входить в них или выходить (5.4), — это в точности путь, который предусматривал Дедалус.

Когда появились нанотрубы и наночастицы, было естественным попытаться ввести другие материалы в их внутренние полости. Испытали два подхода, и оба оказались успешными. Первый включал выполнение дугового распыления обычным путем, но с анодом, содержащим немного материала, который нужно было капсулировать. Такая технология, оказывается, вообще предпочтительнее для формирования заполненных наночастиц, чем для нанотруб. Она применима в основном к материалам, которые могут выживать при экстремальных условиях электрической дуги. Второй подход заключался в открывании каркасов химическими путями и затем вводе материала во внутрь, с расчетом на капиллярный эффект. Он показал себя как наилучший метод заполнения нанотруб и что он также может

применяться для относительно хрупких материалов, включая биологические молекулы. Исследование по раскрытию и заполнению углеродных нанотрубок и наночастиц является одним из активных направлений науки о фуллеренах и может привести к применению в таких разнообразных областях, как магнитные частицы и биосенсоры. В этой главе будут подробно обсуждаться методы, применяемые для раскрытия и заполнения углеродных нанотрубок и наночастиц, и их возможные приложения. Впрочем, вначале дадим краткий обзор по эндоэдральным фуллеренам.

5.1. Металлофуллерены

Рассматривая, какой атом может быть хорошим кандидатом для внедрения, Крото, Смолли и его коллеги выбрали сначала железо, полагая, что этот атом может подойти и для введения в C_{60} молекулу так же хорошо, как он входит в «сэндвич-соединение» ферроцена. Однако этот выбор оказался неудачным, и они начали рассматривать другие альтернативы. Джим Хиит, студент Смолли, убедился в том, что лантан должен быть хорошим кандидатом. Он аргументировал это тем, что внутренность бакибола может походить на богатое электронами окружение лантана в LaF_6 . Это инспирировало выбор, и отдельные атомы лантана были успешно внедрены в C_{60} сразу через неделю после первого наблюдения самого C_{60} (5.1). Был использован метод испарения графита, пропитанного лантаном, при тех же условиях, которые использовались для получения C_{60} . Чуть позднее были также закапсулированы кальций, барий и стронций. Стало ясно, что зародилась новая ветвь органометаллической химии с перспективой производства целого ряда новых молекулярных материалов широкого спектра свойств. Однако значительного дальнейшего прогресса нужно было ожидать только от открытия методов синтеза больших объемов материала.

Первые макроскопические количества эндоэдральных фуллеренов были получены в 1991 г. с помощью метода Кретчмера - Хаффмана, но с использованием усовершенствованной группой Смолли установки для испарения графита в наполненной гелием трубнообразной печи с высокой температурой. Были получены миллиграммовые количества лантаносодержащих фуллеренов (5.5), когда чистые графитовые стержни были помещены в композитные мишени из порошкового графита и окиси лантана. Так же, как и $La@C_{60}$ (где символ @ означает капсулирование), материал включал еще $La@C_{70}$, $La@C_{74}$ и $La@C_{82}$, среди которых наиболее стабильным оказался $La@C_{82}$.

Причины весьма удивительной стабильности $La@C_{82}$ полностью не понятны, но, вероятнее всего, они связаны с электронной структурой фуллереновых молекул. Вычисления по Хюккелю показывают, что C_{60} имеет закрытую электронную оболочку, так что электроны, перешедшие с внедренного атома металла, будут садиться на антисвязывающие орбитали, делая молекулу менее стабильной (5.6). С другой стороны, вычисления по Хюккелю указывают на то, что в C_{82} до полностью заполненной конфигурации не достает два электрона. Таким образом, приход двух электронов от атома металла должен привести к стабильной структуре с полностью закрытой оболочкой. К сожалению, для этой простой модели полагают (5.7), что атом La, имеющий валентность 3, должен в $La@C_{82}$ куда-то деть один неспаренный электрон. Поэтому имеется разрыв в нашем понимании того, почему определенные фуллерены получаются более лучшими «контейнерами», чем другие. Прогресс в этой области может помочь понять процесс заполнения нанотрубок и других фуллереноподобных углеродов, который рассматривается ниже. Сейчас уже имеется обширная литература по металлофуллеренам и опубликован ряд обзоров (5.2., 5.3).

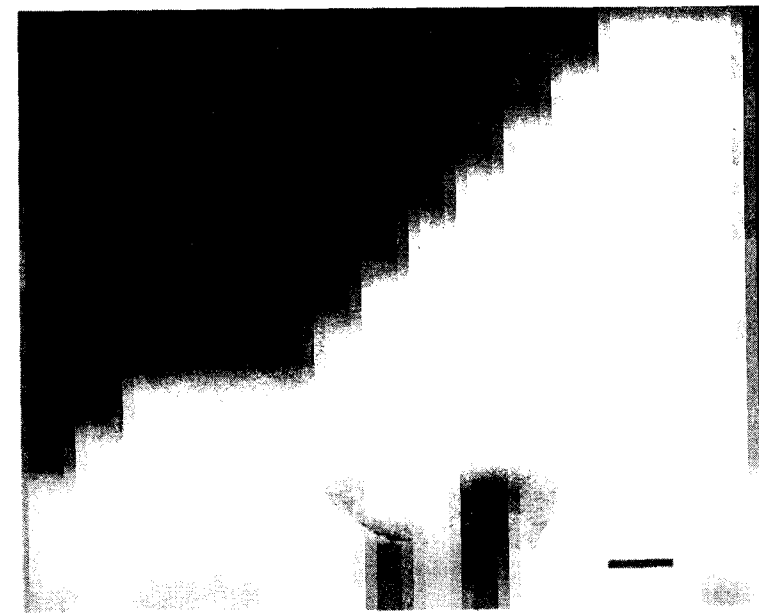


Рис. 5.1. Кристаллы карбида лантана, закапсулированные в углеродные наночастицы, изготовленные при помощи дугового распыления (5.10). Масштабная шкала 10 нм.

5.2. Заполнение нанотруб и наночастиц при дуговом испарении

5.2.1. Ранние работы

В первых попытках внести инородный материал в нанотрубы использовали метод дугового испарения смеси графита и окиси лантана, следуя работе Хита по C_{60} . Так, вместо применения чисто графитовых электродов был просверлен анод, куда поместили смесь окиси лантана и графита. Дуговой разряд осуществляли обычным путем и собирали углерод, осажденный на катоде. Такого рода эксперименты были выполнены одновременно группой Родни Руоффа в США (5.8) и группой Йахачи Саито из Японии (5.9). Они получили идентичные результаты: вместо заполненных нанотруб катодная сажа содержала значительное число заполненных наночастиц, как показано на рис. 5.1 (остается совершенно непонятным, почему таким путем получались предпочтительно наночастицы, а не нанотрубы). Микроснимок отдельной заполненной частицы показан на рис. 5.2. Изображение решетки и электронная дифракция показали, что внутри наночастицы был монокристаллический карбид лантана LaC_2 , а не чистый лантан. Удивительной стороной этой работы было то, что обычно гигроскопический LaC_2 , по-видимому, был защищен от воздействия влаги даже после нескольких дней экспозиции на воздухе, демонстрируя полную закрытость наночастицы.

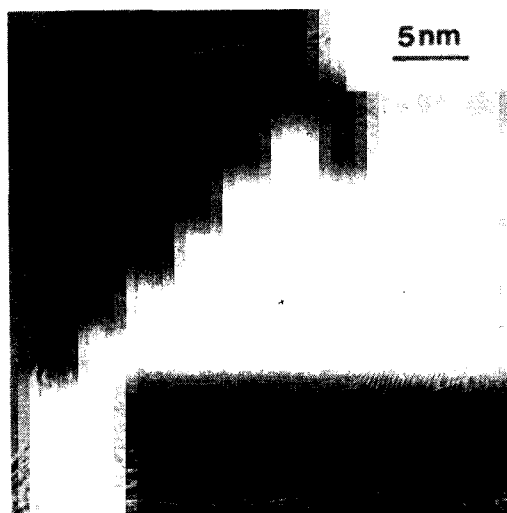


Рис. 5.2. Отдельная наночастица, заполненная карбидом лантана (из работы Йахачи Саито). Масштабный отрезок 5 нм

5.2.2. Дальнейшие исследования

Сразу же после первой работы было проведено множество экспериментов с заполненными нанокapsулами, полученными при помощи метода модифицированных электродов (5.10-5.24). В основном в этих исследованиях наблюдались, как правило, заполненные наночастицы, а не заполненные нанотрубы, хотя последние при этом также обнаруживались. Яркий пример заполненной нанотрубы, изготовленной дуговым распылением в работе Йоуичи Мураками с коллегами (5.13)), показан на рис. 5.3. Было показано, что не все металлы способны капсулироваться и что разные элементы могут по-разному влиять на тип материала, получаемого при дуговом распылении. Наиболее детальные исследования в этой области провели группа Саито (5.10, 5.11, 5.14-5.17) и Супапан Серафин с коллегами из Университета Аризоны (5.12, 5.18, 5.19). Они провели эксперименты по инкапсуляции с большинством металлических элементов Периодической таблицы (плюс бор и кремний). Обширное исследование, сосредоточенное в основном на инкапсуляции магнитных материалов было также проведено Сарой Маджетич с коллегами из Карнеги Меллон Университета (5.20-5.22). Микроснимок инкапсулированных Co-частиц, изготовленных этой группой, показан на рис. 5.4. Сама работа обсуждается ниже.

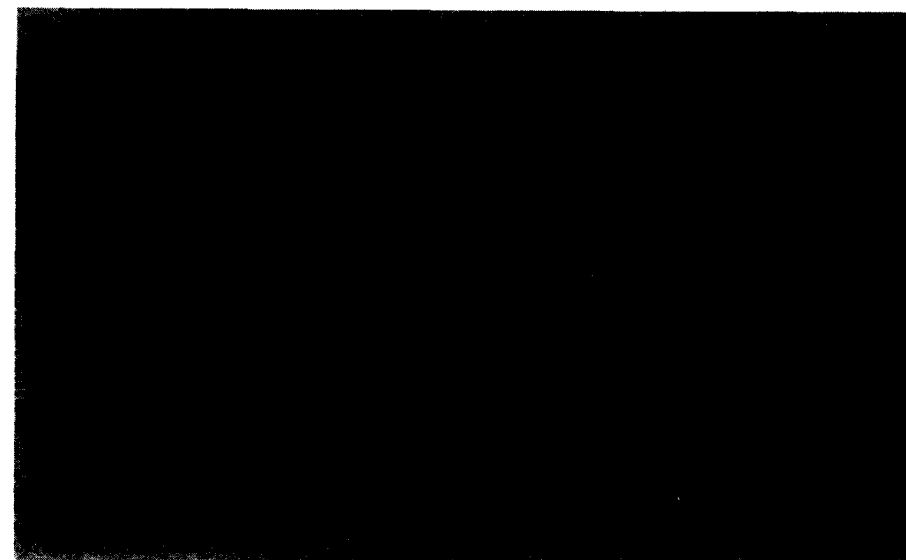


Рис. 5.3. Нанотрубное капсулирование кристалла карбида тантала (5.13). Масштабная шкала 10 нм.

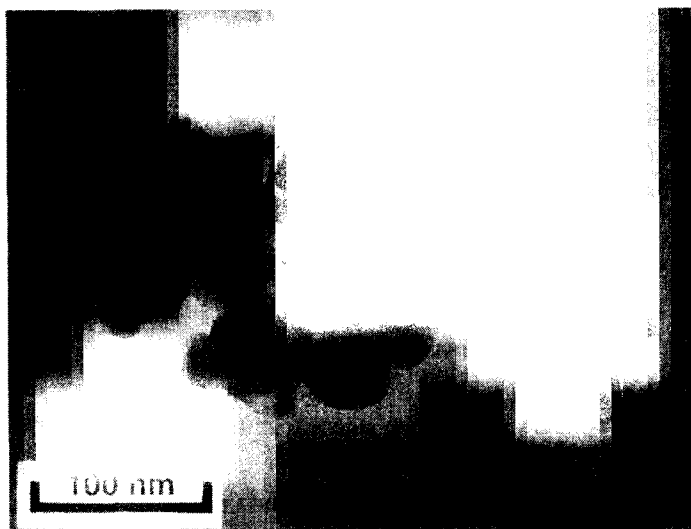


Рис. 5.4. Закапсулированные кристаллы кобальта, обнаруженные в саже камеры после дугового распыления. Любезно предоставлено Сарой Маджетич.

Серафин с сотрудниками нашли, что элементы, которые они изучали, могут быть распределены по четырем категориям (5.12):

1. Элементы, которые капсулируются в виде своих карбидов (В, V, Cr, Mn, Y, Zr, Nb, Mo).
2. Элементы, которые не капсулируются, но допускают образование углеродных наночастиц и нанотрубок (Cu, Zn, Pd, Ag, Pt).
3. Элементы, которые образуют стабильные карбиды, поглощая весь углерод, обеспечивающий формирование наноструктур (Al, Si, Ti, W).
4. Металлы из железной группы Fe, Co, Ni, которые стимулируют образование однослойных нанотрубок и «нанокapпель» в обычном дуговом распылении.

Капсулированные частицы обычно находили в катодной саже, или «окаине», хотя в случае с бором покрывающие его частицы нашли в саже, осажженной на стенках камеры. Как отмечают Серафин с коллегами, это может быть связано с тем, что бор, как известно, действует как катализатор при процессе образования графита. В случае с железной группой металлов (Fe, Co, Ni) Серафин с коллегами добивались капсуляции при помощи

специальных методов, которые ранее разработали Дравид и др. (5.23). Их особенность состояла в использовании вертикальной геометрии электродов, в которой анод представляет собой графитовый тигель, заполненный металлом. Кроме того, в щель между электродами во время образования дуги направляли струю гелия. Заполненные наночастицы находили в осадке сажи на стенках распылительного сосуда. Рентгеновская дифракция показала, что содержимое наночастиц являлось не карбидом, а представляло собой металлическую фазу.

Саито с сотрудниками провели эксперименты по дуговому распылению редкоземельных металлов и обнаружили, что большинство из них (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm и Lu), но не все (Sm, Eu и Yb), капсулируются в виде карбидов (5.9-5.11, 5.15, 5.16). Они добились также капсуляции Fe, Co и Ni. Капсулированные этими металлами частицы были найдены как в катодной саже, так и в саже со стенок, хотя в последнем случае нанокристаллы чаще были заключены в аморфный углерод, чем в упорядоченный графит, как показано на рис. 5.4. В отличие от Серафина и его коллег группа Саито не применяла специальные методы дугового распыления для достижения капсуляции металлов железной группы, при этом они чаще получали в качестве капсулированного материала карбид, а не чистый металл. Эти исследователи сообщали также о капсуляции металлов платиновой группы (5.17).

Хотя, как казалось при дуговом распылении с модифицированными электродами скорее должны образовываться заполненные наночастицы, чем заполненные нанотрубы, тем не менее французские ученые исследовали получение заполненных нанотрубок именно таким способом (5.24). Они успешно использовали дуговое распыление для получения нанотрубок, заполненных различными переходными и щелочноземельными элементами, а также во многих случаях обнаружили, что можно достичь практически полное заполнение труб.

Факторы, так или иначе влияющие на способность отдельных элементов капсулироваться, обсуждали сразу несколько групп ученых (5.10-5.12, 5.22, 5.24). Саито предположил, что важную роль может играть величина давления пара вводимых элементов, отмечая, что способные к капсуляции щелочноземельные металлы относятся к группе металлов с относительно слабым давлением пара, в то время как давление пара некапсулированных материалов в основном высокое. Конечно, следует ожидать, что огнеупорные материалы будут более готовы к капсуляции в катодной саже, чем летучие материалы. Однако, как замечают Серафин с коллегами, этому критерию не подчиняются переходные металлы (5.12). Такие металлы как,

V, Cr, Mn и Y, обладающие высоким давлением пара, капсулировались легко. Маджетич и ее коллеги (5.20) выдвинули предположение о том, что капсуляция не происходит, если материалы имеют низкие температуры плавления или если их карбиды обладают высокими температурами плавления, но это не проявляется во всех случаях. Серафин с коллегами высказали мысль о том, что склонность элементов к формированию карбида может быть решающей в капсуляции (5.12), хотя и для этого правила есть исключения. Французская группа ученых предположила, что электронная структура металлов может играть важную роль в определении той или иной возможности их капсулирования (5.24). Очевидно, что в настоящее время не удалось достичь консенсуса в этом спорном вопросе и требуется дальнейшая работа.

5.3. Приготовление заполненных наночастиц из микропористого углерода

Не так давно автор данной книги с коллегами развили простой метод изготовления заполненных углеродных наночастиц, не связанный с дуговым распылением (5.25, 5.26). Этот метод возник благодаря исследованиям неграфитизированного углерода (см. стр. 50). Эти эксперименты показали, что в результате высокотемпературных обработок данного материала могут

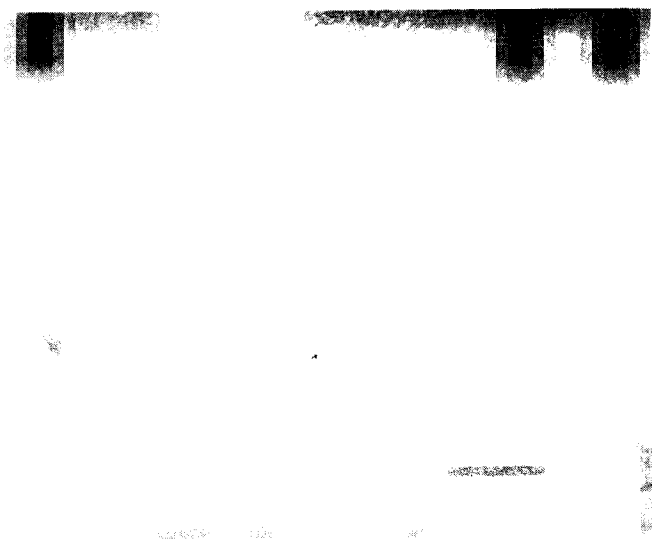


Рис. 5.5. Углеродные наночастицы, заполненные карбидом молибдена, изготовленные нагреванием неграфитизированного углерода (5.26). Масштабная шкала 10 нм.

образоваться закрытые углеродные наночастицы. Чтобы приготовить заполненные углеродные наночастицы, неграфитизированный углерод сначала необходимо обогатить солью капсулируемого металла. Например, для получения наночастиц, заполненных молибденом, углерод насыщали гептамолибдатом аммония. Высушенную смесь обрабатывали при температурах 1800–2500°C, чтобы получить материал со многими заполненными наночастицами. Необходимо отметить, что заполненные углеродные наночастицы можно получить при температурах гораздо ниже тех, что используются для образования наночастиц из чистого углерода. Это указывает на то, что частицы с капсулированным материалом действуют как шаблоны, которые помогают формированию графитовых слоев.

Типичные заполненные углеродные наночастицы, приготовленные тепловой обработкой насыщенного неграфитизированного углерода, показаны на рис. 5.5. В этом случае содержимое представляет собой карбид молибдена. Частицы, полученные таким образом, очень похожи на частицы, изготовленные дуговым распылением. Их размер составляет примерно 10–500 нм. В некоторых случаях наблюдали щели между заключенным материалом и углеродной оболочкой, тогда как другие каркасы были заполнены полностью. В настоящее время выход заполненных углеродных наночастиц при таком способе мал, и требуется оптимизация этого метода. Если она удастся, то данный подход станет намного более практичным источником получения заполненных наночастиц, чем дуговое распыление.

5.4. Свойства заполненных наночастиц

5.4.1. Защита от деградации под воздействием окружающей среды

Способность углеродных наночастиц предохранять капсулированный гигроскопический LaC_2 от воздействия влаги была замечена еще в ранних исследованиях (см. выше). Последующие работы подтвердили удивительное свойство наночастиц защищать капсулированный материал от воздействия окружающей среды. Так, Йахачи Саито показал, что гигроскопические карбиды, капсулированные в наночастицы, остаются стабильными даже после годового воздействия воздуха (5.11). Кроме того, группа Саито провела эксперимент, специально направленный на то, чтобы испытать защитные свойства углеродных оболочек (5.16). В данном эксперименте частицы с внедренным железом подвергались воздействию среды с относительной влажностью 85% при температуре 80°C в течение 7 дней.

По истечении этого периода рентгеновская дифракция показала отсутствие окисления, в то время как контрольный образец, состоящий из незащищенных частиц железа такого же диаметра, практически окислился при подобной обработке. К тому же Йоситака Йосида из Иваки Мейзи Университета показал, что CeC_2 , капсулированный в наночастице, не изменяется в горячей концентрированной серной кислоте, даже несмотря на то, что чистый CeC_2 при этих же условиях должен быть весьма нестойким (5.27). Химическая инертность капсулированных наночастиц могла бы оказаться очень важной в приложениях, обсуждаемых в следующих двух параграфах.

5.4.2. Капсулирование магнитных материалов

Было выдвинуто предположение, что покрытые углеродом магнитные наночастицы должны находить важное применение в таких областях, как магнитное хранение данных, ксерография и ЯМР-визуализация (5.22). Углеродный слой играл бы роль магнитной изоляции частиц, позволяя тем самым избежать проблем, связанных с взаимодействием близко расположенных магнитных доменов, и препятствовал бы их окислению. Кроме того, смазочные свойства графитовых покрытий могли бы быть полезны в приложениях, связанных с магнитной записью. Возможность использования в приложениях послужила стимулом значительного числа исследований по капсулированию магнитных материалов в углеродных наночастицах. Несколько групп ученых показали, что ферромагнитные металлы Fe, Co и Ni сохраняют свои магнитные свойства при внедрении в углеродные наночастицы (5.19-5.23). К тому же Маджетич с коллегами продемонстрировали суперпарамагнетизм наночастиц Co (5.21, 5.22). Эта группа также рассмотрела использование дугового распыления для капсуляции магнитов из сплавов. Например, они использовали металлический прекурсор Sm_2Co_7 для получения Sm-Co-C-частиц. Эти сплавы обладают большими магнитными моментами и константами анизотропии, и поэтому замечательные частицы подобных материалов должны обладать более ценными свойствами, чем просто ферромагнитные переходные металлы. Несомненно, что работа в этой важной области будет продолжена.

5.4.3. Капсулирование радиоактивных материалов

Другое возможное приложение заполненных наночастиц связано с радиоактивными материалами. Если бы радионуклиды можно было заключить в цельные углеродные нанокapsулы и при этом показать, что

полученные наночастицы стабильны, то тем самым получили бы новый метод устранения радиоактивных отходов. В качестве альтернативы радиоизотопы, помещенные в углеродные наночастицы, могут быть полезны в ядерной медицине, в радиотерапии или при получении изображений (более подробно см. следующий параграф). Уже некоторое время эти идеи витают в воздухе, но в открытой литературе опубликовано лишь ограниченное число работ по данному предмету. В 1992 г. сотрудники группы Смолли изготовили урановый металлофуллерен $\text{U}@C_{28}$ (5.28), после появилось еще несколько эндоэдральных металлофуллеренов, содержащих радиоактивные атомы. Например, японские ученые получили радиоактивные атомы ^{159}Gd и ^{161}Tb в C_{82} , облучая $\text{Gd}@C_{82}$ в ядерном реакторе. Они обнаружили, что металлофуллерен не изменяется при энергетической отдаче при β -распаде капсулированных металлических атомов. Спустя короткое время другая японская группа получила карбиды актинидов, внедренные в углеродные наночастицы (5.30). Карбиды тория были капсулированы дуговым распылением графитовых стержней, содержащих торированный вольфрам, тогда как наночастицы с карбидом урана получили, используя стержни, заполненные только урановой рудой. Исследователи определили, что наночастицы, заполненные этими радиоактивными материалами, остаются стабильными более года. Капсулирование карбида урана в углеродных наночастицах при помощи методов дугового распыления было также продемонстрировано аргентинскими и французскими учеными (5.31). И снова заполненные наночастицы оказались вполне стабильными. Заполнить нанотрубы диоксидом урана удалось Эдману Тзангу с коллегами из Оксфорда при помощи химических методов (5.32), о них рассказывается ниже.

Влияние нейтронного излучения на структуру углеродных наночастиц, содержащих карбид молибдена, исследовала японская группа ученых, возглавляемая Ацую Касуйя (5.33). Частицы облучали в ядерном реакторе в течение 6 дней потоком 10^{14} Н см⁻² с⁻¹. Гамма-спектрометрия показала, что содержащийся в облученных образцах ^{99}Mo преобразовался в ^{98}Mo и распался до ^{99}Tc . Электронная микроскопия показала, что углеродные капсулы испытывали некоторое разрушение вследствие излучения, хотя это, казалось бы, было вызвано скорее ядерными реакциями в карбиде молибдена, чем прямым воздействием нейтронного излучения.

Несомненно, что среди ученых в последнее время наблюдается рост интереса к капсулированию радиоактивных материалов в углеродных

наночастицах. Однако возникают очевидные проблемы безопасности при использовании метода дугового распыления для капсуляции радиоизотопов, поэтому альтернативные методы, например горячая обработка насыщенных углеродов, могут быть более подходящими в данной области.

5.5. Технегаз

Обсуждение заполненных углеродных наночастиц было бы неполным без упоминаний о веществе «технегаз», используемом для медицинских изображений. Разработка этого продукта началась в конце 70-х – начале 80-х годов, когда группа ученых Австралийского Национального Университета в Канберре занималась изготовлением вентиляционного вещества, содержащего радиоизотоп технеций-99m (где m означает метастабильный). Цель работы состояла в том, чтобы получить газ, после вдыхания которого можно было бы увидеть легкие в камере, чувствительной к γ -лучам. В 1984-м сотрудники этой группы определили, что этого можно достичь, используя технику одно-временного испарения $^{99}\text{Tc-m}$ и графита в аргоне (5.34). Аэрозоль, полученный таким образом, оказался вполне устойчив, и его мог вдыхать пациент, а сам метод приобрел огромную ценность в диагностике болезни легких; сегодня изображение, основанное на технегазе, используют по всему миру.

Несмотря на успех технегаза как диагностического вещества, точная природа $^{99}\text{Tc-m}$ -переносящих частиц сначала не была ясна. В своей статье (5.34) канберровская группа полагала, что техногаз – это радиоактивная сажа, но не представляла ее детальную структуру. Когда в 1985 г. был открыт C_{60} , Билл Барч, руководитель группы, был ошеломлен похожестью метода получения фуллеренов и способа производства технегаза. Становилось похоже, что техногаз вполне мог быть фуллеренородственным материалом. (Это повышало вероятность того, что патенты технегаза в действительности могли скрывать в себе методику производства фуллеренов (5.35).) Первоначальная догадка была основана на том, что аэрозоль состоял из $^{99}\text{Tc-m}$ -металлофуллеренов. Однако в более поздних работах, благодаря использованию электронной микроскопии высокого разрешения (например, 5.36), было показано, что в действительности частицы $^{99}\text{Tc-m}$ в техногазе представляют собой довольно большие кристаллы, обычно от 10 до 100 нм в диаметре, покрытые углеродом, который мог быть или графитным, или аморфным. Таким образом, применение технегаза в медицине, вероятно, представляет собой первое коммерческое приложение заполненных углеродных наночастиц.

5.6. Раскрытие и заполнение нанотруб при использовании химических методов и капиллярности

5.6.1. Работа Аджайяна и Ииджимы

В то время как Саито, Руофф и их сотрудники пытались создать заполненные нанотрубы, используя модифицированные аноды, Пуликель Аджайян и Сумио Ииджима весьма успешно исследовали различные виды воздействия материалов на нанотрубы (5.37). В теоретической работе (5.38) содержалось предположение, что открытые нанотрубы должны действовать как «нанопипетки», всасывая жидкость капиллярным образом. Аджайян и Ииджима решили проверить эту идею обработкой образцов из труб расплавленным свинцом, ожидая, что часть свинца будет втянута в открытые трубы. В своем методе они сначала при помощи электронно-лучевого распыления осаждали в вакууме частицы свинца на трубы, а после нагревали всю систему в воздухе при 400°C , температуре, достаточной для плавления свинца. Когда ученые исследовали при помощи ТЭМ получающиеся образцы, то обнаружили, что небольшая часть нанотруб оказалась практически заполненной (примеры показаны на рис. 5.6). Заполнения достигали нескольких сотен нанометров,

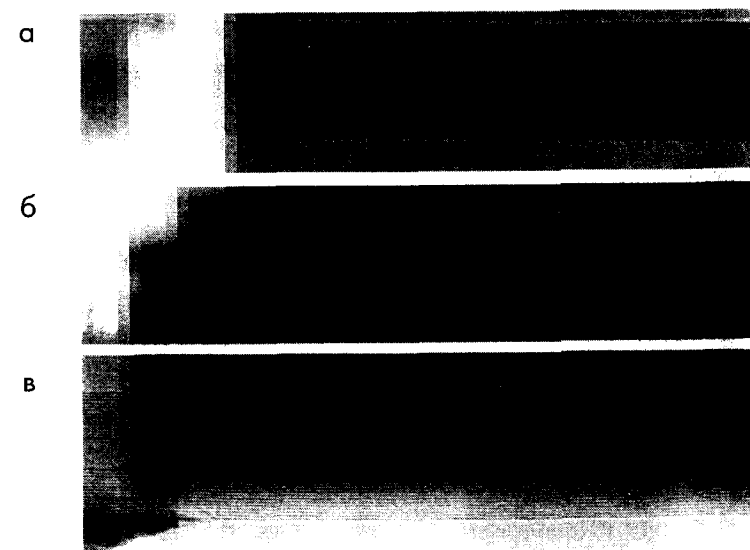


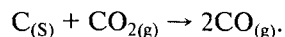
Рис. 5.6. Нанотрубы, заполненные свинцом или оксидом свинца, изготовленные Аджайяном и Ииджимой с использованием капиллярности (5.37).

но часто они блокировались внутренними шапочками. Энергетический дисперсионный рентгеновский анализ заполненных нанотруб подтвердил присутствие свинца, но точную природу материала внутри труб определить было трудно. Вообще в заполнении не наблюдался определенный порядок. Но те решетки, которые можно было бы выделить, не соответствовали ни одному из известных соединений свинца, вероятно, из-за того, что такая структура могла преобразовываться из-за ее чрезвычайной герметизации.

В работе Аджайяна и Ииджимы число заполненных свинцом нанотрубок составляло около 1%. Так как доля открытых нанотруб в чистых образцах составляла около единицы на миллион, то ясно, что свинец не входил в трубы через имеющиеся отверстия. По-видимому, трубы были открыты химической реакцией, включающей свинец, кислород и углерод, из которого сделаны трубы, но точная природа этой реакции еще не ясна. Возможно, свинец действует как катализатор при окислении углерода кислородом. Последующие работы показали, что расплавленный материал может быть введен в нанотрубы, необходимо только, чтобы они были предварительно открыты путем окисления (см. Параграф 5.6.5).

5.6.2. Селективное раскрытие при использовании газофазных оксидантов

Главное значение замечательной работы Аджайяна и Ииджимы заключалось в демонстрации того, что окисление (возможно, вызванное металлом-катализатором) можно было бы использовать для селективного удаления концов нанотруб, не воздействуя при этом на их стенки. Однако, как и метод модифицированных электродов, данный метод не является универсально применимым. По-видимому, необходим некоторый новый путь селективного раскрытия трубы, не втягивая при этом материал и удерживая трубы открытыми для последующего ввода инородных материалов. Первую часть задачи выполнили на удивление легко. Работа, которую одновременно провели группа Ииджимы в Японии, а также Эдман Тзанг, Малкольм Грин и сам автор в Оксфорде, показала, что нанотрубы могут быть открыты с подходящей степенью селективности простым нагреванием в умеренно-окисленной среде (5.39, 5.40). Оксфордская группа использовала в качестве окисляющего вещества двуокись углерода, воспользовавшись «обратимой реакцией Будуара»:



Образцы нанотруб нагревали в CO_2 до температуры $950^{\circ}C$ в течение 24 часов. Когда окисленные образцы проверили с помощью ТЭМ, то оказалось, что в небольшом, но существенном числе случаев шапки труб были селективно разрушены. Они чаще всего были уменьшены по толщине на краю, а иногда оказывались полностью открытыми. Трубы, разрушенные в шапочной области, но еще не полностью открытые, показаны на рис. 5.7(а), тогда как пример обычной открытой нанотрубы показан на рис. 5.7(б).

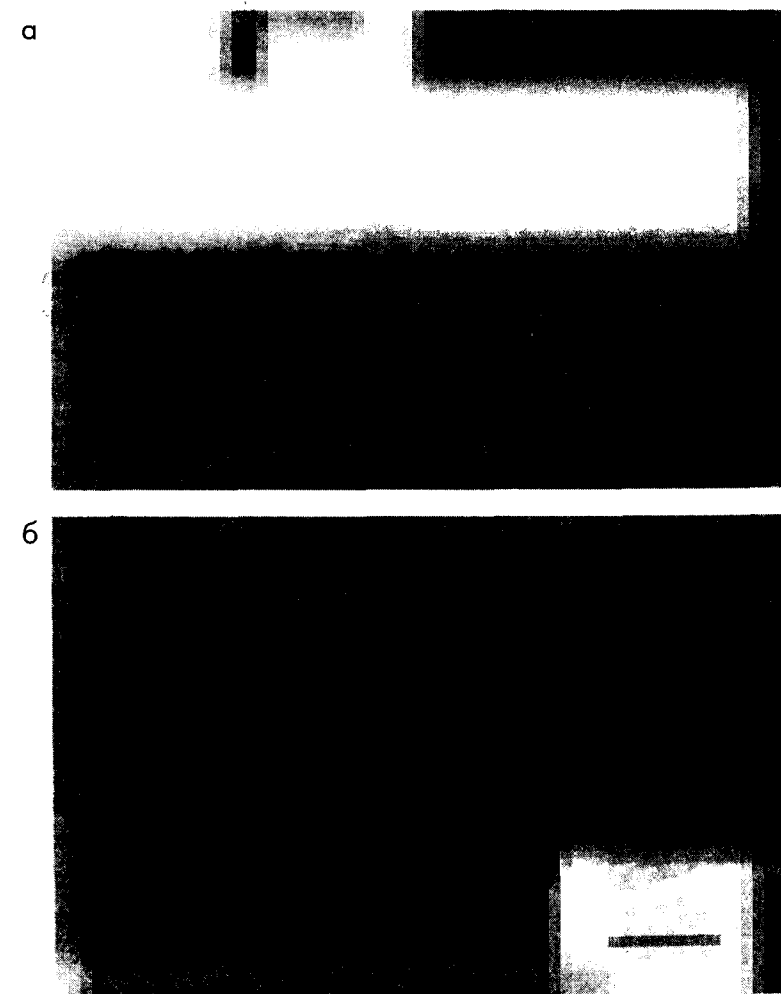


Рис. 5.7. Нанотрубы после реакции с CO_2 (5.39). (а) Нанотруба с наружными слоями, ободранными в районе острия. (б) Полностью открытая нанотруба с аморфным материалом внутри. Масштабная шкала 5 нм.

Японские ученые нагревали трубы в кислороде до температуры 850°C и наблюдали похожее поведение. При температуре ниже 700°C происходило слабое окисление, но при высоких температурах процесс окисления шел быстро: при 850°C очищенный образец сторал за 15 минут. Образцы, содержащие открытые нанотрубы, можно было приготовить нагреванием в кислороде при 700°C за небольшой период времени (обычно за 10 минут). При использовании в качестве окисляющего вещества кислород, а не двуокись углерода, получали большую долю открытых нанотруб, но воздействие оказалось гораздо более разрушительным, в результате которого многие трубы были сильно разъедены.

Получив открытые нанотрубы, обе группы ученых попытались заполнить их неорганическими материалами, но это оказалось более сложным, чем они ожидали. Оксфордская группа пробовала ввести в трубы растворы солей металлов, применяя метод «зарождающейся влаги», который используют при изготовлении поддерживаемых катализаторов с целью высушивания растворителя и уменьшения количества соли, чтобы оставить в трубе кристаллиты металла. Это не принесло большого успеха, так же, как и в экспериментах японской группы, стремящейся заполнить открытые трубы расплавленным свинцом. В тот момент было неясно, почему провалилось двухшаговое заполнение нанотруб, тогда как одношаговый метод, использованный Аджайном и Ииджимой для заполнения труб расплавленным свинцом, прошел блестяще. Возможно, трубы, как только открываются, сразу блокируются аморфным углеродом, что создает трудности для последующего их заполнения. Это можно увидеть на рис. 5.7(б), где открытая труба заполнена осколками вплоть до внутренней шапки. Однако необходимо учесть, что тенденция отдельных жидкостей входить в открытые нанотрубы будет также зависеть и от их поверхностного натяжения, о чем говорится в последующих параграфах.

5.6.3. Раскрытие при действии азотной кислоты

После трудностей, связанных с методом окисления двуокисью углерода, Тзанг, Грин и их коллеги в Оксфорде стали искать альтернативные способы, чтобы открыть нанотрубу. Предыдущие работы по обработке азотной кислотой других фуллерен-родственных углеродов навели на мысль о том, что это может быть эффективный способ селективного разрушения пентагональных колец, и подобную обработку применили к нанотрубам. Этот метод оказался весьма успешным (5.32). Обработка азотной кислотой дала не только большое количество открытых нанотруб, но и оказалось, что селективность, с которой разрушались концы нанотруб, была необычной. Это проиллюстрировано на

рис. 5.8, где показаны микроснимки труб из образцов, которые обрабатывали кипящей азотной кислотой в течение 4,5 часов. На рис. 5.8(а) шапка трубы разрушена в двух точках, помеченных X и Y, на месте которых должны были находиться пентагональные кольца. На рис. 5.8(б) труба уже открыта, и из нее селективно удалены внутренние шапки, таким образом, возникает проход в центральную полость. При этом остальная часть трубы остается нетронутой. Это показывает, что кислота реагировала только с пятиугольными кольцами.

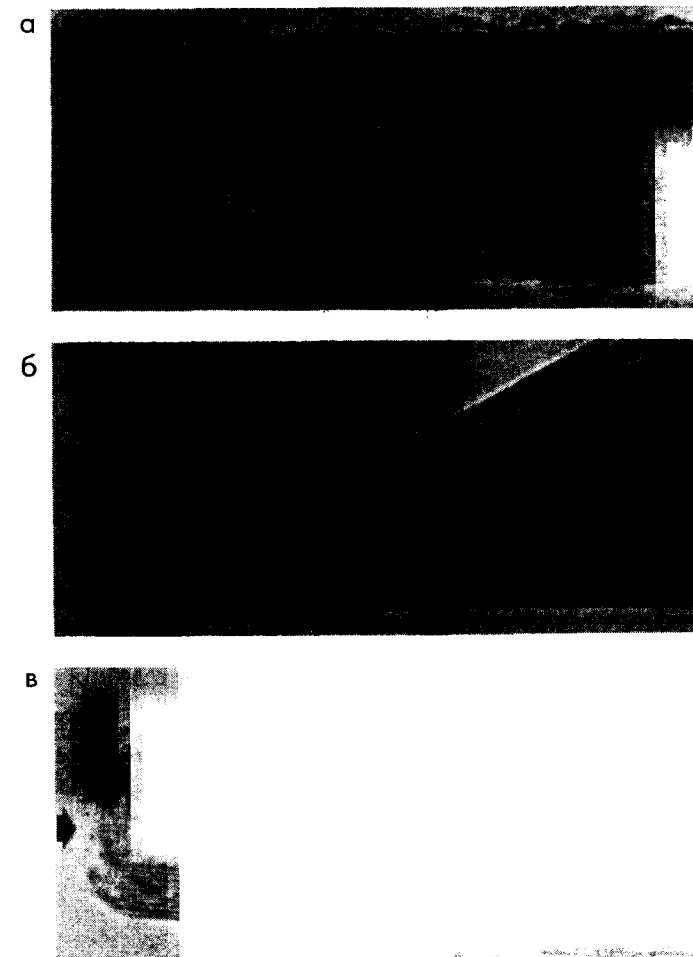


Рис. 5.8. Типичные шапки нанотруб после обработки кипящей азотной кислотой. (а) Микроснимок селективной атаки в точках X и Y, где располагаются шестичленные кольца. (б) и (в) — Микроснимки разрушения сложных внутренних шапок (5.32). Масштабная шкала 5 нм.

Даже там, где края графитовой оболочки подвергались воздействию, они не были разрушены, наблюдалось лишь небольшое утонение или обдирание внешних слоев. Подобный эффект показан на рис. 5.8(с).

Встает вопрос, почему метод азотной кислоты является таким замечательно селективным. Если реагирующие края основных сеток подвергались воздействию, почему они не уничтожаются так быстро, как в случае с газовыми оксидантами? Ответ, возможно, в том, что в результате реакции между незащищенными краями и азотной кислотой происходит формирование на поверхности карбоксильной $[-(\text{COOH})]$ и других групп, которые оказываются барьером для последующей реакции (см. также следующий параграф). Вероятно, подобная реакция происходит между азотной кислотой и внешней стороной трубы. Ожидается, что эти гидрофильные группы способствуют заполнению труб водными растворами и биологическими материалами, о чем говорится ниже.

Метод азотной кислоты можно также использовать для введения инородных материалов в трубу в одноуровневом процессе. Так, когда добавили к азотной кислоте, применяемой при окисляющей обработке, нитрат никеля, то получили трубы, содержащие кристаллы никеля. Тзанг с коллегами также показали, что нанотрубы, открытые при помощи метода азотной кислоты, не похожи на нанотрубы, открытые техникой малоселективных газовых окислений, тем, что в них не появляются блокировки из аморфного материала. Поэтому открытые нанотрубы впоследствии можно было бы заполнить целым рядом материалов простым всасыванием из раствора или суспензии либо вещества, либо прекурсора. Это был значительный шаг вперед.

5.6.4. Альтернативные жидкофазные оксиданты

Примерно в то время, когда проходила описанная выше работа по окислению азотной кислотой, другая группа ученых рассказала о раскрытии труб при помощи жидких оксидантов. Хидефуми Хиура, Томас Эббесен и Кадзуми Танигаки из корпорации NEC сообщили о том, что результатом окисления кислым раствором перманганата калия явилось уничтожение наночастиц и раскрытие значительной доли труб (5.41). Эти исследователи провели также РПС-анализ окисленных труб и определили, что примерно 15% поверхности было покрыто гидроксильными, карбонильными и карбоксильными группами. Всестороннее изучение воздействия различных оксидантов на образцы нанотруб было проведено тайваньским химиком Куо Чу Хвангом (5.42). Хорошие результаты были получены с KMnO_4 , OsO_4 и RuO_4 , но ни один из этих реагентов не проявил себя лучше азотной кислоты.

5.6.5. Заполнение расплавленными материалами

Большинство методов, описанных выше, не дает непрерывное заполнение, столь необходимое для получения настоящих нанопроводов, а приводит, скорее всего, к образованию коротких отрезков материала внутри трубы. Добиться полного заполнения, оказывается, довольно сложно по нескольким причинам. В случае с экспериментами Аджайяна - Ииджимы, где используется расплавленный свинец, заполнению препятствует наличие внутренних шапочек, пересекающих центральную полость. Как уже было замечено, эти барьеры, безусловно, можно удалить обработкой жидким оксидантом, в частности азотной кислотой, но это все же еще не настоящее сквозное заполнение труб. Осаждение из раствора никогда не дает полного заполнения, так как выделенный материал всегда будет занимать намного меньше пространства, чем сам раствор. Несколько групп ученых попытались избежать этой проблемы, обрабатывая открытые трубки расплавленными материалами. Аджайян с коллегами изготовили сначала образцы, обрабатывая нанотрубы кислородом или азотной кислотой, а затем смешали их с порошком V_2O_5 (точка плавления 690°C) и нагрели до 750°C (5.43).



Рис. 5.9. Микроснимок нанотрубы, полностью заполненной MoO_2 (5.44). Масштабная шкала 10 нм.

Их работа обсуждается в следующей главе (Параграф 6.5.2). Оксфордская группа показала, что обработка открытых нанотруб расплавленным MoO_3 с последующим нагреванием системы в водороде дает в итоге трубы, полностью заполненные монокристаллом MoO_2 (5.44). Пример показан на рис. 5.9.

Необходимо отметить, что Гуерье-Пьекур с коллегами удалось достигнуть полного заполнения нанотруб методом дугового распыления (5.24).

5.6.6. Эксперименты по эффектам капиллярности и смачиванию

В ходе проведения исследований, описанных выше, стало ясно, что некоторые материалы заходят в открытые нанотрубы быстрее других. В любом случае, будет ли жидкость входить в сердцевину нанотрубы или нет, зависит в большей степени от межфазной поверхностной энергии. Если краевой угол на границе раздела жидкость - твердое тело меньше 90° , то жидкость будет входить в трубу самопроизвольно, если же угол больше 90° , то жидкость в трубу не входит. Поэтому информация о смачивающих характеристиках нанотруб оказалась бы очень полезной. Подробное исследование в этой области провели только Дюярдин и Эбессен с коллегами из NEC (5.45). Эти ученые исследовали смачивание нанотруб различными материалами, пытаясь определить «критическую» поверхностную энергию, ниже которой происходит смачивание. Они сделали вывод, что граница поверхностной энергии лежит где-то между 100 и 200 мН/м. Таким образом, ожидается, что вода с поверхностной энергией ~ 72 мН/м сама войдет в нанотрубы, так же, как и большинство органических растворителей, поверхностная энергия которых ниже энергии воды. Это согласуется с результатами наблюдений, в которых водные растворы заходили в открытые трубы.

Некоторые важные эксперименты по капиллярному заполнению нанотруб описаны у Даниэля Угартэ и его коллег (5.46). Эти исследователи получали открытые нанотрубы путем окисления в воздухе, а затем отжигали их при температуре 2000°C для того, чтобы графитизировать весь остаточный некристаллический углерод, очищая тем самым входы труб. После этого трубы нагревали вместе с расплавленным нитратом серебра. Интересно, что при такой обработке заполнялись только те трубы, диаметр которых был больше 4 нм. Это противоречит тому, что можно было бы ожидать в «макромире», где для узких трубок характерен обычно более сильный капиллярный эффект. Авторы объясняли свои наблюдения в очень узких трубках изменениями связей, вызванных искривлениями.

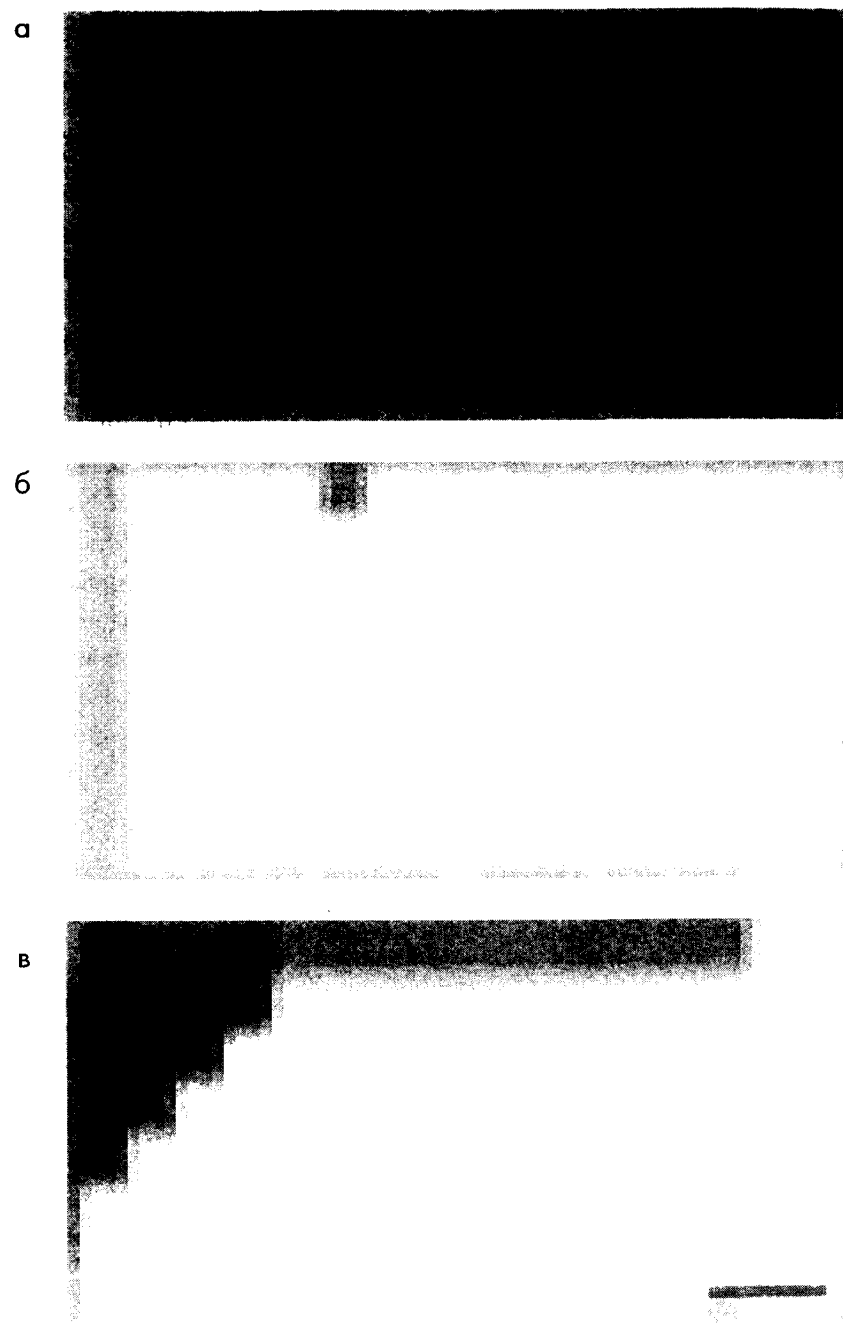


Рис. 5.10. (а)-(с) Нанотрубы, заполненные двуокисью урана, приготовленные обработкой образцов труб раствором азотной кислоты и нитрата урана (5.32). Масштабная шкала 5 нм.

5.6.7. Химия и кристаллизация в нанотрубках

Развитие методов раскрытия и заполнения нанотруб позволило понять процесс кристаллизации материалов в ограниченных пространствах. В ходе работы над нанотрубками, заполненными свинцом, Аджайян и Ииджима зачастую (5.37) наблюдали беспорядочный характер заполнения, особенно в узких трубках. Изредка в заполнениях наблюдались решеточные обрамления, но они не соответствовали ни одному из известных соединений. Это наводило на мысль о том, что внутри трубки кристаллизация сдерживается. Подобные наблюдения были сделаны и в работе Аджайяна и др. по трубкам, заполненным V_2O_5 (5.43), где оказалось, что содержимое заполнения в полостях меньше, чем 3 нм, носит некристаллический характер. Прасад и Леле (5.47) рассмотрели этот процесс теоретически и показали, что существует критический диаметр, ниже которого устанавливается некристаллическая фаза. Величина критического диаметра зависит от межфазной поверхностной энергии капсулированного материала.

Наблюдается несколько различных режимов формирования кристаллов в трубках. Например, в некоторых случаях вложенные кристаллы образуют отдельные частицы, тогда как в других случаях они формируют непрерывные «наностержни». Первый режим обычно наблюдается в случае, когда нанотрубки заполняют методом раствора. Примеры продемонстрированы на рис. 5.10 и 5.11, на которых показаны кристаллы UO_2 (5.32) и кристаллиты SnO (5.48) внутри трубок. В случае с кристаллами UO_2 доказано наличие эпитаксиальной связи со стенками трубки (особенно это видно на рис. 5.10(б)). Отдельные кристаллиты SnO , показанные на рис. 5.11, выглядят произвольно ориентированными, но вместе они составляют спиральное расположение в трубке. Гуэрье-Пьеккур и др. также сообщали о спиральном росте внутри трубки (5.24). Пример непрерывного кристаллита показан на рис. 5.12, в этом случае внутри трубки находится Sm_2O_3 .

Результатом заполнения расплавленными материалами чаще всего бывают непрерывные кристаллиты, а не отдельные частицы. Пример тому микроснимок трубки, заполненной MoO_2 , показанный на рис. 5.9. В таких полностью заполненных трубках обычно присутствует связь между ориентацией заполнения и стенками трубки.

В данный момент существует несколько исследований, посвященных химии внутри нанотрубок. Как было замечено выше, Тзанг с коллегами

изготовили трубки, содержащие оксид никеля, путем добавления нитрата никеля к азотной кислоте, применяемой для окислительной обработки. Последующая обработка водородом при $400^\circ C$ превратила оксид в металл никель, показывая тем самым, что химическая реакция может осуществляться и внутри трубки. Микроснимок трубки, содержащей металлический никель, показан на рис. 5.13. Процесс изготовления MoO_2 -заполненных трубок, описанный выше, также связан с превращением материала внутри нанотрубки. В своей работе, посвященной трубкам, заполненным нитратом серебра, Даниэль Угартэ с коллегами тоже демонстрировали химию в трубках. Фокусируя электронный луч на заполненных трубках, они разлагали $AgNO_3$ на Ag , NO_2 и O_2 . В результате непрерывные кристаллиты $AgNO_3$ разбивались на отдельные частицы Ag , при этом наблюдалась эрозия внутренних слоев нанотрубки, вызванная выделяющимися газами.

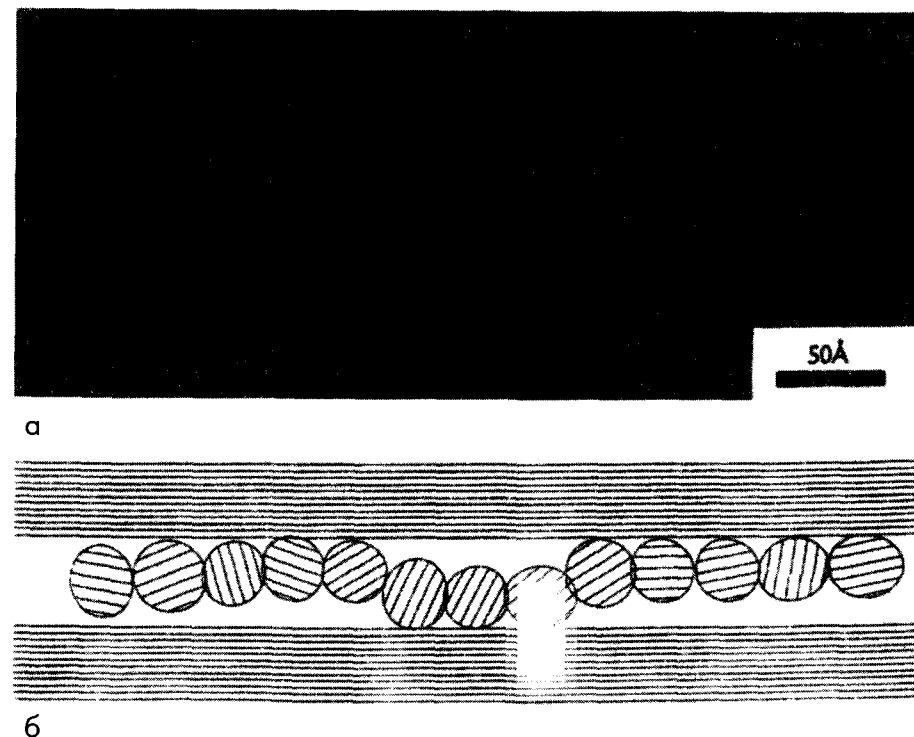


Рис. 5.11. (а) Произвольно ориентированные кристаллиты SnO , по-видимому, демонстрирующие спиральную конфигурацию внутри трубки. (б) Схематическое представление спиральных кристаллитов (5.48).

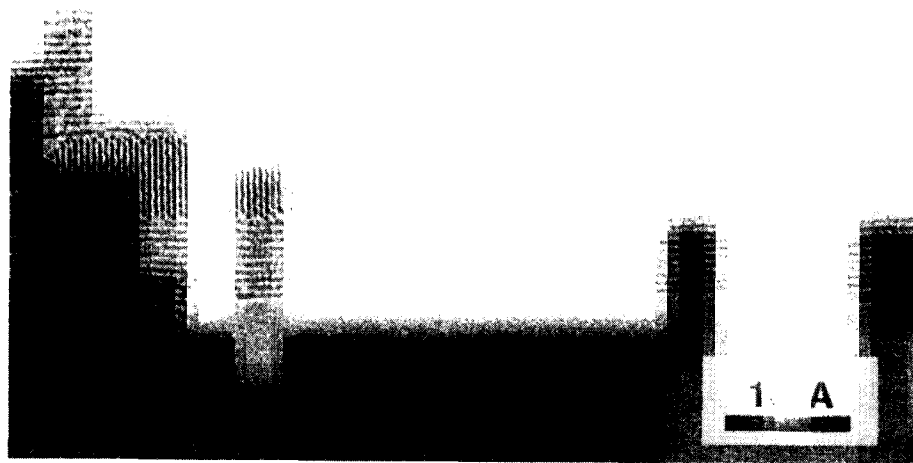


Рис. 5.12. Кристаллит оксида самария (Sm_2O_3) в нанотрубе (5.49). Получен в результате обработки закрытых труб $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 / \text{HNO}_3$.

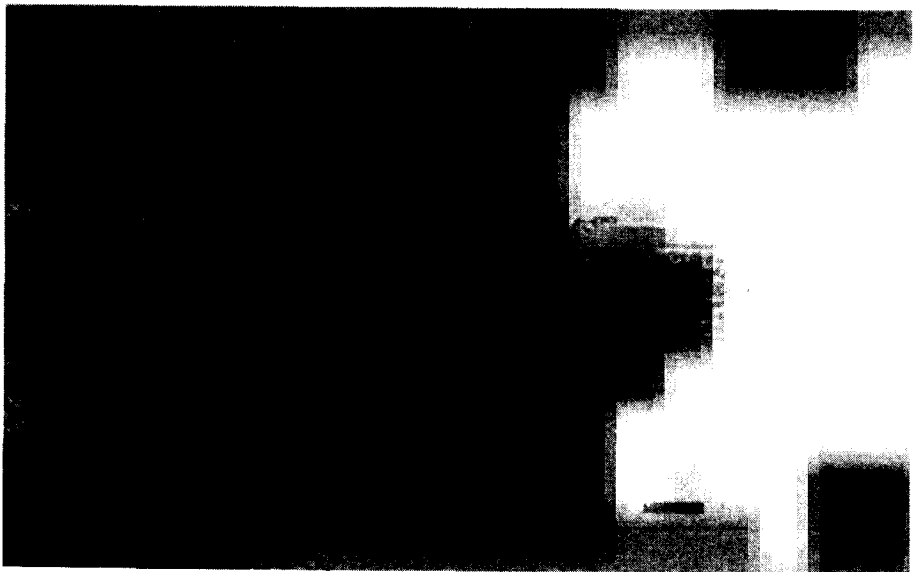


Рис. 5.13. Нанотруба, заполненная металлическим никелем, который получен восстановлением водородом из прекурсора NiO (5.32). Масштабная шкала 5 нм.

5.6.8. Биологические молекулы в нанотрубках

Для следующей своей работы над нанотрубками, открытыми при помощи азотной кислоты, Мальком Грин и Эдман Тзанг объединились с химиками-бионеорганиками из Оксфорда и Биркбекского колледжа в Лондоне, вместе они пробовали ввести биологические молекулы в открытые трубы. Их успешная попытка, описанная в сентябре 1995 г. (5.50), открыла новый путь в исследовании нанотруб. В качестве биологических материалов для первых экспериментов они выбрали маленькие молекулы энзима, содержащие тяжелые элементы, которые позволяли получить сильный контраст в электронной микроскопии. Их способ заключался в простом взвешивании образцов открытых нанотруб в водных растворах белков в течение 24 часов, а затем в удалении паров воды при пониженном давлении. Таким образом они успешно ввели в большом количестве энзимы Zn_2Cd_5 -металлотионеин, цитохром c_3 и β -лактомазу I в центральные полости нанотруб. Интересная сторона этой работы состояла в том, что, как оказалось, ТЭМ-луч не повредил белковые молекулы, возможно, из-за защиты электропроводящих нанотруб.

Вполне вероятно, что нанотрубы, заполненные или покрытые энзимами, можно было бы использовать в качестве электродов биосенсоров. Если использовать энзим, участвующий в реакциях переноса электрона, то вместо отторжения электронов вещества был бы возможен перенос электронов вдоль проводящей нанотрубы к поверхности электрода. Нанотрубы настолько малы, что в принципе целый набор нанотруб, содержащих различные энзимы, можно разместить на одиночном микроэлектроде, тем самым получив возможность сделать множество анализов одновременно.

В 1997 г. группа описала также осаждение помеченных ДНК-олигомеров на углеродные нанотрубы и наночастицы (5.51). В качестве меток использовали тяжелые атомы платины и йода, для того чтобы облегчить ТЭМ-наблюдение олигомеров. Воздействию олигонуклеотидов подвергались и закрытые, и открытые нанотрубы, и ВРЭМ показала, что обработанные нанотрубы были покрыты аморфными слоями толщиной в 0.7-1.3 нм, которые авторы интерпретировали как метки из тяжелых металлов, прикрепленные к олигомеру. Подобно энзим-обработанным нанотрубам трубы, покрытые ДНК, также могут быть потенциально биосенсорами.

5.7. Заполнение однослойных нанотруб

Вплоть до этого раздела мы рассматривали заполнение только многослойных нанотруб и наночастиц. С 1997 г. стали появляться работы, описывающие заполнение однослойных нанотруб (ОНТ). Первое подобное сообщение касалось заполнения ОНТ водородом, оно описано в следующем параграфе. Вслед за этим Джереми Слоан с коллегами из Оксфорда показали, что ОНТ могут быть открыты и заполнены при помощи способов, подобных тем, что применяют для МНТ. На начальном этапе исследования они вводили кристаллиты рутения, а также другие материалы в трубы при помощи метода раствора (5.52). Следующая работа показала, что достичь

почти полного заполнения ОНТ можно при использовании расплавленных материалов (5.53). На рис. 5.14 показано несколько примеров ОНТ, заполненных серебром, которые изготовили, обрабатывая трубы AgVr с последующим фотолитическим восстановлением. Благодаря этой выдающейся работе появилась возможность использовать ОНТ в качестве шаблонов при синтезе нанопроводов строго определенного диаметра, а также продолжить исследования кристаллизации в чрезвычайно ограниченных пространствах.

В конце 1998 г. группа ученых из Университета Пенсильвании показали, что ОНТ, полученные райсовским методом испарения импульсным лазером, иногда содержали в себе маленькие фуллерены с диаметром, близким к диаметру C_{60} (5.54). Один из их удивительных микроснимков, демонстрирующий цепочку фуллеренов, упакованных внутри трубы подобно горошине в стручке, показан на рис. 5.15. Как точно происходит такое внедрение фуллеренов пока является тайной, но дальнейшие исследования позволили бы постичь механизм образования такой трубы.

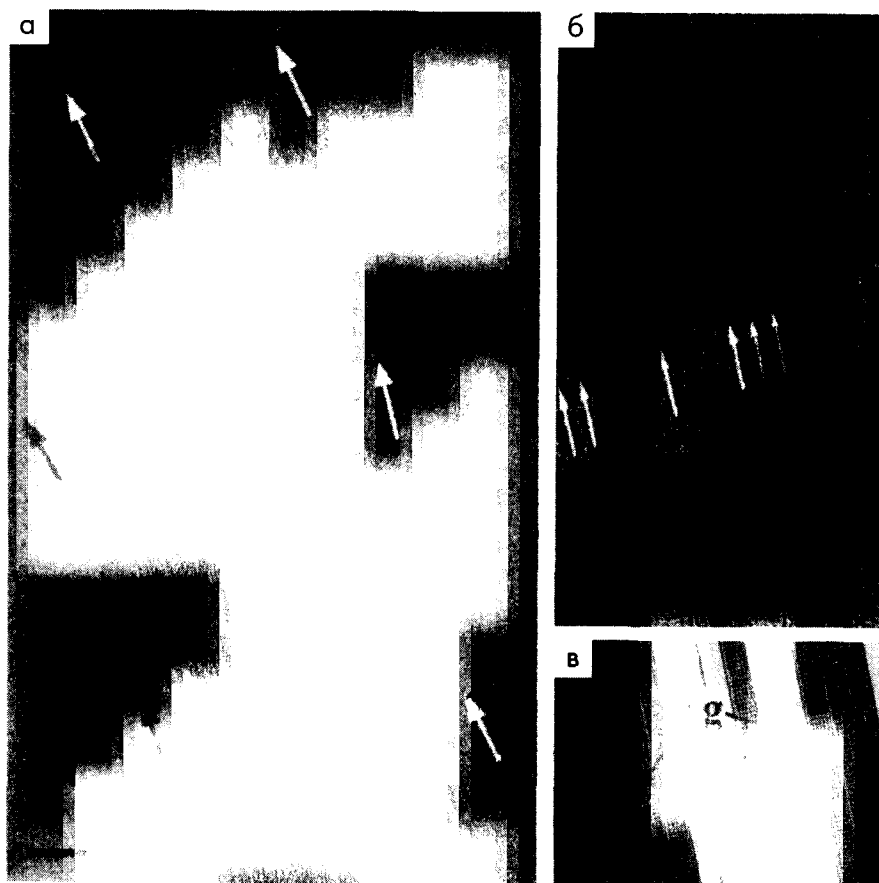


Рис. 5.14. (а) Микроснимок, иллюстрирующий заполнение однослойных нанотруб серебром, масштабная шкала 9 нм. (б) Увеличение (а), масштабная шкала 5 нм. (с) Схематическое представление (б) (5.53).



Рис. 5.15. Фуллерены в однослойной нанотрубе (5.54).

5.8. Хранение газов в нанотрубках

В начале 1997 г. группа ученых из США продемонстрировала конденсацию водорода до состояния высокой плотности внутри однослойных нанотрубок (5.55). Это позволило выдвинуть предположение о том, что однослойные трубки были бы хорошими кандидатами на роль так называемых хранилищ водорода. Экспериментальный метод, примененный этой группой, состоял в обработке труб водородом при давлении 300 торр, и последующем охлаждении до 90 К. Для наблюдения за поведением десорбции они использовали спектроскопию температурно-программируемой десорбции (ТПД). Десорбционное поведение сажи из только что приготовленных ОНТ было подобно поведению образца из активированного угля. Однако сажа, подогретая в вакууме при 970⁰С, уже имела дополнительный десорбционный пик, который, по-видимому, был связан с адсорбцией водорода в полостях труб. Исследователи предположили, что трубки были открыты при горячей обработке в вакууме и, таким образом, стали доступны водороду.

Чуть позже австралийские сотрудники описали эксперименты, в которых аргон заключался в графитные трубки (5.56). Эти трубки изготовили каталитическим восстановлением СО₂, и они были гораздо больше обычных углеродных нанотрубок, составляя от 20 до 150 нм в диаметре. Аргон вводили горячим изостатическим прессованием (ГИП) углеродного материала в течение 48 часов при 650⁰С и давлении 170 МПа, наличие аргона в трубках фиксировали при помощи рентгеноспектроскопии на основе метода дисперсии энергии. Создавалось впечатление, что аргон вошел в трубки через дефекты достаточно несовершенных структур, и он вполне мог оказаться запертым в трубе в результате аморфитизации в процессе ГИП. Давление внутри трубки оценили в 60 МПа, и спустя несколько месяцев оно лишь немного изменилось при комнатной температуре. Таким образом, хранение газов внутри трубки в течение продолжительных периодов времени представляется вполне возможным. Авторы этой работы озаглавили свою статью «Самые маленькие в мире газовые баллоны», хотя, возможно, эта отличительная особенность принадлежит однослойным нанотрубкам, которые использовала американская группа.

Принимая во внимание эти многообещающие начальные результаты, кажется, что заполнение газами углеродных нанотрубок и наночастиц есть поле деятельности, вполне достойное дальнейшего внимания. Одна область, которая может представлять особый интерес и на которую указывают австралийские сотрудники, это капсулирование радиоактивных газов.

5.9. Обсуждение

Изучение заполнения углеродных наночастиц и нанотрубок проводят как из-за возможного применения результатов в приложениях, так и с целью исследования новой научной области. Что касается приложений, то в данный момент существуют две области, обладающие особыми потенциальными возможностями, — капсуляция магнитных материалов и капсуляция радиоизотопов. Для этих приложений требуются абсолютно закрытые нанокapsулы, таким образом, исследования в этих областях, в основном, связаны с использованием метода дугового распыления для более вероятного получения именно заполненных наночастиц, а не открытых и заполненных нанотрубок. Первые эксперименты над наночастицами, заполненными магнитными и ядерными материалами, обсуждались в параграфе 5.4. Несмотря на то что ранние результаты выглядели многообещающими, существуют некоторые очевидные препятствия, которые необходимо преодолеть, прежде чем приступить к коммерческому использованию этих приложений. В частности, трудности на практике может доставить окалина при процессе дугового распыления. Кроме того, в результате синтеза методом дугового распыления заполненных наночастиц часто образуются не всегда желанные карбиды. Другие возможные приложения дугового распыления с модифицированными электродами, например создание квантовых точек, детально еще не исследованы.

Метод дугового распыления с модифицированными электродами отчасти ограничен из-за того, что может быть применен только к материалам, способным выдерживать экстремальные условия электрической дуги. Химические способы открывания нанокapsул предоставляют возможность инкапсулировать более чувствительные материалы. Эксперименты в этой области обычно были связаны с нанотрубками, а не с наночастицами, и позволили инкапсулировать целый ряд материалов, от оксидов до биомолекул. Мотивация этих экспериментов сначала была научной, и благодаря им удалось по-новому взглянуть на поведение материалов в закрытых нанопространствах. Тем не менее и здесь присутствуют несколько потенциальных возможностей практического применения открытых и заполненных нанотрубок. Одна из них — использование нанотрубок как шаблонов при массовом производстве проводов или «наностержней», которые могут иметь интересные механические или физические свойства (см. также параграф 7.4). Другая

идея заключается в использовании нанотруб, содержащих биологические молекулы в качестве наносенсоров, о чем говорилось в параграфе 5.6.8. Однако подобные приложения, вероятно, станут реальностью только в далеком будущем.

Литература

- (5.1) J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittel and R. E. Smalley. Lanthanum complexes of spheroidal carbon shells. *J. Amer. Chem. Soc.*, **107**, 7779 (1985).
- (5.2) D. S. Bethune, R. D. Johnson, J. R. Salem, M. S. de Vries and C. S. Yannoni. Atoms in carbon cages: the structure and properties of endohedral fullerenes. *Nature*, **366**, 123 (1993).
- (5.3) W. Sliwa. Metallofullerenes. *Trans. Met. Chem.*, **21**, 583 (1996).
- (5.4) P. R. Birkett, A. G. Avent, A. D. Darwish, H. W. Kroto, R. Taylor and D. R. M. Walton. Holey fullerenes – a bis-lactone derivative of [70] fullerene with an 11-atom orifice. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2489 (1996).
- (5.5) Y. Chai, T. Guo, C. M. Jin, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, J. Pure, L. H. Wang, J. M. Alford and R. E. Smalley. Fullerenes with metals inside. *J. Phys. Chem.*, **95**, 7564 (1991).
- (5.6) D. E. Manolopoulos and P. W. Fowler. Structural proposals for endohedral metal fullerene complexes. *Chem. Phys. Lett.*, **187**, 1 (1991).
- (5.7) R. D. Johnson, M. S. de Vries, J. R. Salem, M. S. de Vries, D. S. Bethune and C. S. Yannoni. Electron paramagnetic resonance studies of lanthanum-containing C₈₂. *Nature*, **355**, 239 (1992).
- (5.8) R. S. Ruoff, D. C. Lorents, B. Chan, R. Malhotra and S. Subramoney. Single crystal metals encapsulated in carbon nanoparticles. *Science*, **259**, 346 (1993).
- (5.9) M. Tomita, Y. Saito and T. Hayashi. LaC₂ encapsulated in graphite nanoparticle. *Jap. J. Appl. Phys.*, **32**, L280 (1993).
- (5.10) Y. Saito in *Carbon nanotubes: preparation and properties*, ed. T. W. Ebbesen, CRC Press. Boca Raton. 1997, p. 249.
- (5.11) Y. Saito. Nanoparticles and filled nanocapsule. *Carbon*, **33**, 979 (1995).
- (5.12) S. Seraphin, D. Zhou and J. Jiao. Filling the carbon nanocages. *J. Appl. Phys.*, **80**, 2097 (1996).
- (5.13) Y. Murakami, T. Shibata, K. Okuyama, T. Arai, H. Suematsu and Y. Yoshida. Structural, magnetic and superconducting properties of graphite. *J. Phys. Chem. Solids*, **54**, 1861 (1993).
- (5.14) Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Okuda, M. Ohkohchi, Y. Ando, A. Kasuya and Y. Nishina. Synthesis and electron-beam incision of carbon nanocapsules encaging YC₂. *Chem. Phys. Lett.*, **209**, 72 (1993).
- (5.15) Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Okuda, N. Fujimoto, K. Sumiyama, K. Suzuki, A. Kasuya and Y. Nishina. Carbon nanocapsules encaging metals and carbides. *J. Phys. Chem. Solids*, **54**, 1849 (1993).
- (5.16) Y. Saito in *Recent advances in the chemistry and physics of fullerenes and related materials*, Vol. 1, ed. K. M. Kadish and R. S. Ruoff. Electrochemical Society, Pennington, New Jersey, 1994, p. 1419.
- (5.17) Y. Saito, K. Nishikubo, K. Kawabata and T. Matsumoto. Carbon nanocapsules and single-layered nanotubes produced with platinum-group metals (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) by arc-discharge. *J. Appl. Phys.*, **80**, 3062 (1996).
- (5.18) S. Seraphin, D. Zhou, J. Jiao, J. C. Withers and R. Loutfy. Yttrium carbide in nanotubes. *Nature*, **362**, 503 (1993).

- (5.19) J. Jiao, S. Seraphin, X. Wang and J. C. Withers. Preparation and properties of ferromagnetic carbon-coated Fe, Co and Ni nanoparticles. *J. Appl. Phys.*, **80**, 103 (1996).
- (5.20) S. A. Majetich, J. O. Artman, M. E. McHenry, N. T. Nuhfer and S. W. Staley. Preparation and properties of carbon-coated magnetic nanocrystallites. *Phys. Rev. B*, **48**, 16845 (1993).
- (5.21) M. E. McHenry, S. A. Majetich, J. O. Artman, M. DeGraef and S. W. Staley. Superparamagnetism in carbon-coated Co particles produced by the Kratschmer carbon arc process. *Phys. Rev. B*, **49**, 11 358 (1994).
- (5.22) J. H. Scott and S. A. Majetich. Morphology, structure, and growth of nanoparticles produced in a carbon arc. *Phys. Rev. B*, **52**, 12564 (1995).
- (5.23) V. P. Dravid, J. Host, M. H. Teng, B. Elliott, J. Hwang, D. L. Johnson, T. O. Mason and J. R. Weertman. Controlled-size nanocapsules. *Nature*, **374**, 602, (1995).
- (5.24) C. Guerret-Piecourt, Y. Le Bouar, A. Loiseau and H. Pascard. Relation between metal electronic structure and morphology of metal compounds inside carbon nanotubes, *Nature*, **372**, 761 (1994).
- (5.25) P. J. F. Harris and S. C. Tsang. A simple technique for the synthesis of filled carbon nanoparticles. *Chem. Phys. Lett.*, **293**, 53 (1998).
- (5.26) P. J. F. Harris and S. C. Tsang. Encapsulating uranium in carbon nanoparticles using a new technique. *Carbon*, **36**, 1859 (1998).
- (5.27) Y. Yosida. Synthesis of CeC₂ crystals encapsulated within gigantic super fullerenes. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 3447 (1993).
- (5.28) T. Guo, M. D. Diener, Y. Chai, M. J. Alford, R. E. Haufler, S. M. McClure, Y. Ohno, J. H. Weaver, G. E. Scuseria and R. E. Smalley. Uranium stabilisation of C₂₈: a tetravalent fullerene. *Science*, **257**, 1661 (1992).
- (5.29) K. Kikuchi, K. Kobayashi, K. Sueki, S. Suzuki, H. Nakahara, Y. Achiba, K. Tomura and M. Katada. Encapsulation of radioactive ¹⁵⁹Gd and ¹⁶¹Tb in fullerene cages. *J. Amer. Chem. Soc.*, **116**, 9775 (1994).
- (5.30) H. Funasaka, K. Sugiyama, K. Yamamoto and T. Takahashi. Synthesis of actinide carbides encapsulated within carbon nanoparticles. *J. Appl. Phys.*, **78**, 5320 (1995).
- (5.31) E. Pasqualini, P. Adelfang and M. N. Regueiro. Carbon nanoencapsulation of uranium dicarbide. *J. Nucl. Mat.*, **231**, 173 (1996).
- (5.32) S. C. Tsang, Y. K. Chen, P. J. F. Harris and M. L. H. Green. A simple chemical method of opening carbon nanotubes. *Nature*, **372**, 159 (1994).
- (5.33) A. Kasuya, H. Takahashi, Y. Saito, T. Mitsugashira, T. Shibayama, Y. Shiokawa, I. Satoh, M. Fukushima and Y. Nishima. Neutron irradiation on carbon nanocapsules. *Mat. Sci. Eng. A*, **217**, 50 (1996).
- (5.34) W. M. Burch, P. J. Sullivan and C. J. McLaren. Technegas – a new ventilation agent for lung scanning. *Nucl. Med. Commun.*, **7**, 865 (1986).
- (5.35) L. Dayton and J. Johnson. Buckyballs “covered by old patent”. *New Scientist*, 6 July 1991, p. 26.
- (5.36) T. J. Senden, K. H. Moock, J. FitzGerald, W. M. Burch, R. J. Browitt, C. D. Ling and G. A. Heath. The physical and chemical nature of Technegas. *J. Nucl. Med.*, **38**, 1328 (1997).
- (5.37) P. M. Ajayan and S. Iijima. Capillarity-induced filling of carbon nanotubes. *Nature*, **361**, 333 (1993).
- (5.38) M. R. Pederson and J. Q. Broughton. Nanocapillarity in fullerene tubules. **69**, 2689 (1992).

- (5.39) S. C. Tsang, P. J. F. Harris and M. L. H. Green. Thinning and opening of carbon nanotubes by oxidation using carbon dioxide. *Nature*, **362**, 520 (1993).
- (5.40) P. M. Ajayan, T. W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki and H. Hiura. Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling. *Nature*, **362**, 522 (1993).
- (5.41) H. Hiura, T. W. Ebbesen and K. Tanigaki. Opening and purification of carbon nanotubes in high yields. *Advanced Materials*, **7**, 275 (1995).
- (5.42) K. C. Hwang. Efficient cleavage of carbon graphene layers by oxidants. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 173 (1995).
- (5.43) P. M. Ajayan, O. Stephan, P. Redlich and C. Colliex. Carbon nanotubes as removable templates for metal oxide nanocomposites and nanostructures. *Nature*, **375**, 564 (1995).
- (5.44) Y. K. Chen, M. L. H. Green and S. C. Tsang. Synthesis of carbon nanotubes filled with long continuous crystals of molybdenum oxides. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2489 (1996).
- (5.45) E. Dujardin, T. W. Ebbesen, H. Hiura and K. Tanigaki. Capillarity and wetting of carbon nanotubes. *Science*, **265**, 1850 (1994).
- (5.46) D. Ugarte, A. Chatelain and W. A. de Heer. Nanocapillarity and chemistry in carbon nanotubes. *Science*, **274**, 1897 (1996).
- (5.47) R. Prasad and S. Lele. Stabilization of the amorphous phase inside carbon nanotubes - solidification in a constrained geometry. *Philos. Mag. Lett.*, **70**, 357 (1994).
- (5.48) J. Sloan, J. Cook, R. Heesom, M. L. H. Green and J. L. Hutchison. The encapsulation and in situ rearrangement of polycrystalline SnO inside carbon nanotubes. *J. Cryst. Growth*, **173**, 81 (1997).
- (5.49) J. Sloan, J. Cook, M. L. H. Green, J. L. Hutchison and R. Tenne. Crystallisation inside fullerene related structures. *J. Mater. Chem.*, **7**, 1089 (1997).
- (5.50) S. C. Tsang, J. J. Davis, M. L. H. Green, H. A. O. Hill, Y. C. Leung and P. J. Sadler. Immobilisation of small proteins in carbon nanotubes: High resolution transmission electron microscopy study and catalytic activity. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1803 (1995).
- (5.51) S. C. Tsang, Z. Quo, Y. K. Chen, M. L. H. Green, H. A. O. Hill, T. W. Hambley and P. J. Sadler. Immobilisation of platinised and iodinated oligonucleotides on carbon nanotubes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **36**, 2198 (1997).
- (5.52) J. Sloan, J. Hammer, M. Zwiefka-Sibley and M. L. H. Green. The opening and filling of single walled carbon nanotubes (S WTs). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 341(1998).
- (5.53) J. Sloan, D. M. Wright, H. G. Woo, S. Bailey, G. Brown, A. P. E. York, K. S. Coleman, J. L. Hutchison and M. L. H. Green. Surface wetting, capillarity and silver nanowire formation observed in single-walled carbon nanotubes. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 699 (1999).
- (5.54) B. W. Smith, M. Monthieux and D. E. Luzzi. Encapsulated C₆₀ in carbon nanotubes. *Nature*, **396**, 323 (1998).
- (5.55) A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune and M. J. Heben. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature*, **386**, 377, (1997).
- (5.56) G. E. Gadd, M. Blackford, D. Moricca, N. Webb, P. J. Evans, A. M. Smith, G. Jacobsen, S. Leung, A. Day and Q. Hua. The worlds smallest gas cylinders. *Science*, **111**, 933 (1997).

ГЛАВА 6

ПРЕДЕЛЬНОЕ УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО? МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НОНАТРУБ

В конце концов, под сканирующим электронным микроскопом последние «подпорки» атомов должны быть заменены рядами окончательных суб-суб-миниатюрных «растяжек» такого порядка размера, где мы уже говорим об атомном диаметре ... Эти последние растянутые «проволочки» будут просто химическими связями.

Хуг Кеннер, Баки: Экскурсия по Бакминстеру Фуллеру

Углерод-углеродная sp^2 -связь в базовой плоскости графита является наиболее сильной из всех химических связей, но слабость межплоскостных сил приводит к тому, что обычный графит низко ценится как структурный материал. Есть путь, по которому высокая прочность sp^2 -связей может быть использована практически посредством применения волокон, в которых базовые плоскости располагаются почти параллельно их оси. Углеродные волокна с такой структурой были получены уже много лет тому назад, а теперь широко используются как компоненты композитных материалов в широком диапазоне приложений от клюшек для гольфа до военной авиации (6.1-6.4). Эти обычные углеродные волокна, получаемые контролируемым пиролизом различных предшественников, обладают очень высокой твердостью и прочностью. Однако эти свойства еще не достигают того теоретического максимума по причине структурных дефектов. Когда в 1991 г. были открыты родственные фуллеренам углеродные нанотрубы, их высокосовременная структура наводила на размышление об их потенциале в качестве «супертвердых» углеродных волокон. Ранняя теоретическая работа Давида Томанека и его коллег из Мичиганского Университета (6.5) подтверждала то, что нанотрубы должны обладать исключительными

механическими свойствами и должны иметь фактически самую высокую жесткость среди известных материалов. Экспериментальное подтверждение этого испытывало большие трудности по очевидным причинам: зависимость напряжение-деформация структур с диаметрами порядка 10 нм, понятно, не может тестироваться обычными методами. Однако элегантная работа Майкла Трейси и Томаса Ебессена из NEC и Мюррея Гибсона из Университета Иллинойса сделала возможным измерения собственных тепловых колебаний многослойных труб, она была выполнена с помощью ТЭМ (6.6). Они подтвердили то, что трубы действительно имеют ожидаемые высокие упругие модули. Прямые измерения, использующие атомно-силовую микроскопию, дали последующее доказательство выдающихся механических свойств индивидуальных нанотрубок. В этой главе суммируются теоретические и экспериментальные исследования, которые были выполнены по механическим свойствам углеродных нанотрубок, вместе с некоторым количеством работ по нанотрубам, введенным в матрицы. Также проводится обзор работ по использованию нанотрубных острий в сканирующей зондовой микроскопии. Вначале дается очерк по получению, свойствам и приложениям наиболее известных типов углеродных волокон: «обычных» углеродных волокон, получаемых пиролизом, графитовых усов и каталитически выращенных нитей.

6.1. Обычные углеродные волокна

Первые попытки получить углеродные волокна при пиролизе (разложении) волокнистого органического материала были сделаны Томасом Эдисоном в США и Джозефом Сваном в Англии более века тому назад (6.7). Применение таких нитей было не конструктивным, а в виде волокон в первых электрических лампах накаливания. После испытания огромного количества органических исходных материалов Эдисон нашел, что нить из обугленного хлопка давала наилучшие результаты. Сван достиг значительного успеха в получении волокон при обугливание нитей, выдавленных из восстановленной целлюлозы. В конечном счете углеродные волокна были заменены на довольно длинные и прочные волокна из вольфрама, используемые и сегодня.

Позже интерес к углеродным волокнам уменьшился, до момента разработки реактивного двигателя в 1950-х, приведшей к спросу материалов малой плотности и высокой жесткости. Это побудило группу специалистов в авиационной промышленности проработать новые пути синтеза углеродных

волокон. Отметим, в частности, исследование Вильяма Ватта с коллегами из Королевского Авиационного Центра во Фарнборуге. Много лет тому назад Ватт подобно Свану экспериментировал с науглероженной целлюлозой, но вскоре нашел более удобный исходный материал в виде синтетического полимерного полиакрилонитрила (ПАН). Используемый им процесс карбонизации полимерных волокон включал, во-первых, их нагрев при 200°C в инертной атмосфере, а затем окисление в воздухе при 600°C для того, чтобы получить структуру связанных колец, которые могли бы потом без труда графитизироваться при высокотемпературном тепловом воздействии.

Огромное количество исследований углеродных волокон, получаемых из органических материалов, было проделано со времени первой работы Ватта, и при этом испытывались различные исходные материалы получились разнообразные результаты. Важным шагом явилось представление в 1970-х Union Carbide волокон, полученных из нефти или каменноугольной смолы. Когда выбранные смолы нагреваются до ~ 375°C, то получается высокоориентированное анизотропное жидкокристаллическое состояние (см. также стр.305). Из этого материала можно было выпрясть волокна с весьма предпочтительной ориентацией, которые затем науглероживались и графитизировались при высокотемпературном тепловом воздействии.

Существуют значительные различия между микроструктурами и механическими свойствами углеродных волокон, приготовленных из полиакрилонитрила и полученных из смолы. Они следуют из того факта, что ПАН является неграфитизированным углеродом, тогда как смола графитизируется (6.8). Таким образом, ПАН-производные волокна содержат очень малые графитовые кусочки и имеют большое количество пустот, которые определяют их низкую плотность. Этот недостаток разбухшей структуры делает бывшие ПАН-волокна относительно нечувствительными к изгибам, придавая им исключительно высокую прочность. Так как смола есть графитизированный углерод, то полученные из смолы волокна имеют намного лучшую графитовую структуру, которая придает им высокую плотность и определяет более высокие, чем в ПАН-волокнах, упругие модули. Все это иллюстрируется на рис. 6.1, который показывает кривые зависимости напряжение-деформация для экс-ПАН и экс-смольных волокон, графитизирующиеся при различных температурах. Кривые для ПАН-производных волокон дают модули Юнга в примерном диапазоне 250-300 ГПа, тогда как для волокон, получаемых из смолы, они будут порядка 300-800 ГПа. В график также включена кривая зависимости напряжение-деформация,

соответствующая модулю Юнга C_{11} в плоскости монокристаллического графита. Он имеет величину 1060 ГПа, которая представляет собой максимум теоретического модуля для углеродного волокна.

Промышленное использование углеродных волокон возросло быстро с середины 1960-х, хотя большинство их применений остается специальным. Относительно высокая цена производства углеродных волокон тормозила их широкое использование в продуктах для массового рынка, как, например, в производстве автомобилей.

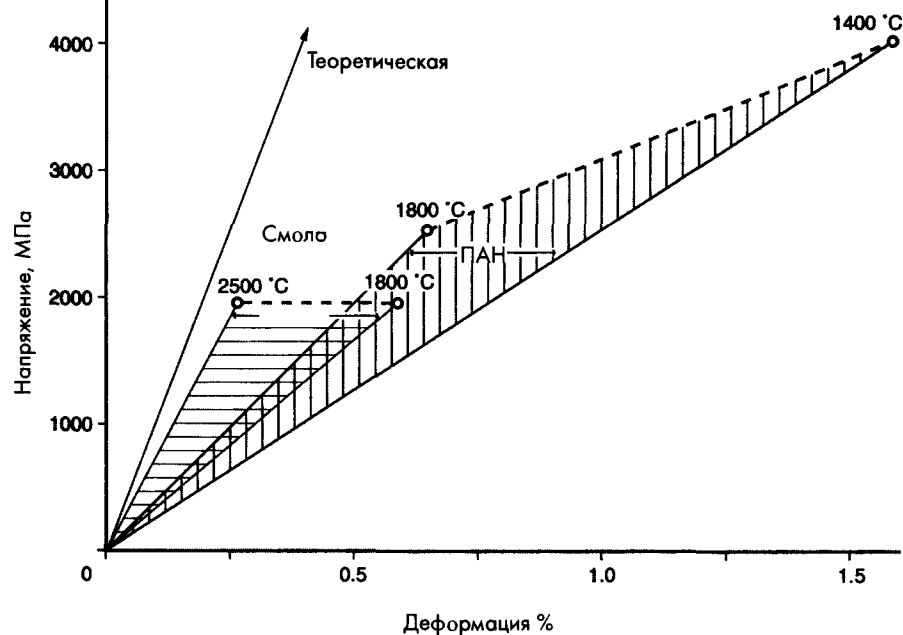


Рис. 6.1. Кривые напряжение-деформация для углеродных волокон, полученных из полиакрилонитрила (ПАН) и смолы. Теоретическая линия соответствует модулю Юнга в плоскости графита.

6.2. Графитовые вис커ы

Примерно в то же самое время, когда Ватт и другие получали углеродные волокна пиролизом, физиком Роджером Бэконом, работающим в Union Carbide Corporation в Кливленде, Огайо, был открыт совсем иной тип углеродной нити. Эти новые волокна, которые Бэкон назвал вискерами (усаами),

были выращены в углеродной дуге постоянного тока при высоком давлении инертного газа (6.9). Они были обнаружены на внешней части углеродной «були», которая росла, как было видно, подобно сталагмиту на отрицательном нижнем электроде (электроды были расположены в вертикальной конфигурации). Электронная микроскопия показала, что вис커ы по структуре были намного совершеннее, чем пиролитически приготовленные углеродные волокна. Явно, что структура была в виде свитка, сделанного из заведомо непрерывной графитовой структуры, как показано на рис.6.2. И как результат такой высокой степени совершенства, вис커ы имели исключительные механические свойства: Бэкон доложил о прочности на разрыв до 20 ГПа и модуля Юнга приблизительно 800 ГПа оба значения превышали величины для большинства углеродных волокон, полученных из органики. Однако высокая цена и низкий выход в процессе синтеза означали, что графитовые вискеры никогда не станут коммерческим продуктом.



Рис. 6.2. Схематический рисунок свиткообразной структуры графитовых вискеров (6.9).

Ясно, что используемый для получения вискером метод очень похож на методику получения углеродных нанотруб, и имеются очевидные сходства между структурами двух типов волокна. Поэтому когда были открыты нанотрубы, возник естественный вопрос — не были ли они просто меньшими вариантами графитовых вискером. Ответом является почти определенное нет. Во-первых, диапазоны наблюдаемых размеров совершенно разные.

В образцах, получаемых стандартным методом Эбессена - Аджайяна, наиболее большие нанотрубы имеют примерно 100 или 0.1 нм в диаметре, и вообще не имеют более, чем несколько микрон по длине. С другой стороны, графитовые вискеры, как правило, имеют диаметры порядка 5 мкм и могут быть до 3 см в длину. Во-вторых, графитовые вискеры не закрытые структуры подобно нанотрубам: электронные микрографии показывают, скорее, нерегулярные и обтрепанные, чем закрытые концы. В-третьих, графитовые вискеры имеют, скорее, свиткообразную, чем гнездовую, коаксиальную структуру. Это было продемонстрировано в блестящем эксперименте, в котором Бэкон «развернул» вискер, получив графитовые листы много большие, чем диаметр вискера (6.9).

6.3. Каталитически выращенные углеродное волокна

Каталитический синтез из паровой фазы углеродных нанотруб был описан в Главе 2 (Параграф 2.3). И сейчас проявляется значительный интерес к использованию каталитически выращенных волокон в конструкционных композитах. Большое количество исследований было проведено по их механическим свойствам (6.2, 6.10). Были сделаны измерения на волокнах широкого диапазона диаметров, и было обнаружено, что эти свойства улучшаются с уменьшением диаметра. Так, для волокон с диаметром 40 нм наблюдается прочность на разрыв порядка 1 ГПа и модуля Юнга приблизительно 170 ГПа. Эти величины возрастают до 2.5 и 350 ГПа соответственно для волокон с диаметрами, меньшими 10 нм. Худшие свойства более толстых волокон относятся за счет высокой скорости роста, ведущей к более низкой кристалличности. Эти замечательные свойства волокон, получаемых с помощью относительно низких температур ($\sim 1100^\circ\text{C}$), делают каталитически выращенные волокна привлекательным коммерческим продуктом.

6.4. Механические свойства углеродных нанотруб

6.4.1. Теоретические предсказания

Прежде чем обсуждать детальные расчеты механических свойств нанотруб, проведем некоторые простые вычисления для того, чтобы проиллюстрировать соотношения между диаметром нанотрубы и ее жесткостью. Рассмотрим сначала трубу с внутренним диаметром 1 нм.

Предположим, что толщина слоя 0.34 нм, тогда ее внешний диаметр будет 1.68 нм и площадь поперечного сечения $1.43 \times 10^{-18} \text{ м}^2$. Если теперь приложим растягивающую нагрузку в 100 нН к этой трубе, то получим величину напряжения ~ 70 ГПа. Соответствующая деформация будет равна 6.6% при предположении величины модуля Юнга в 1060 ГПа. Теперь рассмотрим трубу с внутренним 10.0 нм и внешним ее диаметром в 10.68 нм. В этом случае растягивающая нагрузка в 100 нН приведет к напряжению в 9.05 ГПа и к деформации примерно в 0.85%. Эти величины ясно демонстрируют путь, по которому жесткость увеличивается при изменении диаметра трубы. Это совпадает с наблюдением того, что однослойные нанотрубы с типичным диаметром порядка 1 нм обычно изогнуты, тогда как многослойные трубы имеют тенденцию быть прямыми.

В данном выше простом расчете предполагалось, что модуль Юнга для нанотруб равен модулю графитового листа, т.е. 1060 ГПа. Это может быть только оценка, и ряд ученых попытались вычислить модуль для нанотруб с различными диаметрами и структурами, используя различные приближения. Как уже отмечалось, одна из самых ранних работ в этой области была выполнена группой Томанека из Мичигана. Эта группа использовала потенциал Китинга для определения структурной жесткости коротких однослойных (5,5) нанотруб, содержащих 100, 200 и 400 атомов (6.5). Они нашли исключительные жесткости для таких труб, которые показали, что нанотрубы должны бы быть примерно на порядок величины жестче, чем иридиевый стержень сравнимого диаметра. Томанек и его коллеги не вычисляли величину модуля Юнга трубы из-за трудности определения толщины слоя. Однако другие авторы посчитали, что результаты Томанека предполагают модуль Юнга равным 1500-5000 ГПа (6.6). Эти величины существенно выше принятой для графитового листа величины, и они кажутся нелогичными, хотя возможно, что такая полученная величина может быть ошибочной. Совсем недавно Джан Пинг Лу представил вычисления методом жестких связей по однослойным нанотрубам с диаметрами от 0.34 до 13.5 нм и нашел модуль Юнга в 970 ГПа (6.11). Это близко к модулю для графитового листа и, как было найдено, он не зависит от трубной структуры или диаметра. Подобными расчетами Анжел Рубио и его коллеги нашли для модуля Юнга немного большие величины (обычно 1240 ГПа) для труб целого диапазона структур и диаметров (6.12). В отличие от Лу, Рубио и др. обнаружили, что модули зависят как от диаметра трубы, так и от структуры. Кажется, что необходимо дальше исследовать этот вопрос, перед тем, как поставить на нем точку.

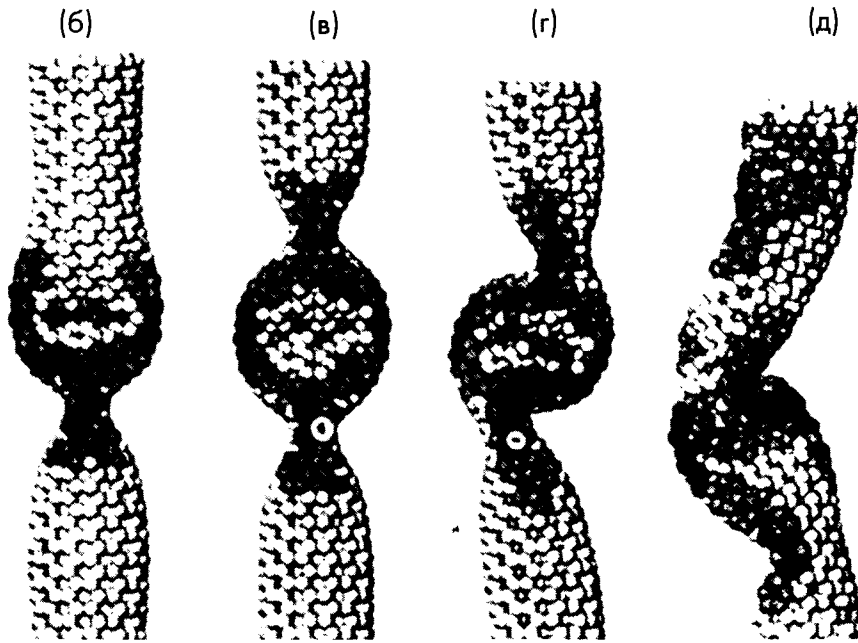
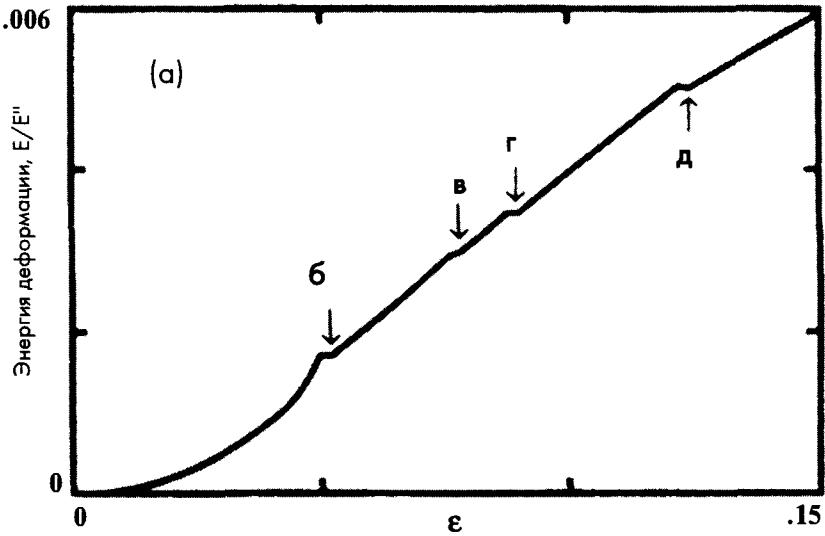


Рис. 6.3. Молекулярно-динамическое моделирование поведения кресельной (7,7) нанотрубы под осевым сжатием, из работы Якобсона и др. (6.13). (а) График поведения энергии деформации от продольного напряжения ϵ . (б)-(д) Морфологические изменения, соответствующие сингулярностям на кривой деформационной энергии.

Наиболее обширное теоретическое исследование механических свойств углеродных нанотруб провели ученые из Государственного Университета Северной Каролины (ГУСК) (см., например, 6.13, 6.14). Эта группа сконцентрировалась, главным образом, на поведении нанотруб при экстремальных деформациях, используя приближения как молекулярной динамики, так и макроскопической структурной динамики. Их симуляции включали эффект нанотрубного коробления, который наблюдается экспериментально (см. следующий параграф). Некоторые из этих результатов приводятся на рис. 6.3 (6.13). Здесь с помощью молекулярной динамики моделировался эффект аксиального сжатия кресельной (7,7) нанотрубы. Рисунок 6.3(а) показывает участок зависимости энергии деформации от продольной деформации ϵ . Он показывает, что на малых деформациях энергия изменяется как ϵ^2 , что и ожидалось из закона Гука, но при больших деформациях наблюдается целая серия разрывов, и кривая энергии деформации становится почти линейной. Эти разрывы обозначенные как б-е, соответствуют четырем покоробленным конфигурациям, полученным при моделировании. Также моделировалось сгибание нанотрубы, которое иллюстрируется на рис. 6.4 случае (13,0) зигзажной трубы. Снова на кривой деформационной энергии наблюдается скачок, соответствующий показанной на рис. 6.4(б) структуре с изгибом.

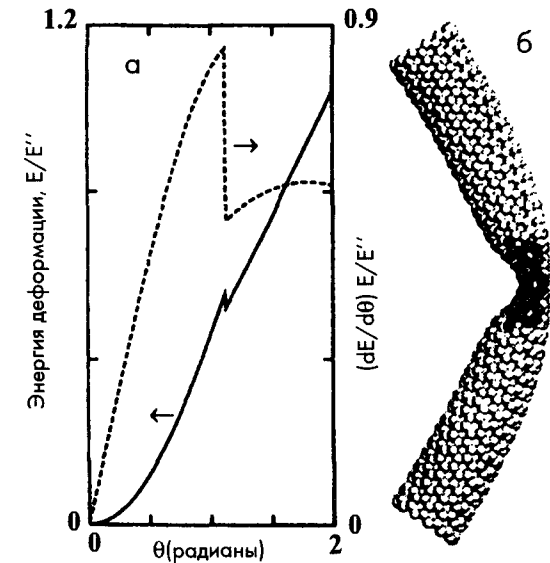


Рис. 6.4. Моделирование изгиба (13,0) зигзажной трубы. (б) Морфология трубы после перехода точки изгиба (6.13).

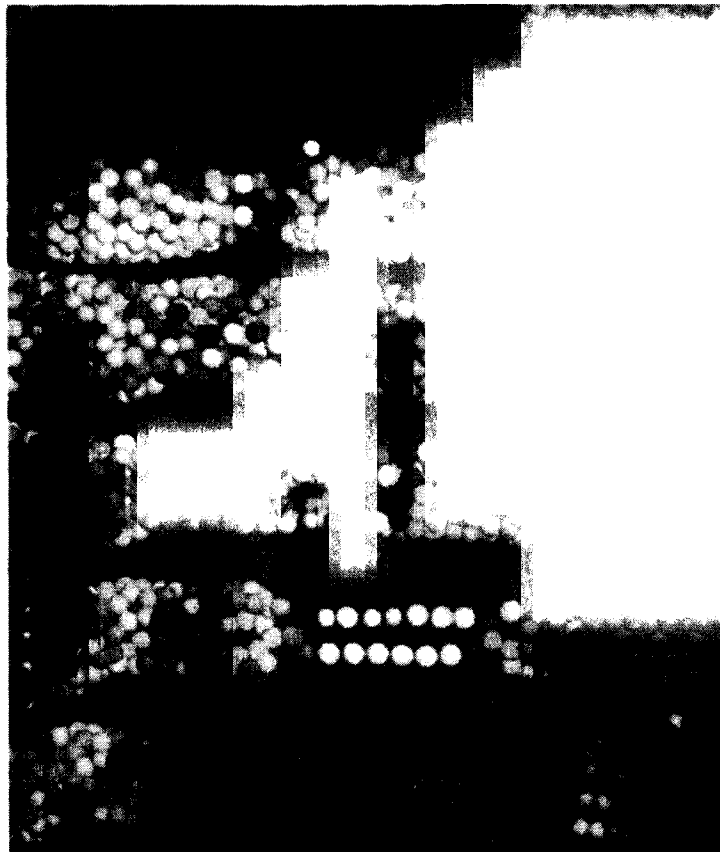


Рис. 6.5. Моделирование эффекта осевого растяжения (13,0) зигзажной трубы (6.14).

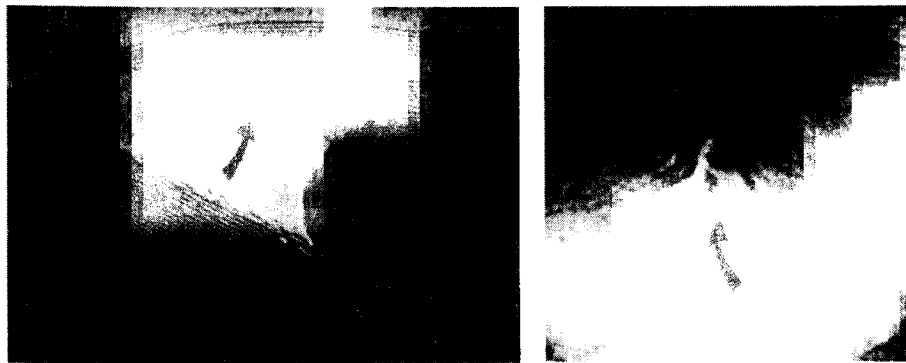


Рис. 6.6. Электронный микроснимок высокого разрешения изогнутой нанотрубы; из работы Деспреса с коллегами (6.15).

ГУСК группа не обнаружила разрыва при моделировании аксиального сжатия и изгиба нанотрубы, но при растягивании, в конце концов, происходит разрыв трубы. На рис. 6.5 показаны стадии перехода к разрыву в (13,0) зигзажной трубе. Сверху показана труба в высоконапряженном состоянии с гексагонами, вытянутыми вдоль оси трубы. В критической точке начинает возникать нарушение атомного порядка и связи начинают рваться. Потом формируется деформированный и нестабильный перешеек между двумя отдельными сегментами трубы, приводя, в конце концов, к образованию двух, а затем одной отдельной углеродной цепочки, как показано на двух самых нижних моделях. Удивительно то, что индивидуальная цепочка не разрывается с отодвиганием трубных концов, а растет по длине с добавлением углеродных атомов к обоим ее концам. Пока еще это удивительное предсказание не подтверждено экспериментально.

6.4.2. Качественные экспериментальные наблюдения с помощью ТЭМ

Определение механических свойств волокон молекулярного размера, конечно, представляет собой большие трудности, и только совсем недавно такие измерения были сделаны на индивидуальных трубах. Однако широкие исследования с помощью трансмиссионного электронного микроскопа дали некоторые полезные сведения о прочности и жесткости нанотруб, и они должны быть рассмотрены в первую очередь.

Указание на то, что многослойные нанотрубы действительно жесткие, содержится на ТЕМ изображениях, где трубы отчетливо выглядят прямыми (см., например, рис. 1.3). Обычно однослойные нанотрубы выглядят намного искривленнее, чем многослойные трубы (рис. 1.8 и 2.17). Но это, скорее всего, связано с тем, что они чрезвычайно тонки (как отмечалось в предыдущем параграфе, жесткость увеличивается с увеличением диаметра). Эти наблюдения указывают как на высокий модуль Юнга, так и на большое напряжение разрыва нанотруб.

Хотя сломанные трубы трудно увидеть, изогнутые и перегнутые нанотрубы встречаются очень часто (см., например, 6.15-6.18). На рис. 6.6 в качестве примера показана многослойная труба с перегибом, взятая из работы Деспреса с соавторами (6.15). Перегнутые многослойные и однослойные нанотрубы были также описаны Ииджимой и его коллегами (6.18), некоторые из их наблюдений показаны на рис. 6.7. Весьма поразительно соответствие поведения при изгибе, показанное на этих

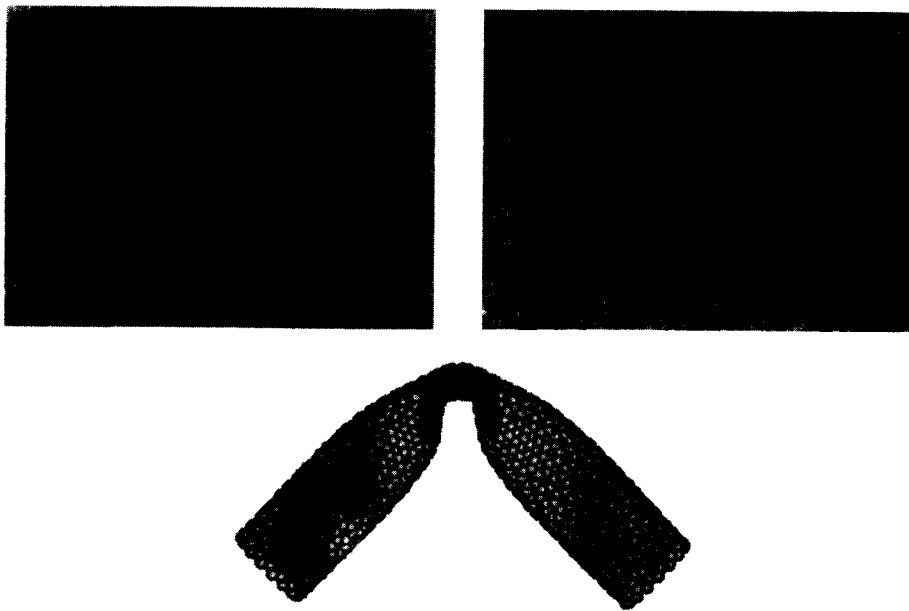


Рис. 6.7. Изображения Ииджимы изогнутых многослойной и однослойной нанотруб и модель структуры (6.18, 6.19).

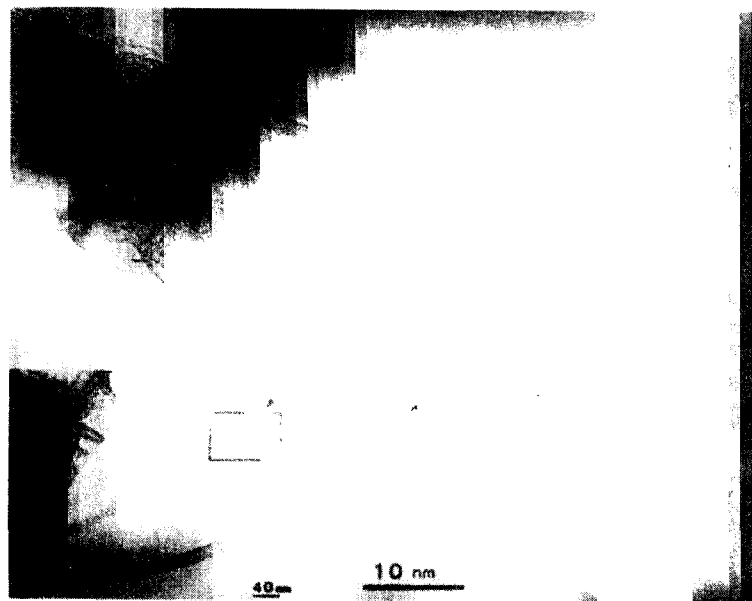


Рис. 6.8. Электронный микроснимок деформированной нанотрубы, показывающий ее периодическое сгибание (6.20).

изображениях, аналогичному поведению, наблюдаемому в макроскопических структурах, таких, как резиновые трубки. Края решетки в районах изгиба показывают усиленный контраст, указывая на то, что при изгибании они расплюшились. В изгибной области также наблюдается некоторое изменение межплоскостного решетчатого расстояния, тогда как в районах между сгибами видно некоторое уширение. В некоторых случаях в областях перегиба наблюдаются разрушенные графеновые слои, но часто нет явного разрыва: поразительный пример эластичности графеновых слоев.

Тору Кузумаки и его коллеги из Токийского Университета (6.20) разработали оригинальный метод наблюдения нанотрубного изгиба прямо внутри ТЭМ. Это достигалось приклеиванием нанотруб к подложной пленке, которая потом надрезалась вблизи приклеенных труб. Во время наблюдения в микроскоп пленку можно было искривлять под воздействием нагрева, и такое искривление было достаточным, чтобы вызвать сгибание и перегибание труб на подложке. Среди труб, которые сгибались подобным образом, они находили экземпляры с регулярными пространственными вспучиваниями, как показано на рис. 6.8. Эта группа предложила также атомную модель таких согнутых структур (6.20).

6.4.3. Количественные экспериментальные ТЭМ-наблюдения

Первые количественные ТЭМ-измерения механических свойств были выполнены Трейси, Эббесеном и Гибсом в 1996-м (6.6). Пучки нанотруб наносились на решетки ТЭМ так, чтобы отдельные трубы рассыпались на значительном расстоянии по незанятому пространству. Затем образцы размещались на специальном держателе, который мог нагреваться на своем месте, чтобы работать непосредственно в ТЭМ. Были получены изображения ряда отдельных, свободно колеблющихся нанотрубок при температурах до 800°C. Анализируя среднеквадратичную амплитуду колебаний как функцию температуры, можно получить оценки модуля Юнга. Они распределялись между 410 и 4150 ГПа со средним значением в 1800 ГПа. Большой разброс в величинах является результатом неопределенностей в оценивании длин закрепленных труб и присутствием дефектов в трубных структурах.

Недавняя работа Даниеля Вэгнера с коллегами позволила оценить прочность на сжатие углеродных нанотруб (6.21). В этой работе многослойные нанотрубы внедряли в эпоксидную смолу, которая затем нарезалась на

тонкие кусочки в микроатоме и исследовалась в ТЭМ. Было найдено, что многие нанотрубы были согнуты и разрушены после такого воздействия в результате напряжений, возникающих при полимеризации и тепловых эффектах, вызванных электронным пучком. Было обнаружено несколько различных типов поведения. Толстостенные трубы сгибались так, как было описано в предыдущем параграфе, тогда как тонкостенные трубы имели тенденцию к разрушению или к перелому. Вэгнер и др. оценили напряжения, необходимые для того, чтобы получить изгиб или разрушение, и нашли их величины в примерном диапазоне 100-150 ГПа. Эти оценки показывают, что нанотрубы имеют прочности на сжатие по крайней мере в 100 раз выше, чем любое другое известное волокно.

6.4.4. Экспериментальные наблюдения, использующие сканирующую зондовую микроскопию

В то время как ТЭМ предусматривает некоторое важное понимание механических свойств нанотруб, только сканирующая зондовая микроскопия позволяет манипулировать непосредственно с отдельными трубами. Примерно с 1996 г. несколько групп использовали эту технику для изучения изгиба и перегиба углеродных нанотруб, и они сделали несколько очень поразительных наблюдений (6.22-6.24). В первых работах Чарльз Либер с коллегами из Гарвардского Университета описали методику закрепления нановолокон за один конец, а затем определения изгибающей силы этих волокон как функцию смещения (6.22). Этот метод основывался на технике, использовавшейся несколькими группами для измерения проводимости нанотруб (см. стр.154). Волокна сначала были расщеплены на монокристаллической подложке MoS, а потом прикреплены к этой поверхности нанесением квадратных подушечек из SiO через маску. Это приводило к закреплению одного конца у многих волокон, другой конец которых оставался свободным. Такие образцы наблюдались затем в АСМ, что позволяло локализовать свободные нановолокна. Затем повторные сканирования позволяли записать данные зависимости поперечной силы от смещения (F-d). Сканирование могло выполняться таким путем, чтобы острое соскальзывало с волокна при приложении определенной силы, так что это волокно прыгало назад на свою равновесную позицию, имея возможность проделывать ее дальнейшие сканирования.

Впервые такая техника была использована для наностержней из карбида кремния с диаметрами порядка 22 нм, которые группа Либера получала с помощью углеродных нанотруб в качестве шаблонов (см. стр. 272). Было обнаружено, что измеренная поперечная сила увеличивалась линейно с отклонением наностержней и что наклоны кривых F-d падали, когда измерения проводились при увеличивающихся расстояниях от точки прикрепления. Подгонка этих данных к стандартной формуле для балки (с учетом сил трения между стержнями и подложкой) давала для модуля Юнга величины в диапазоне 610-660 ГПа. Эти результаты хорошо совпадали с теоретической величиной в 600 ГПа для монокристалла SiC. При больших сдвигах SiC наностержни ломались.

Позднее Либер с коллегами использовали эту же технику для многослойных нанотруб. Снова, по крайней мере, для малых отклонений наблюдались линейные F-d-кривые, и эти данные приводили к оценке ~ 1.28 ТПа для модуля Юнга. Как и в некоторых других экспериментальных исследованиях, она превышает принятую величину для графенового слоя по причинам, которые пока полностью не поняты. В отличие от SiC-наностержней углеродные нанотрубы могли выдерживать большие отклонения без их перелома. Однако для отклонений, больших 10^0 , на кривой F-d было видно резкое изменение в ее наклоне. Он был отнесен к упругому перегибу типа видимого в ТЭМ-исследованиях. Подтверждением такого взгляда послужили изображения труб, положенных на подложки с большим трением. Трубы на таких подложках «замораживались» в сильно искривленных конфигурациях, и АСМ-изображения давали увеличения «высоты» трубы на наиболее искривленных местах.

В статье, опубликованной вскоре после гарвардской работы, Ричард Суперфайн и его коллеги из Университета Северной Каролины в Чепел Хилл также описали АСМ-исследования углеродных нанотруб, подвергнутых большим изгибным напряжениям (6.23). Трубы в этих экспериментах не были закреплены за один конец, но они помещались на слюде. Во многих случаях трения было достаточно, чтобы «пригвоздить» трубу в напряженной конфигурации для снимка. Было снова обнаружено, что такие трубы можно было согнуть повторно на большие углы без их разрушения. На рис. 6.9 показана отдельная труба, которую переместили в две различные конфигурации. Были идентифицированы два типа поведения: регулярные сгибы такого же типа, какой наблюдался в ТЭМ-исследованиях, и более сильные изгибы, содержащие большие деформации. На двух АСМ-изображениях можно видеть примеры обоих. Было найдено, что регулярно

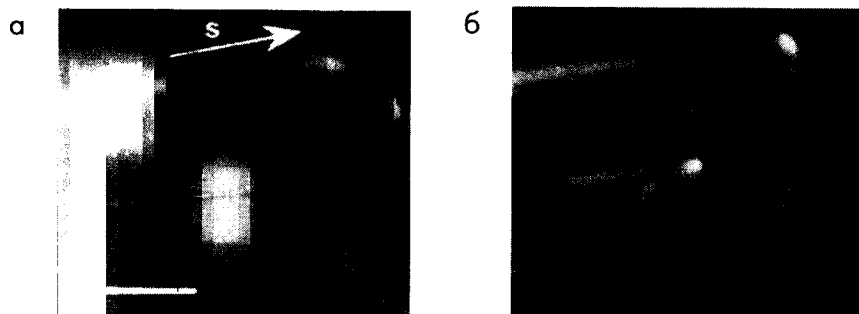


Рис. 6.9. (а), (б) АСМ-изображения углеродных нанотруб на слюде, показывающие изгиб и перегиб при воздействии острия (6.23). Масштабный отрезок на (а) — 300 нм.

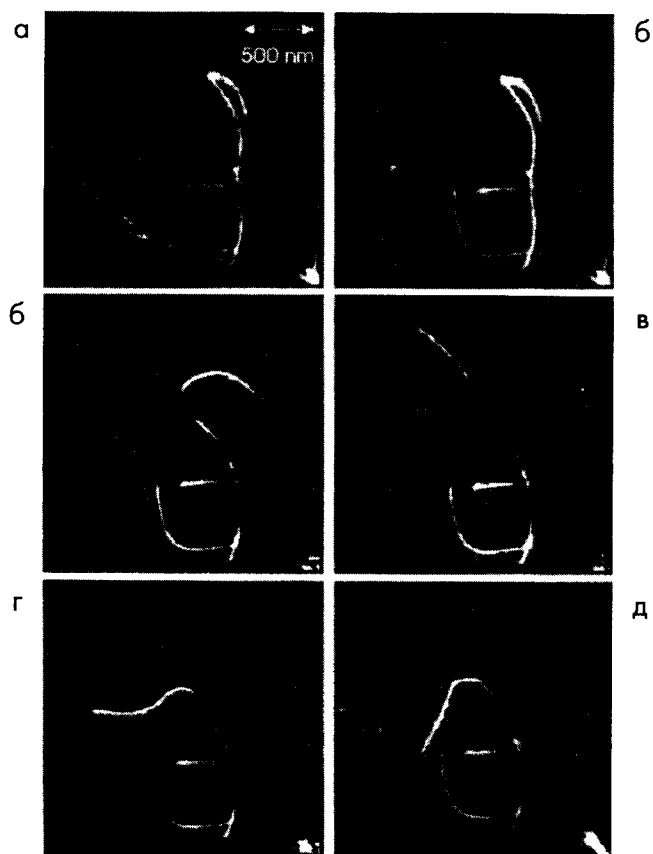


Рис. 6.10. Формирование греческой буквы Θ при передвижении нанотруб на кремниевой подложке с помощью АСМ (6.24).

расположенные изгибы имели характерные интервалы, и они исчезали при выпрямлении труб. Это предполагало, что изгибы обратимы и являлись присущими трубам особенностями, а не результатом дефектов. Подобное периодическое сгибание наблюдалось в ТЭМ, как отмечалось выше. Появляющиеся очень резкие перегибы были отнесены к постоянным дефектам, хотя в некоторых случаях могли быть размещены трубы с большими деформациями, но без определенного явного повреждения. Эти эксперименты дают дополнительное доказательство экстраординарной эластичности нанотруб.

В начале 1998 г. Фаедоном Авоурисом и соавторами была проведена большая графическая демонстрация способа, при помощи которого в АСМ можно было манипулировать углеродными нанотрубками (6.24). Эти исследователи осаждали нанотрубки на протравленную водородом поверхность Si(100). Сильное взаимодействие между трубками и этой поверхностью позволяло проводить над трубками ряд различных типов операций, и таким образом были продемонстрированы различные контролируемые манипуляции. Одна такая серия, показанная на рис. 6.10, приводила к образованию греческой буквы Θ. Этот вид манипуляций может представить один из путей, по которому нанотрубки могут быть использованы для получения соединений в нанoeлектронных цепях.

6.5. Углеродные нанотрубные композиты

6.5.1. Введение

Потенциально выдающиеся механические свойства углеродных нанотруб, обсуждаемые выше, не представляют большой ценности, пока они не будут внедрены в матрицу. Композитные материалы, содержащие углеродные волокна, конечно, весьма широко используются в приложениях, распространяясь от авиации до спортивного оборудования (6.1-6.4). В таких материалах матрицей может быть пластик, смола, металл или углерод. Введение углеродных волокон в матрицу не только усиливает жесткость и упругость материала, но также здорово повышает прочность, т.е. способность к сопротивлению образованию трещин.

Обычный метод внедрения малых дискретных волокон в матрицу представляет собою, во-первых, формирование этих волокон в «преформу», а затем введение жидкого материала матрицы под давлением. Добавление волокон к жидкости обычно не применяется, так как даже малые концентрации волокон могут вызывать эффект утолщения который не позволяет приготовить смесь (6.25). Однако нужно отметить

что добавление материала матрицы к массиву наномасштабных волокон не может происходить без трудностей. Величина давления, требуемого для просачивания в массив волокон, нарастает из-за поверхностного натяжения, когда расстояние между волокнами уменьшается. Поскольку углеродные трубы значительно меньше обычных армирующих волокон, то и расстояние между трубами будет меньше, чем для обычных волокон, при заданном объеме фракции. Таким образом, требуемое для инфильтрации давление может быть очень высоким. Имея это в виду и экспериментальные исследования, которые были выполнены с целью получения композитов с углеродными нанотрубками, обращают внимание на то, что достижение значительной инфильтрации не является серьезной задачей.

В следующих параграфах обсуждаются некоторые другие факторы, относящиеся к получению и свойствам композитных материалов, армированных нанотрубками. Сначала рассматриваются потенциальные проблемы по достижению связи между трубами и матрицей. Потом обсуждается важность пропорционального отношения волокон и дается обзор экспериментальных работ по внедрению углеродных нанотруб в матрицы. В конце проводится короткая дискуссия по возможным применениям нанотрубных композитов.

6.5.2. Связь между нанотрубками и матрицей

Вообще полагают, что большинство многослойных углеродных нанотруб имеет структуру «русской матрешки», в которой каждая составляющая трубочка связана с соседями только слабыми силами Ван дер Ваальса (см. Главу 3). Это сразу же порождает вопрос при рассмотрении внедрения углеродных нанотруб в матрицу – как образуется сильная связь между матрицей и всеми трубочками, составляющими многослойную нанотрубку? Связывание самой внешней трубы с матрицей не должно «зацеплять» внутренние трубы, что бы при растяжении внешняя труба могла соскочить с внутренних труб. Не совсем ясно, как эту проблему разрешить, хотя эффекты межтрубного скольжения могут быть менее важными при рассмотрении связывания или сжатия в композите, чем при растяжении. В формировании весьма сильных межтрубных связей могло бы также помочь присутствие дефектов в многослойной структуре. Два других вопроса, к которым нужно обратиться, когда рассматривается получение композитов, армированных нанотрубками так – процесс смачивания нанотрубных поверхностей и эффект химического воздействия, влияют на механические свойства труб. Сначала мы рассмотрим процесс смачивания.

Эксперименты, связанные с раскрытием и заполнением нанотруб, которые описаны в предыдущей главе, дали важную информацию о смачивании нанотрубных поверхностей. Таким образом мы знаем, что металлы, подобные никелю, смачивают эти поверхности довольно слабо. Как отмечалось в Параграфе 5.6.6, Дужардин и Эбесен с коллегами показали, что поверхностная энергия «отсечки» γ лежит где-то между 100 и 200 мН/м (6.26). Так что смачивание необработанных нанотруб металлом алюминия, который имеет поверхностную энергию около 840 мН/м, должно быть очень слабым. С другой стороны, в работе Аджайяна с коллегами было показано, что нанотрубы могут легко смачиваться расплавленным оксидом ванадия (поверхностная энергия ~ 80 мН/м) (6.27, 6.28). В этом исследовании, которое отмечалось в предыдущей главе (стр.209), образец открытых нанотруб смешивался с порошком V_2O_5 в соотношении 1:1, и смесь нагревалась до температуры выше точки плавления оксида. Было обнаружено, что оксид входил в открытые трубы и формировал тонкие слои на поверхностях труб, как можно видеть на рис. 6.11. Подобный эффект наблюдался и группой ученых из Оксфорда в экспериментах с расплавленным оксидом молибдена (6.29). Эти исследования наводят на мысль, что нанотрубнооксидные композиты можно довольно просто получить с помощью оксидов с подходящими свойствами.

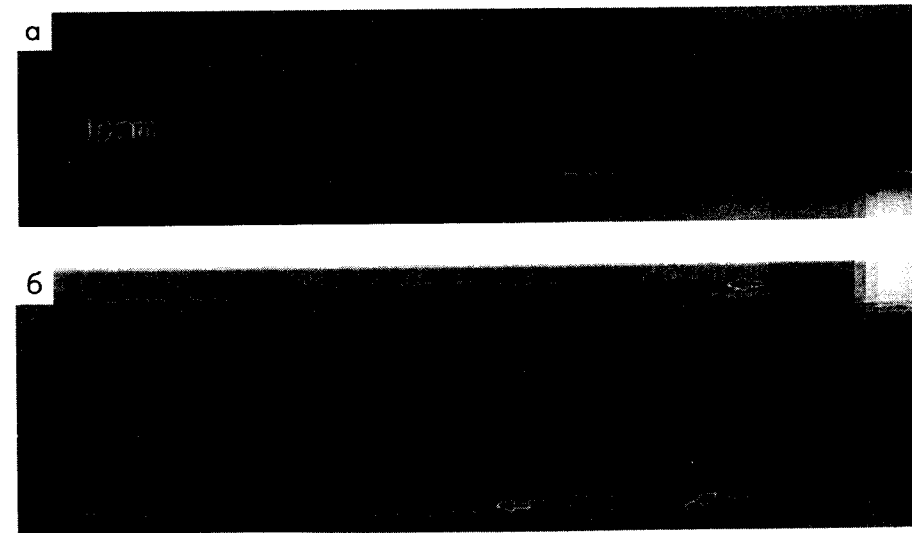


Рис. 6.11. Нанотрубы, обработанные расплавленным V_2O_5 ; видно частичное заполнение и покрытие труб (6.27).

Когда поверхностные характеристики материала матрицы неблагоприятны, процесс смачивания нанотруб можно улучшить химическим воздействием. Эта идея была использована несколькими группами ученых. Оксфордская группа Малкольма Грина показала, что ионы палладия сильно взаимодействуют с нанотрубками, которые подвергались воздействию азотной кислоты (6.30). Аналогично Эбессен и его коллеги показали, что осаждение урана, иттрия и других металлических частиц на поверхности углеродных нанотруб можно улучшить, если трубы предварительно окислить (6.31).

Конечно, нужно признать, что химическая функционализация нанотрубных поверхностей неизбежно повлияет на их механические свойства. Эта проблема обсуждалась Аджайя Гарги и Сьюзан Синотт из Университета Кентукки (6.32). Эти авторы использовали классическую молекулярную динамику для моделирования влияния ковалентных химических присоединений на жесткость однослойных нанотруб. Был вычислен максимум силы сжатия (изгиба) для нанотруб, подвергнутых различной функционализации и нефункционализированных. Было найдено, что ковалентные химические присоединения уменьшают максимальную изгибающую силу на 15% независимо от геликоидальной трубной структуры или радиуса. По-видимому, и влияние на растяжение должно быть аналогичным. Принимая во внимание чрезвычайно высокие значения модуля Юнга нанотруб, уменьшение жесткости на 15% не будет катастрофичным и говорит о том, что функционализацию можно использовать для закрепления труб в матрице без особых потерь в механических свойствах.

6.5.3 Аспектное отношение

Для того чтобы наиболее полно использовать жесткость волокон в композите, нужно по возможности достичь максимальной величины волоконного напряжения σ_{\max} (т.е. напряжения, при котором оно разрушается) при его поперечном приложении (6.33). Таким образом, чтобы получить максимально напряженное состояние, волокна должны иметь определенное минимальное аспектное отношение (отношение длины к диаметру). Минимальное отношение, требуемое для максимальной передачи напряжения, дается выражением l_c/d , где l_c есть «критическая длина» волокон, а d — диаметр. Келли (6.34) показал, что для однонаправленного композита такое отношение выражается как

$$\frac{l_c}{d} = \frac{\sigma_{\max}}{2\tau}$$

где τ есть поперечное напряжение на границе раздела. Так что, чем прочнее волокна, тем длиннее они должны быть для того, чтобы напряжение достигло своей максимальной величины при данном диаметре. Волокна, длиннее, чем l_c , будут вносить такой же эффективный вклад в жесткость матрицы, как и непрерывные волокна.

Приведенное выше выражение можно использовать для очень грубой оценки критической длины углеродных нанотруб в композитном материале. Прежде всего нам нужно знать величину напряжения разрушения нанотруб. Однако пока не сделано никаких экспериментальных измерений, а только моделирование группы ГУСК (см. выше) наводит на мысль, что величина около 100 ГПа может быть приемлемой. Если теперь возьмем величину поперечного напряжения на границе раздела с типичной полимерной матрицей примерно 50 МПа, а типичный диаметр нанотрубы 10 нм, это даст величину l_c приблизительно 10 мкм, т.е. аспектное отношение 1000:1. Это примерно соответствует максимальному аспектному отношению, наблюдаемому на типичном образце нанотруб, полученных дуговым испарением. Поэтому, чтобы полностью использовать потенциал нанотруб в качестве компонентов полимерных композитов, скорее всего необходимо разрабатывать методы получения наиболее длинных труб. Однако для других матриц типа керамик, которые имеют самые малые поперечные напряжения на границе раздела, не нужно требовать очень высокого аспектного отношения.

6.5.4 Эксперименты по внедрению нанотруб в матрицу

Считается, что по внедрению углеродных нанотруб в матрицы проведено относительно мало экспериментальных исследований. В одной из самых ранних работ Аджайян с коллегами помещали очищенные трубы в эпоксидную смолу (6.35), хотя их первоначальной целью не было приготовление композитного материала. Они интересовались в получении изображений поперечного сечения нанотруб и намеревались достичь этого внедрением очищенных труб в эпоксидную смолу и последующей нарезкой затвердевшего «композита» на тонкие слои с помощью алмазного ножа. Однако после такого действия никакие поперечные сечения не наблюдались; вместо этого нашли, что нанотрубы становились вытянутыми в направлении движения ножа, что показано на рис. 6.12. Согласно Аджайяну и др.,

выравнивание есть в первую очередь результат объемного или поперечного сдвига матрицы, возникающего при нарезке, хотя, кажется, в некоторых случаях трубы прямо контактируют с ножом и вытаскиваются из матрицы, ориентируясь на поверхности в одном направлении. Это сравнимо с эффектом выравнивания молекул в жидких кристаллах, которое получается при протаскивании этих кристаллов между плоскими поверхностями.

Особо важной в этой работе является наглядная демонстрация, получения композита из однонаправленных углеродных нанотруб. В композитном материале для волокон часто желательно быть ориентированными определенным образом. Это относительно просто осуществить для обычных волокон, которые, в общем, и получают в виде непрерывных бечевок и достаточно велики, чтобы быть механически протянутыми или сотканными. Понятно, что для углеродных нанотруб с длинами в микрометровом диапазоне и диаметрами в несколько десятков нанометров такие методы не применимы. Работа Аджайяна и др. показывает, что выпрямление углеродных нанотруб можно получить во время приготовления композита.

Синтез композитов из углеродных нанотруб также изучался Тору Кузумаки с коллегами из Токийского Университета (6.36, 3.37). Эта группа добилась успеха в приготовлении композитов из углеродных нанотруб с алюминием (6.36) несмотря на то, что алюминий имеет большую поверхностную энергию, как отмечалось выше. Этот метод включал смешивание

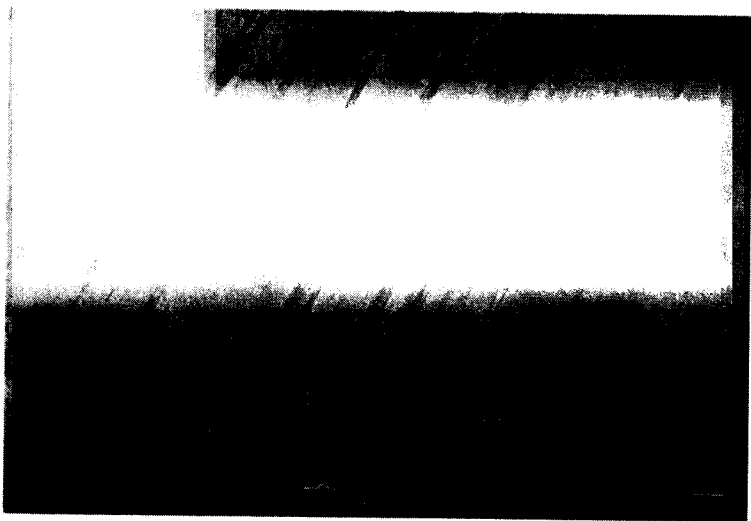


Рис. 6.12. Выравнивание нанотруб в полимерной матрице после их нарезки микротомом (6.35).

нанотрубного образца с алюминиевым порошком, помещение этой смеси в серебряный футляр, а затем волочение и нагрев проволоки до 700°C в вакуумной печи. В результате получалась проволока из композита, в которой нанотрубы были вытянуты практически вдоль аксиального направления. Этот метод выравнивания волокон с помощью протяжки прочно утвердился в процессе получения композитов (6.33). Токийская группа с помощью подобного метода изготовила также нанотрубы/ C_{60} композиты (6.37).

Ученые из Ирландии и США описали синтез композитного материала, содержащего многослойные нанотрубы в люминесцентном полимере PmPV (6.38). Было достигнуто хорошее смачивание труб полимером, и у такого композита были обнаружены полезные свойства, о которых идет речь в следующем параграфе.

6.5.5. Применения композитов, содержащих нанотрубы

Большинство очевидных приложений композитов, содержащих нанотрубы, это их использование в качестве структурных материалов, но весьма высокая цена их производства означает, что на сегодня такие применения остаются под большим вопросом. Во время написания данной книги (1999 г.) товарная цена неочищенного образца углеродных нанотруб, получаемых дуговым распылением, была в районе 25 долларов за грамм. Для сравнения килограмм углеродных волокон стоил где-то несколько долларов, и это еще нужно помнить, что сами волокна довольно дороги для применения на массовом рынке. Очевидно, будет необходимо создать методы более усовершенствованного производства (может быть, основанные на некоторых новых технологиях, описанных в Главе 2), прежде, чем основанные на нанотрубках небоскребы и самолеты приобретут реальность. Однако имеются другие специфические приложения для содержащих нанотрубы композитов, где их высокая цена не была бы особой проблемой. Одной из привлекательных областей является улучшение проводящих свойств матриц при внедрении нанотруб. В настоящее время как черный уголь, так и углеродные волокна используются как проводящие наполнители в полимерных матрицах. Бесспорно то, что исследования по композитам, содержащим нанотрубы, ведутся в нескольких лабораториях, но мало что проникает в открытую литературу.

Как отмечалось выше, свойства композитного материала, содержащего нанотрубы в люминесцентном полимере, были исследованы в работе (6.38). В таких системах часто бывает желательным увеличить электрическую проводимость. Однако прежние попытки этого достичь допированием приводили к деградации оптических свойств полимера. В случае нанотруб было

обнаружено увеличение электрической проводимости полимера на восемь порядков без сопутствующей деградации оптических свойств. Это, по-видимому, было связано с воздействием труб как стоков тепла, предохраняющих от появления больших тепловых эффектов, которые разрушают эти сопряженные системы. В этой работе было также показано, что такой композит может использоваться как излучающий слой в органическом светодиоде, который подает надежду на будущие применения в оптоэлектронике.

Внедрение углеродных нанотрубок в другие неполимерные матрицы может также быть выгодным. Например, в работе Эбессена с коллегами было показано, что нанотрубки можно ввести в сверхпроводящий оксид (Bi2212), приводя к улучшению сверхпроводящих свойств (6.39). Этот эффект был отнесен к сильному закреплению вихревых линий вдоль длины труб.

6.6. Нанотрубки как острия для сканирующих зондовых микроскопов

Выдающиеся механические свойства и уникальная геометрия углеродных нанотрубок привели к предположению, что они могут быть идеальными кандидатами на роль острий для сканирующих зондовых микроскопов (СЗМ). Нанотрубки определенно должны были иметь преимущества над остриями, обычно используемыми в атомно-силовой микроскопии (АСМ), которые в основном представляют собою микросфабрикованные пирамиды кремния или нитрида кремния. Эти острия могут быть относительно «тупыми» на масштабе особенностей, которые должны быть изображены, и, таким образом, часто не в состоянии зондировать узкие щели на поверхности образца. Продолговатая форма и малый диаметр углеродных нанотрубок давали бы возможность зондировать наиболее узкие трещины. Имеется также возможность функционализации нанотрубок для того, чтобы осуществить «химическую силовую микроскопию». Существуют, однако, и потенциальные проблемы в связи с использованием нанотрубок для изображения с атомным разрешением из-за относительно больших тепловых вибраций, наблюдаемых при комнатной температуре (см. выше Параграф 6.4.3).

Впервые использование нанотрубок как острий СЗМ было продемонстрировано Смолли с соавторами. В этой статье, опубликованной в конце 1996-го (6.40), они описали метод прикрепления пучка многослойных нанотрубок к остриям коммерческих кремниевых пирамид и последующего выбора одной трубы из пучка, чтобы действовать ею как зондом для изображения. Потом эти нанотрубные острия были использованы для получения в режиме укол-ов АСМ-изображений образочной пленки на кремниевой пластине. Было

обнаружено, что такие острия могли достигать в пленке dna глубоких борозд, и, таким образом, получать намного лучшие реалистичные изображения, чем получаемые пирамидальными остриями. Из-за того, что нанотрубные острия были электрически проводящими, они могли быть использованы в сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) так же хорошо, как и в АСМ, и поэтому группа Смолли получила атомно-разрешенные изображения поверхностей TaS_2 , используя эти острия в режиме СТМ.

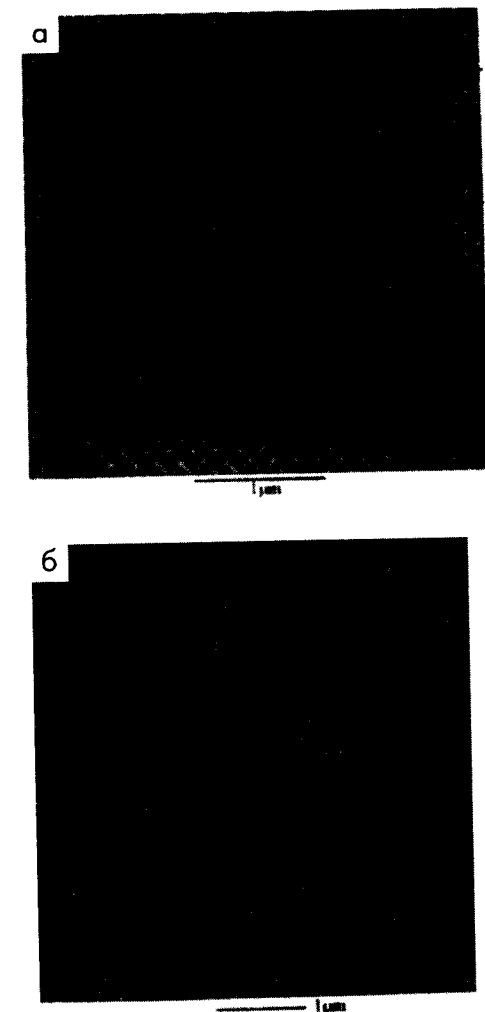


Рис. 6.13. Образцы нанолитографии, полученные с помощью нанотрубного АСМ-острия (6.44). (а) Сетка линий с 100 нм расстояниями, (б) нанописьмо — «НАНОТРУБНЫЙ НАНОКАРАНДАШ».

Чарльз Либер и его коллеги из Гарварда исследовали возможность применения острий из углеродных нанотруб для изображения и анализа биологических систем (6.41-6.43). Их метод фиксации пучка нанотруб на кремниевых пирамидах был аналогичен применяемому Смолли с соавторами, и они использовали как многослойные, так и однослойные трубы. В первом исследовании (6.41) нанотрубные острия применялись для получения в режиме уколов АСМ-изображения амилоидных фибрил. Получающиеся изображения показывали больше деталей, чем при использовании обычных острий. Такие нанотрубные зонды подтвердили, что они являются и крепкими, и относительно стойкими к загрязнению.

В последующей работе (6.42, 6.43) группа Либера изготовила острия из функционализированных нанотруб, а затем использовала их для проверки специфических взаимодействий с функциональными группами на подложках. Вначале трубы окислялись с удалением шапок и формированием карбоксильных поверхностных групп. Такие трубы, заканчивающиеся карбоксильными группами, были потом использованы для получения химически чувствительного изображения поверхностей, нагруженных разными молекулами. Трубы, заканчивающиеся аминными группами, применялись подобным образом. Либер и его коллеги использовали нанотрубные острия для исследования взаимодействий между биологическими молекулами, такими специфическими, как взаимодействие лиганда-рецептора биотина со стрептавидином. Биотиновый лиганд ковалентно связывался с нанотрубными остриями посредством образования амидных связей, и, затем модифицированные острия использовались для зондирования неподвижных молекул стрептавидина на поверхности слюды. Таким путем стало возможным измерить силы связи между биотин-стрептавидиновыми парами.

Нанотрубы также потенциально пригодны для нанолитографии. Хонгджи Дай и его коллеги использовали нанотрубные АСМ-острия для рисования узоров и слов на поверхности оксида кремния, показанных на рис. 6.13 (6.44). Было обнаружено, что нанотрубы обладают значительно лучшими свойствами по изнашиванию, чем обычные острия. Графит с незапамятных времен использовался как пишущий материал. Графитные нанотрубы, возможно, оправдают себя как идеальные пишущие инструменты для наномира.

6.7. Обсуждение

Теперь со всей определенностью установлено, что нанотрубы обладают совершенно уникальными механическими свойствами. ТЭМ-работа Трейси,

Эббесена и Гибсона, а также последующие АСМ-исследования группы Либера и других ученых получили оценки модуля Юнга такие, что они превышают принятую для графитового слоя величину в 1.06 ТПа. Таким образом, углеродные нанотрубы много жестче всех известных материалов. Искусственные АСМ-исследования показали возможность работы нанотруб при большом напряжении во время зондирования. Этим было доказано, что гибкость графитовых цилиндров дает возможность нанотрубам приравливаться к экстремальным деформациям без их разламывания и что во многих случаях они могут возвращаться после таких деформаций в исходное состояние, по-видимому, неповрежденными. Это отделяет их от обычных углеродных волокон и других хорошо известных волокон, которые проявляют себя намного более чувствительными к разрыву при изгибе или скручивании.

Такие замечательные механические характеристики, несомненно, приведут к множеству важных приложений. Тем не менее уже сейчас нанотрубы с большим успехом используются как острия в сканирующих зондовых микроскопах и не только для топологического изображения, но также для химического изображения и исследования взаимодействий между биологическими молекулами. Совсем недавняя работа де Хеера с коллегами наметила другие пути, где жесткость нанотруб может открыть возможность использования их для зондирования наномира (6.45). Эти исследователи прикладывали переменное напряжение к нанотрубам внутри электронного микроскопа, заставляя их колебаться. Регулируя частоту прикладываемого потенциала, они имели возможность возбуждать нанотрубы резонансно на их основной частоте и на более высоких гармониках. Таким путем они могли не только определить модули труб, но смогли также измерить массы углеродных наночастиц, прилипших к трубам. Они полагают, что такой «нанобалансный» метод мог быть применен и для других частиц аналогичных размеров, таких, как вирусы.

Углеродные нанотрубы должны быть также превосходными кандидатами для внедрения в композитные материалы, и первоначальные исследования дали весьма обещающие результаты. Однако нужно, правда, признать, что введение волокон молекулярного масштаба, подобно углеродным нанотрубам, является новой областью, и имеются еще значительные преграды, которые нужно преодолеть. В этой связи можно было бы учесть уроки из природы. Как-никак многие структурные биоматериалы, подобно костям, рогам или паутины, могут быть представлены как сверхсложные нанокompозиты. Может быть, наличие углеродных нанотруб и других нановолокон даст нам возможность сконструировать материалы такие же необычные, как некоторые из этих природных.

Литература

- (6.1) E. Fitzer (ed.). *Carbon fibres and their composites*, Springer-Verlag, Berlin, 1986.
- (6.2) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I. L. Spain and H. A. Goldberg, *Graphite fibers and filaments*, Springer-Verlag, Berlin, 1988.
- (6.3) D. J. Johnson in Introduction to carbon science, ed. H. Marsh, Butterworths, London, 1989, p. 197.
- (6.4) G. Savage, *Carbon-carbon composites*, Chapman and Hall, London, 1992.
- (6.5) G. Overney, W. Zhong and D. Tomanek. Structural rigidity and low frequency vibrational modes of long carbon tubules. *Z. Phys. D*, **27**, 93 (1993).
- (6.6) M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen and J. M. Gibson. Exceptionally high Youngs modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, **381**, 678 (1996).
- (6.7) R. W. Clark, *Edison*, Macdonald and James, London, 1977.
- (6.8) P. J. F. Harris. Structure of non-graphitising carbons. *International Materials Reviews*, **42**, 206 (1997).
- (6.9) R. Bacon. Growth, structure and properties of graphite whiskers. *J. Appl. Phys.*, **31**, 283 (1960).
- (6.10) M. Endo. Grow carbon fibres in the vapor phase. *Chemtech*, **18**, 568 (1988) (September issue).
- (6.11) J. P. Lu. Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 1297 (1997).
- (6.12) E. Hernandez, C. Goze, P. Bernier, A. Rubio. Elastic properties of C and $B_xC_yN_z$ composite nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 4502 (1998).
- (6.13) B. I. Yakobson, C. J. Brabec and J. Bernholc. Nanomechanics of carbon tubes: instabilities beyond linear response. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 2511 (1996).
- (6.14) B. I. Yakobson, M. P. Campbell, C. J. Brabec and J. Bernholc. High strain rate fracture and C-chain unraveling in carbon nanotubes. *Comp. Mat. Sci.*, **8**, 341 (1997).
- (6.15) J. F. Despres, E. Daguerre and K. Lafdi. Flexibility of graphene layers in carbon nanotubes. *Carbon*, **33**, 87 (1995).
- (6.16) R. S. Ruoff and D. C. Lorents. Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes. *Carbon*, **33**, 925 (1995).
- (6.17) K. L. Lu, R. M. Lago, Y. K. Chen, M. L. H. Green, P. J. F. Harris and S. C. Tsang. Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound. *Carbon*, **34**, 814 (1996).
- (6.18) S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti and J. Bernholc. Structural flexibility of carbon nanotubes *J. Chem. Phys.*, **104**, 2089 (1996).
- (6.19) B. I. Yakobson and R. E. Smalley. Fullerene nanotubes: C 1 000 000 and beyond. *American Scientist*, **85**, 324 (1997).
- (6.20) T. Kuzumaki, T. Hayashi, H. Ichinose, K. Miyazawa, K. Ito and Y. Ishida. In-situ observed deformation of carbon nanotubes. *Philos. Mag. A*, **77**, 1461 (1998).
- (6.21) O. Lourie, D. M. Cox and H. D. Wagner. Buckling and collapse of embedded carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 1638 (1998).
- (6.22) E. W. Wong, P. E. Sheehan and C. M. Lieber. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science*, **277**, 1971 (1997).
- (6.23) M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. Taylor, V. Chi, F. P. Brooks, S. Washburn and R. Superfine. Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain. *Nature*, **389**, 582 (1997).
- (6.24) T. Hertel, R. Martel and P. Avouris. Manipulation of individual carbon nanotubes and their interaction with surfaces. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 910 (1998).
- (6.25) J. E. Gordon, *The new science of strong materials*, Penguin, Harmondsworth, 1968.
- (6.26) E. Dujardin, T. W. Ebbesen, H. Hiura and K. Tanigaki. Capillarity and wetting of carbon nanotubes. *Science*, **265**, 1850 (1994).
- (6.27) P. M. Ajayan, O. Stephan, Ph. Redlich and C. Colliex. Carbon nanotubes as removable templates for metal oxide nanocomposites and nanostructures. *Nature*, **375**, 564 (1995).
- (6.28) P. M. Ajayan, P. Redlich and M. Riihle. Structure of carbon nanotube-based composites. *J. Microscopy*, **185**, 275 (1997).
- (6.29) Y. K. Chen, M. L. H. Green and S. C. Tsang. Synthesis of carbon nanotubes filled with long continuous crystals of molybdenum oxides. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2489** (1996).
- (6.30) R. M. Lago, S. C. Tsang, K. Lu, Y. K. Chen and M. L. H. Green. Filling carbon nanotubes with small palladium metal crystallites - the effect of surface acid groups. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1355 (1995).
- (6.31) T. W. Ebbesen, H. Hiura, M. E. Bisher, M. M. J. Treacy, J. L. Shreeve-Keyer and R. C. Haushalter. Decoration of carbon nanotubes. *Advanced Materials*, **8**, 155 (1996).
- (6.32) A. Garg and S. B. Sinnott. Effect of chemical functionalization on the mechanical properties of carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, **295**, 273 (1998).
- (6.33) D. Hull, *An introduction to composite materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 1981.
- (6.34) A. Kelly. Interface effects and the work of fracture of a fibrous composite. *Proc. R. Soc. Lond. A*, **319**, 95 (1970).
- (6.35) P. M. Ajayan, O. Stephan, C. Colliex and D. Trauth. Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite. *Science*, **265**, 1212 (1994).
- (6.36) T. Kuzumaki, K. Miyazawa, H. Ichinose and K. Ito. Processing of carbon nanotube reinforced aluminum composite. *J. Mater. Res.*, **13**, 2445 (1998).
- (6.37) T. Kuzumaki, T. Hayashi, K. Miyazawa, H. Ichinose, K. Ito and Y. Ishida. Processing of ductile carbon nanotube/C₆₀ composite. *Materials Trans., JIM*, **39**, 574 (1998).
- (6.38) S. A. Curran, P. M. Ajayan, W. J. Blau, D. L. Carroll, J. N. Coleman, A. B. Dalton, A. P. Davey, A. Drury, B. McCarthy, S. Maier and A. A. Strevens. A composite from poly(m-phenylenevinylene-co-2,5-dioctoxy-p-phenylenevinylene) and carbon nanotubes: A novel material for molecular optoelectronics. *Advanced Materials*, **10**, 1091 (1998).
- (6.39) K. Fossheim, E. D. Tuset, T. W. Ebbesen, M. M. J. Treacy, and J. Schwartz. Enhanced flux pinning in Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x} superconductor with embedded carbon nanotubes. *Physica C*, **248**, 195 (1995).

- (6.40) H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert and R. E. Smalley. Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy. *Nature*, **384**, 147 (1996).
- (6.41) S. S. Wong, J. D. Harper, P. T. Lansbury and C. M. Lieber. Carbon nanotube tips: high-resolution probes for imaging biological systems. *J. Amer. Chem. Soc.*, **120**, 603 (1998).
- (6.42) S. S. Wong, E. Joselevich, A. T. Woolley, C. L. Cheung and C. M. Lieber. Covalently functionalized nanotubes as nanometre-sized probes in chemistry and biology. *Nature*, **394**, 52 (1998).
- (6.43) S. S. Wong, A. T. Woolley, E. Joselevich, C. L. Cheung and C. M. Lieber. Covalently-functionalized single-walled carbon nanotube probe tips for chemical force microscopy. *J. Amer. Chem. Soc.*, **120**, 8557 (1998).
- (6.44) H. Dai, N. Franklin, and J. Han. Exploiting the properties of carbon nanotubes for nanolithography. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1508 (1998).
- (6.45) P. Poncharal, Z. L. Wang, D. Ugarte and W. A. de Heer. Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes. *Science*, **283**, 1513 (1999).

ГЛАВА 7

ИЗОГНУТЫЕ КРИСТАЛЛЫ, НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОСТЕРЖНИ

Дедалус, первым точно предсказавший полые графитовые молекулы много лет назад, отмечает, что и другие вещества со слоистой структурой также могут образовывать чешуйки и закручиваться при соответствующей обработке.

Дэвид Джонс, New Scientist, 24 Апреля 1986.

Вслед за открытием C_{60} в 1985 г., Дедалус завоевал лидерство среди экспериментаторов, предложив идею неорганических фуллеренов. Большое количество неорганических соединений образуют графитоподобные слои, что определенно делает идею замкнутых структур, основанных на этих материалах, достаточно правдоподобной. В действительности же изогнутые неорганические кристаллы известны с 1950-х г., а в 1930 г. они были теоретически предсказаны Лайнусом Полингом (7.1). Наиболее замечательный пример встречается среди хризотиловой формы серпентина, основной составляющей большинства асбестов, который наблюдается преимущественно в виде сильно изогнутых тубулярных структур. Однако такие структуры отличаются от фуллеренов тем, что в них кривизна возникает исключительно из-за структурного несоответствия между соседними слоями. В настоящем неорганическом фуллерене кривизна должна быть связана с точечными дефектами, эквивалентными пентагонам в углеродных фуллеренах. Частицы дисульфида вольфрама и других дихалькогенидов с подобной структурой в настоящее время уже синтезированы (7.2). И вновь открытие было случайным. Такие структуры были получены как побочный продукт при попытке Решефа Тенне (Вайсманн Институт, Израиль) приготовить тонкие пленки дисульфида вольфрама для солнечных элементов. Последующая работа показала, что неорганические фуллерены имеют исключительные смазочные свойства.

Нитрид бора – другой материал, который существует в графитоподобной слоистой форме. В 1980-х несколькими группами ученых было показано, что можно приготовить графитовые гибриды, содержащие C, B, N (например, 7.3). Вслед за открытием углеродных нанотрубок теоретики предсказали, что BN- и BСN-нанотрубки должны быть стабильными (7.4, 7.5). Это экспериментально подтвердили немного позднее, когда были получены оба типа нанотрубок при использовании различных вариаций метода Крэтчера - Хаффмана (7.6, 7.7). Примерно в то же самое время были продемонстрированы «каталитический» синтез BN нанотрубок, а также были последовательно разработаны другие способы получения BN- и BСN-наноструктур. Свойства этих новых структур, которые должны существенно отличаться от свойств их чистых углеродных аналогов, обсуждались множеством авторов.

Пуликель Аджаян с коллегами в 1995 г. впервые исследовали возможность применения углеродных нанотрубок в качестве шаблонов для синтеза неорганических структур (7.9). Эти ученые показали, что нанотрубки могут быть покрыты тонкими однородными слоями пентаоксида ванадия путем обработки расплавленным оксидом, как это обсуждалось в предыдущей главе (Параграф 6.5.2). Они также показали, что нижележащие трубки могут быть удалены путем оксидирования при температуре ниже точки плавления V_2O_5 , оставляя при этом невредимыми трубочки оксида. Немного позднее различные способы синтеза неорганических нановолокон были описаны группой из Гарварда под руководством Чарльза Либера (7.10). Эти исследователи описали метод превращения углеродных нанотрубок в карбидные «наностержни» путем их реакции с летучими оксидами и/или галогенидными частицами. Эта техника могла бы подойти и для синтеза карбидных наноструктур, важных в магнитных, электронных и структурных применениях.

Основная часть этой главы связана с синтезом, структурой и свойствами новых фуллереноподобных неорганических наноструктур. Тем не менее в начале дается короткое описание двух наблюдаемых в естественном виде неорганических материалов: хризотилового асбеста и имоголита, которые удивительно похожи на углеродные нанотрубки.

7.1. Хризотил и имоголит

В своей работе в 1930 г. Полинг указал на то, что если две поверхности составного слоя в слоистом минерале неэквивалентны, то структурная неэквивалентность между соседними слоями может приводить к напряжению и,

следовательно, к изгибанию. Это подтвердилось в 1950-х, когда было установлено, что необычные особенности рентгеновских дифрактограмм серпентиновой группы минералов силиката магнезия могут быть интерпретированы, только если допустить кривизну кристаллических плоскостей (7.11). С той поры примененная к таким минералам высокоразрешающая электронная микроскопия значительно углубила наше понимание их структуры (7.12-7.15).

Серпентиновые минералы составляют одну из двух групп, относимую обычно к асбесту (другая группа – к амфиболу). Их интенсивно исследовали, главным образом, из-за их канцерогенных свойств. На рис. 7.1 схематически показаны структуры минералов, составляющих серпентиновую группу. Черные треугольники показывают катионы (обычно Si), которые окружены четырьмя кислородами, в то время как заштрихованный слой содержит катионы (обычно Mg), окруженные шестью кислородами.

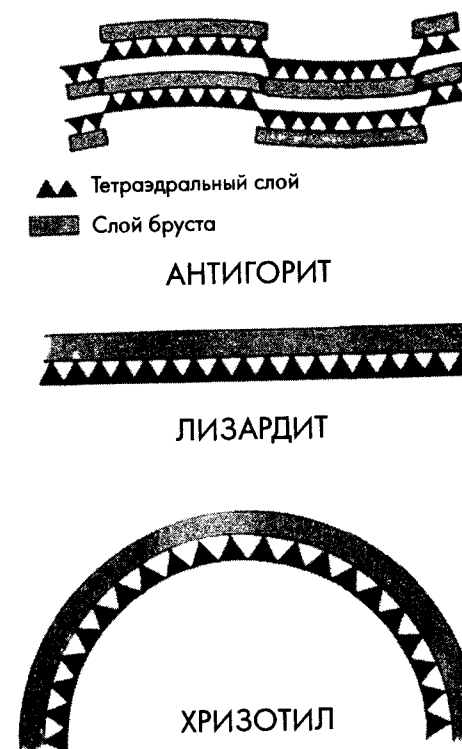


Рис. 7.1. Структуры минералов, составляющих серпентиновую группу.

В случае структуры антигорита существует небольшое несоответствие между тетраэдральным силикатным слоем и октаэдральным гидроксидным слоем, что приводит к волнистой структуре, тогда как в лизардите структурные несоответствия отсутствуют и слои являются планарными. Наиболее яркий эффект структурного несоответствия встречается в хризотиле (или «белом асбесте»), где наблюдается непрерывная кривизна.

На рис. 7.2 показана высокоразрешающая электронная микрофотография Дэвида Веблена и Питера Бусека (7.14), демонстрирующая область, в которой хризотил сросся с разновидностью планарного серпентина. В своей чистой форме хризотил может вырастать в виде длинных труб. Они по виду удивительно схожи с углеродными нанотрубками, как показано на рис. 7.3, взятого из работы Джона Хатчисона (7.12). Однако существуют важные различия между этими структурами и углеродными нанотрубками. Во-первых, изображения хризотиловых тубуленов в поперечном сечении показывают, что, хотя они иногда имеют концентрическую структуру, но чаще всего состоят из одного или нескольких свитков, что показано на рис. 7.4. Как обсуждалось в Главе 3, все свидетельства исследований заставляют нас

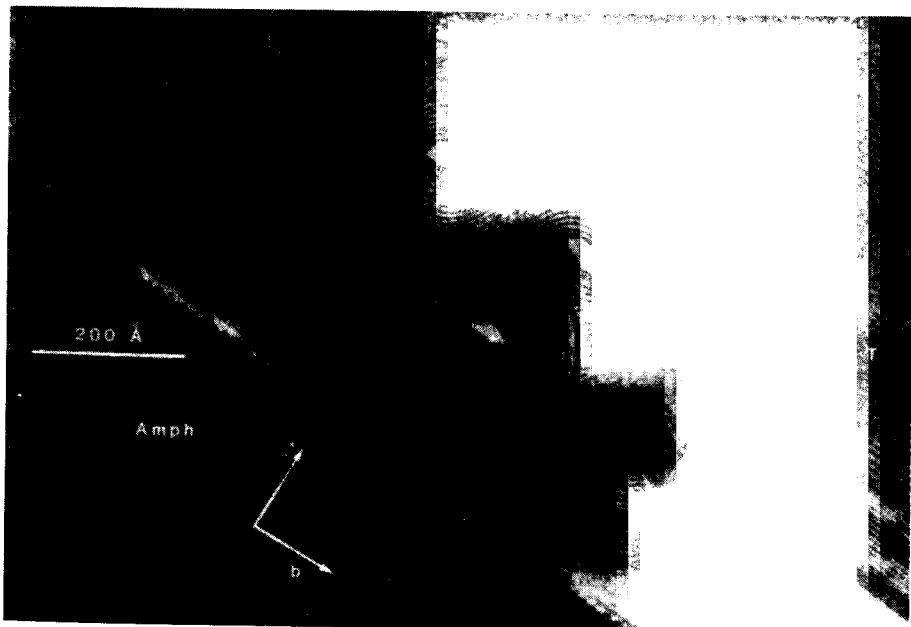


Рис. 7.2. Изображение серпентина, полученное с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии. Видно, что планарная форма (лизардит) оканчивается валиками хризотила (7.14).

верить тому, что нанотрубки имеют концентрическую структуру. Во-вторых, хризотиловые трубы никогда не встречаются с крышками. Это подчеркивает различия между этими двумя типами тубулярных кристаллов. В случае углеродных нанотруб шапки, по-видимому, играют существенную роль при формировании тубулярной структуры, тогда как кривизна хризотиловых труб обусловлена исключительно их внутренней кристаллической структурой.

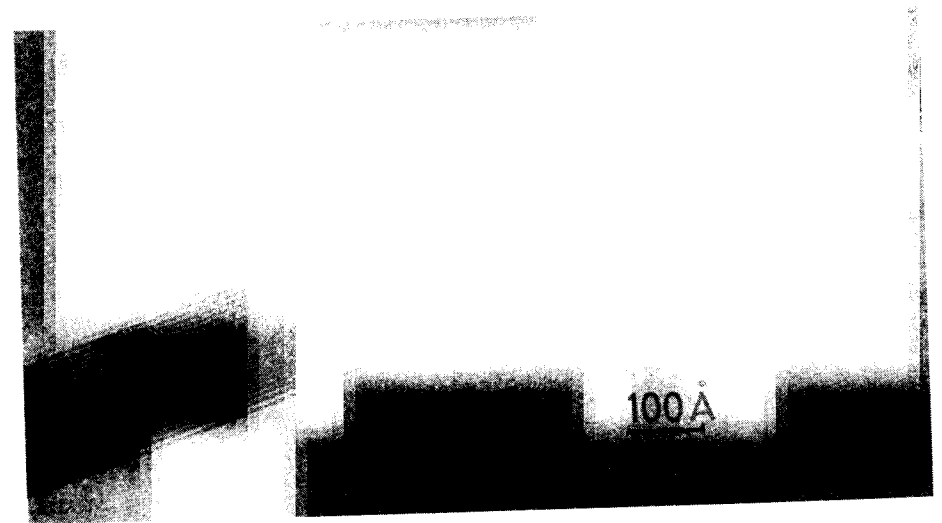


Рис. 7.3. Типичное хризотиловое волокно, содержащее капельки аморфного кварца (7.12).

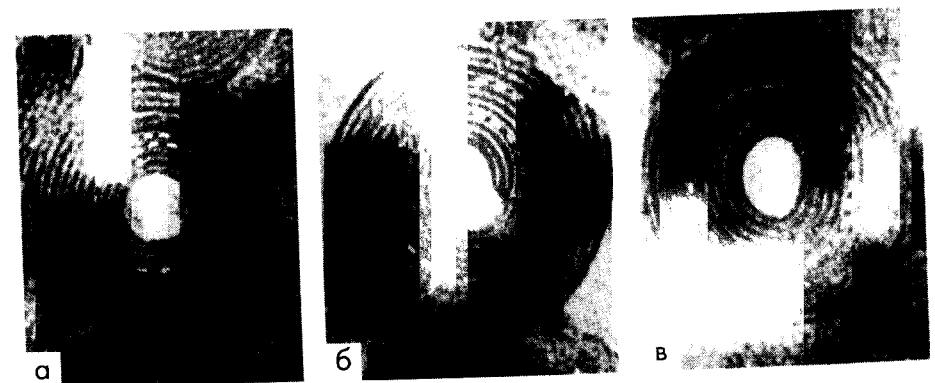


Рис. 7.4. Изображения поперечного сечения хризотиловых волокон, демонстрирующие различные многослойные структуры. (а) Однослойная спираль, (б) сложная спираль, (в) концентрические слои (7.12).

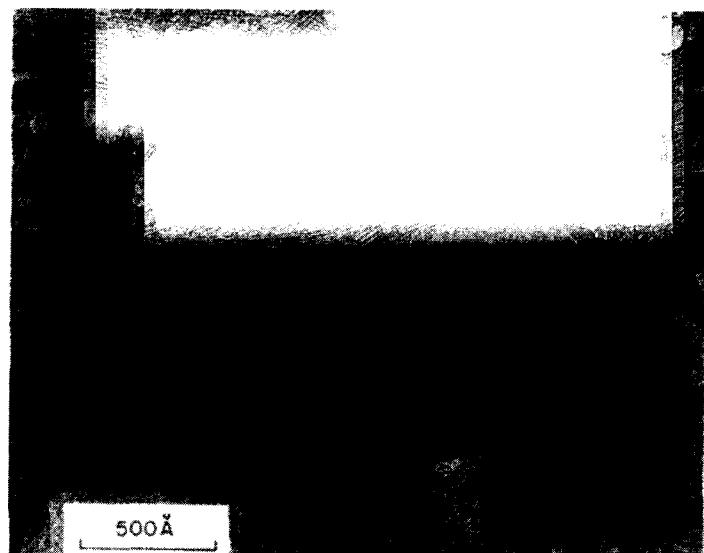


Рис. 7.5. Микроснимок имоголита (7.16).

Если волокна хризотилового асбеста сильно напоминают многослойные углеродные нанотрубы по меньшей мере внешне, то имоголиты значительно схожи с однослойными нанотрубками. Имоголит – это глинистый минерал, который в основном встречается в грунте, изъятый из вулканических остатков, и выветренной пемзе. Исследования, выполненные с помощью ВРЭМ и другой техники, установили, что он состоит из алюмосиликатных труб, примерно 2 нм в диаметре (7.16, 7.17). Микроснимок этого материала показан на рис. 7.5. Схожесть с ОНТ очевидна. Эти трубы однородны, и как следствие, имеют тенденцию к образованию выровненных пучков, в точности как «связки» ОНТ, которые обсуждались в Главах 2 и 3. Как можно видеть, они также способны изгибаться без разрывов. Дальнейшая работа с этими замечательными неорганическими однослойными нанотрубками была бы крайне ценной.

7.2. Неорганические фуллерены из слоистых металлических дихалькогенидов

7.2.1. Синтез халькогенидных фуллеренов

Как уже отмечалось выше, Тенне и его коллеги первыми получили неорганические фуллерены, проводя опыты по приготовлению тонких пленок дисульфида вольфрама. Их метод включал в себя отжиг тонкой

пленки вольфрама при 1000°C в атмосфере сульфида водорода. Анализируя полученные структуры с помощью трансмиссионной электронной микроскопии, они заметили несколько необычных частиц дисульфида вольфрама, но не уделили им большого внимания. И только появившиеся в конце 1991 г. изображения вложенных друг в друга углеродных нанотрубок, полученных Ииджимой, побудили их взглянуть пристальнее на эти структуры. Хотя большинство частиц WS_2 по форме были скорее соосными, чем трубчатыми, высокоразрешающая электронная микроскопия показала, что их структуры поразительно схожи с их полностью углеродными аналогами. Немедленно была написана работа для Nature (7.2).

Примеры фуллереноподобных частиц дисульфида вольфрама показаны на рис. 7.6 и 7.7. Размер частиц лежал в диапазоне примерно от 10 до 100 нм, а их форма была разнообразной. В некоторых случаях частицы были, несомненно, трубчатыми, с замкнутыми концами, наподобие наблюдаемых в углеродных нанотрубках (см. рис. 7.7). Позднее были приготовлены наночастицы MoS_2 , MoSe_2 и WS_2 (7.18-7.22). В случае MoS_2 было установлено, что

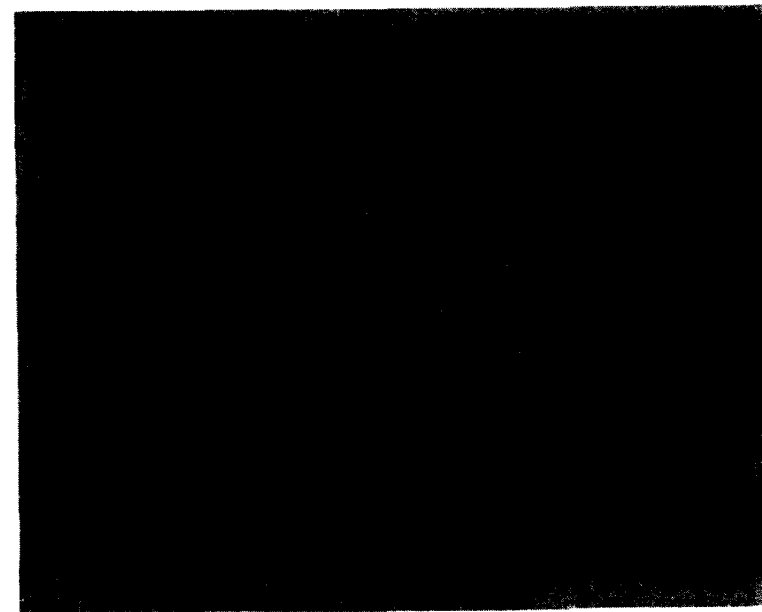


Рис. 7.6. Типичные частицы дисульфида вольфрама. Изображение любезно предоставлено Р. Тенне. Расстояние между слоями составляет примерно 0.62 нм.

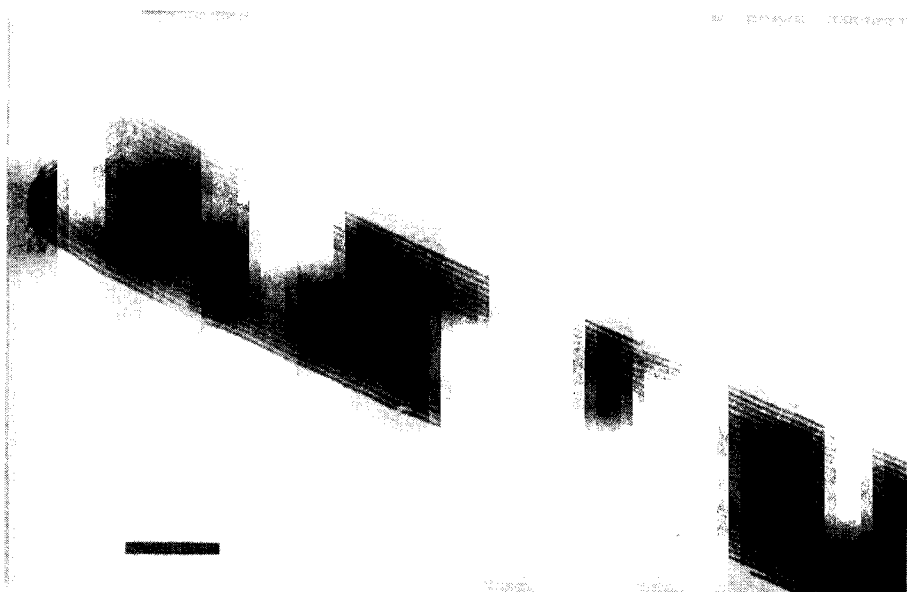


Рис. 7.7. Закрытая нанотруба из дисульфида вольфрама (7.2). Масштабная шкала 10 нм.

можно достигнуть значительно лучшего выхода продукта при реакции между молибденовой недоокисью (MoO_{3-x}) и H_2S в газофазной реакции, чем в реакции газ – твердое тело (7.20). Такая реакция может протекать при относительно низких температурах, так как MoO_{3-x} сублимируется примерно при 650°C . Однако для получения суб-стехиометрического оксида MoO_{3-x} из изначального MoO_3 -материала требуется достаточно тщательный контроль условий реакции. Также было установлено, что характер продукта сильно зависит от режима потока: турбулентный режим потока приводит к большому выходу неорганических фуллеренов, очевидно, вследствие лучшего перемешивания реактантов. Также при определенных условиях можно получить большой выход нанотруб.

Тенне и его коллеги полагают, что прекурсорами для образования неорганических фуллеренов являются аморфные халькогениды. В подтверждение этого они показали, что $\alpha\text{-WS}_3$ может превращаться в наночастицы путем контролируемого нагрева до 850°C . Они также обнаружили, что пролежавший в ящике в течение двух лет образец содержал наночастицы. В свете этих наблюдений кажется удивительным, что неорганические фуллерены так долго «оставались в тени».

7.2.2. Структура халькогенидных фуллеренов

Дисульфид вольфрама имеет графитоподобную слоистую структуру, состоящую из чередующихся гексагональных плоскостей вольфрама и серы с межслоевым расстоянием 0.62 нм, как показано на рис. 7.8. В противоположность хризотилловому асбесту и некоторым другим слоистым материалам, упомянутым выше, в этом случае предрасположенность к изгибу отсутствует. Это свидетельствует о том, что кривизна возникает из-за дефектов в гексагональных плоскостях, что согласуется с тем, что наблюдаемые наночастицы практически неизменно замкнуты. Тенне и коллеги полагают, что дефекты скорее имеют треугольную и ромбическую форму, чем пентагональную (как в случае фуллеренов), и возникают из-за одинарной вольфрамовой вакансии (7.18). Индивидуальные треугольные и ромбические дефекты проиллюстрированы на рис. 7.9. Для определения общей формы частиц, содержащих эти дефекты, мы можем воспользоваться теорией Эйлера. Она утверждает, что для образования замкнутого многогранника требуется четыре треугольных грани или шесть четырехугольных граней. Частица с четырьмя треугольными точечными дефектами будет иметь приблизительно тетраэдральную форму, а частица с шестью четырехугольными точечными дефектами будет иметь форму, приближающуюся к сплюснутому октаэдру.

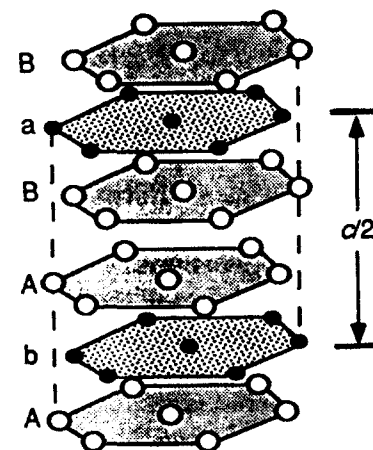


Рис. 7.8. Структура дисульфида вольфрама (7.2). Светлые кружки – сера; темные кружки – вольфрам.

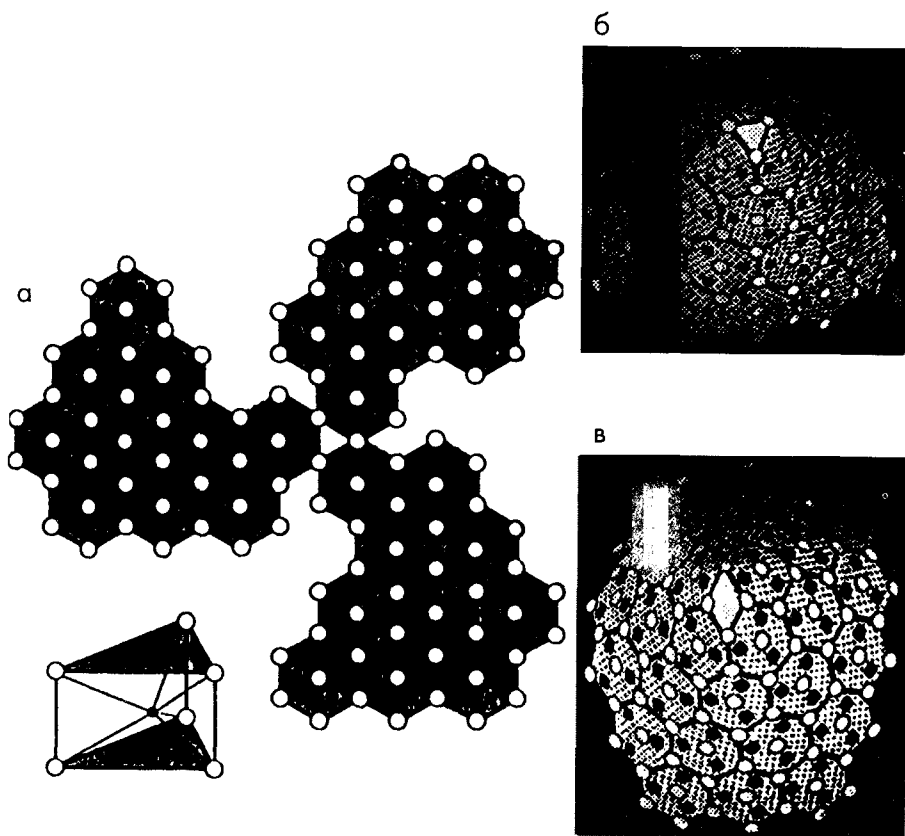


Рис. 7.9. (а) Рисунок W-S-W-слоя и вид тригональной призмы $2H\text{-WS}_2$ -решетки. Светлые кружки — сера; темные кружки — вольфрам. (б) Рисунок конической вершины, образованной путем сворачивания и объединения трех гексагонов вокруг треугольника. (с) Коническая асимметричная вершина, образованная путем сворачивания и объединения четырех гексагонов вокруг четырехугольника (7.18).

7.2.3. Неорганические фуллерены как твердотельные смазочные материалы

Хотя большинство смазочных материалов — это жидкости, существуют ситуации (такие, как очень высокие или низкие температуры, или высокий вакуум), в которых необходимо использовать твердые смазки. И графит, и дихалькогениды переходных металлов являются хорошими твердотельными смазками, так как слабость их межпланарных связей допускает

разъединение слоев. Однако ни один из них не может использоваться во всех видах сред. В случае дихалькогенидов наличие «ненасыщенных связей» может ограничить их эффективность в реактивных средах. Эти ненасыщенные связи наблюдаются на границах плоскостей и в дефектах кристаллической структуры и могут реагировать с водой и кислородом, что приводит к значительному ухудшению смазочных свойств. С другой стороны, графиту требуется небольшое количество адсорбированного вещества, что способствует скольжению слоев, поэтому графит теряет свои смазочные свойства в вакууме. Следовательно, существует необходимость в смазочных материалах, способных работать в широком диапазоне условий.

Осознав, что наночастицы дихалькогенидов металлов сфероидальной формы могут быть чрезвычайно полезным смазочным материалом, Тенне с коллегами в середине 1997 г. описали серию экспериментов, тестирующих трибологические свойства таких материалов (7.22). Наночастицы дисульфида вольфрама были приготовлены с помощью метода реакции газ — твердое тело, а их смазочные свойства сравнивались со смазочными свойствами порошков WS_2 и MoS_2 . Оказалось, что наночастицы превосходят традиционные порошковые образцы во всех отношениях (трение, износостойкость и время жизни смазки). Это свидетельствует о том, что механизм смазывания для наночастиц WS_2 существенно отличается от соответствующего механизма в кристаллических пудрах и заключается скорее во вращении частиц, чем в межплоскостном скольжении. Тенне и др. также заметили, что полая структура наночастиц также способствует смазыванию, так как она позволяет частицам деформироваться эластично, а не жестко, что уменьшает диссипацию энергии, связанную с трением. Замкнутый характер наночастиц, в которых если и есть ненасыщенные связи, то в очень малом количестве, также делает их менее чувствительными к химическим воздействиям. В целом, по-видимому, наночастицы WS_2 имеют огромный потенциал как смазочные материалы.

На заре исследований фуллеренов часто обсуждалась возможность того, что молекулы C_{60} могут составлять идеальную твердотельную смазку. К сожалению, эти идеи развеялись, когда оказалось, что кристаллический C_{60} примерно такой же «скользкий», как чистящий порошок! Следуя работе Тенне и его коллег, можно предположить, что именно неорганические, а не углеродные фуллерены найдут применение в качестве «молекулярных шаровых подшипников».

7.3. Нанотрубы и наночастицы состоящие из бора и азота

7.3.1. Бор-углеродно-нитридные трубы

В 1994-м исследователи из Университета Париж-Южный и Университета Монпелье во Франции сообщили о синтезе наноразмерных В, С и N-содержащих труб (7.6). Их метод заключался в помещении смеси борного и графитового порошка в полый графитовый анод с его последующим дуговым испарением в атмосфере азота. Как и в случае чисто углеродных нанотруб, BCN-трубы были обнаружены внутри налета, образовавшегося на катоде. Им сопутствовали слои BN и BCN, стекловидный углерод и чистые углеродные нанотрубки и наночастицы; элементный анализ этих структур проводился с использованием спектроскопии низкоэнергетических электронов (СНЭЭ). Были представлены два типа В- и N-содержащих нанотруб: волокна относительно большого диаметра (100-500 нм) с нерегулярными уплотнениями и более тонкие трубки длиной до 100 мкм. Было обнаружено, что в обоих случаях шапки этих труб были плохо сформированы по сравнению с шапками чистых углеродных нанотруб, предположительно из-за того, что образовать пятичленные кольца в BCN-сетках сложнее, чем в чистой углеродной сетке. Вероятно, что сложность образования шапок также объясняет, почему в некоторых случаях BCN-трубы вырастают значительно больше в длину, чем обычно наблюдается для углеродных нанотруб. Немного позднее после выхода французской работы группа Марвина Коэна из Калифорнийского Университета в Беркли также описала синтез $V_xC_yN_z$ -нанотруб, используя графитовый анод, в котором было высверлено отверстие для BN-стержня, и дуговое испарение в гелии (7.2.3).

Дуговое испарение не единственный метод получения BCN-наночастиц; Маурисио Терронисом и его коллегами был описан метод пиролитического синтеза (7.24). Он заключался в пиролизе $CH_3CN.BCl_3$ при 900-1000°C на порошке кобальта, что приводило к образованию графитовых $V_xC_yN_z$ -нановолокон и нанотруб, обладающих целым диапазоном морфологий. По-видимому, частицы кобальта играют важную роль в процессе роста, возможно, в качестве катализатора.

В BCN-структурах, описанных здесь, предполагалось, что атомы В и N объединяются в графитовую решетку. В 1997 г. французские исследователи описали синтез нанотруб и наночастиц, которые, по-видимому, состояли из полностью углеродных и полностью BN-слоев, а не из слоев, содержащих

все три элемента. Эти структуры были приготовлены путем дугового испарения стержня из диборида гафния и графита в атмосфере азота. Элементный анализ показал, что большинство труб имели структуру сэндвича с углеродными слоями в центре и на периферии, разделенных несколькими BN-слоями. Причина столь необычной конфигурации роста не ясна.

7.3.2. Нитрид-борные трубы и наночастицы

К настоящему времени несколько групп ученых сообщили о синтезе чисто нитрид-борных волокон. Были получены структуры с диаметрами от нескольких микрометров до нескольких нанометров. В 1993 г. исследователи из Государственного Университета Огайо сообщили о том, что тубулярные BN-структуры с диаметром до 3 нм и длиной до 100 мкм можно приготовить путем нагрева аморфного BN до 1100°C (7.26). Эти огромные трубы не имели сходства с углеродными нанотрубками, но вскоре другие исследователи показали, что так же могут образовываться наноразмерные BN-трубы. В 1994-м французские исследователи сообщили о синтезе трубчатых нитрид-борных волокон значительно меньшего размера с использованием каталитического метода (7.8). Этот метод заключался в прохождении газа N_2 или NH_3 через боридный катализатор, такой, как ZrB_2 , при температуре ~ 1100°C. Волокна, полученные таким способом, имели значительное сходство с каталитически полученными углеродными нанотрубками, хотя и большего диаметра (в основном 100 нм). Трансмиссионная электронная микроскопия показала, что эти трубы в структуре были скорее сегментированными, чем непрерывно трубчатыми, а СНЭЭ анализ подтвердил, что трубы состояли из нитрида бора. Авторы предположили, что механизм образования трубы включает в себя реакцию между N_2 или NH_3 и боридной частицей, что приводит к образованию BN, который затем вытесняется из частицы в виде трубы.

Синтез нитрид-борных нанотруб с использованием техники дугового испарения был представлен группой из Беркли в 1995-м (7.7). Для того чтобы избежать возможности загрязнения углеродом, они не использовали в синтезе графитовые компоненты. Так, анод состоял из полого вольфрамового стержня, в который был вставлен спрессованный стержень из гексагонального нитрида бора, а катодом был охлажденный медный электрод. Испарение проводилось в гелии в условиях, подобных используемым при синтезе углеродных нанотруб. И снова нанотрубы были обнаружены внутри катодного депозита, где им сопутствовали осаждения вольфрама и

другие, слабо определенные структуры. Детальное исследование нанотрубок с помощью ВРЭМ показало, что они имели многослойную структуру с внутренним диаметром в диапазоне $\sim 1-3$ нм, внешним диаметром $\sim 6-8$ нм и длиной, в основном превышающей 200 нм. Межслоевое расстояние составляло примерно 0.33 нм, что согласуется с межплоскостным расстоянием в объемном h-BN, равном 0.333 нм. Замкнутых труб обнаружено не было. Вместо этого на концах BN-труб неизменно находились плотные частицы вольфрама и содержащего вольфрам материала, как показано на рис. 7.10. Роль содержащих вольфрам частиц в образовании BN-нанотрубок не ясна, но очевидно, что она не сводится к каталитической. Группа из Беркли полагает, что на первой стадии роста трубы эти частицы покрываются BN-слоями и что в некоторых случаях такие слои становятся открытыми, и рост трубы продолжается за счет добавления BN в продольном направлении. Это подтверждается тем, что в испаренном в дуге материале наблюдается множество частиц, покрытых BN. Возможно, что процесс прекращается, когда растущий конец трубы случайно сталкивается с другой содержащей вольфрам частицей.

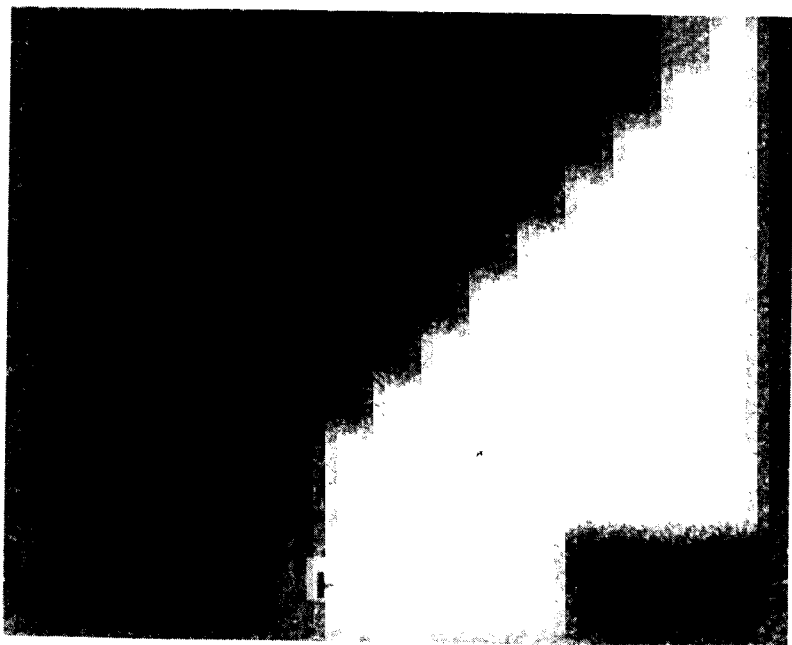


Рис. 7.10. Нитрид-борная нанотруба с частицей на конце (7.7). Масштабная шкала 6 нм.

Другой группой исследователей также был описан синтез BN-нанотрубок с использованием дугового испарения. Терронис с коллегами описали структуры, полученные путем дугового горения h-BN и тантала в атмосфере азота (7.27). В противоположность группе из Беркли они обнаружили, что полученные таким способом трубы в некоторых случаях были замкнуты. Анник Лузо с коллегами описали ВРЭМ исследования BN-трубок, полученных путем дугового разряда между HfB_2 электродами в атмосфере азота (7.28). И снова они обнаружили, что некоторые трубы были замкнуты, а форма их шапок сильно отличалась от шапок углеродных нанотрубок. Например, часто встречались шапки с плоскими вершинами, что проиллюстрировано на рис. 7.11.

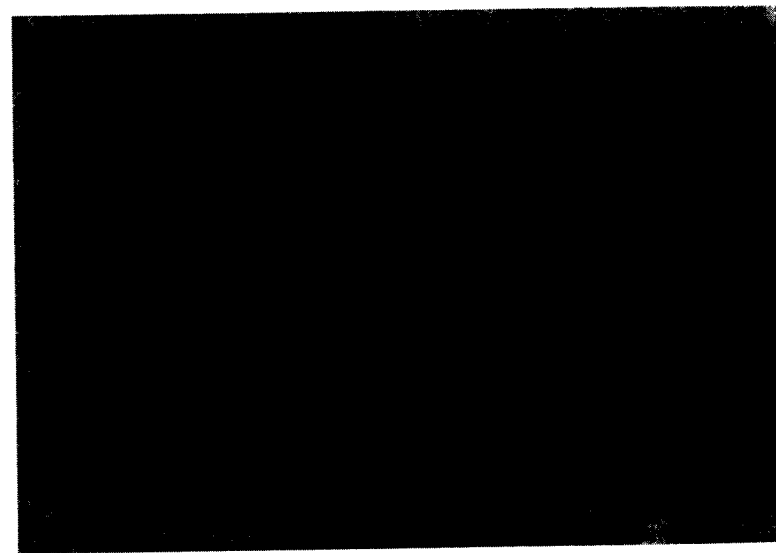


Рис. 7.11. Нитрид-борная нанотруба с плоским концом. Масштабная шкала 5 нм. Фотография любезно предоставлена Анник Лузо.

Совершенно другой подход к синтезу нитрид-борных наноструктур был описан Булангером и его коллегами из Исследовательского Центра Атомной Энергии в Саклэй из Франции (7.29). Эти исследователи разработали метод синтеза ковалентно связанных керамических материалов путем лазерно-управляемых газофазовых реакций. Чтобы получить тонко диспергированный нитрид бора с помощью этой техники, они использовали реакцию смеси аммония и трихлорида бора. Полученный материал

контролировался как на первоначальной стадии, так и при последующей тепловой обработке в азоте при температурах до 1650°C. Они наблюдали частицы из концентрических оболочек, схожих с углеродными наночастицами, полученными при дуговом испарении, а также огромное многообразие других структур, включая плоские графитоподобные пластинки со свернутыми краями, позволяя тем самым избежать ненасыщенные связи. Возможно, что там также присутствовали подобные нанотрубам структуры, хотя их изображения и не были представлены.

Скрученные и замкнутые частицы нитрида бора были также получены путем облучения нитрида бора внутри электронного микроскопа. По аналогии с работой Угартэ по производству углеродных лукович (см. следующую Главу) Флориан Банхарт с коллегами применили интенсивное облучение малых областей кристаллического BN (7.30). Предполагалось, что эффект облучения приведет к закручиванию изначально плоских слоев и к образованию круглых, луковичноподобных структур, как показано на рис. 7.12. Однако среди скрученных BN-структур, наблюдаемых этими исследователями, полностью замкнутых структур не было обнаружено. Последующие работы ученых из Японии и Франции показали, что замкнутые наночастицы могут быть получены путем облучения нитрида бора в ТЭМ (7.31, 7.32). Эти BN-«фуллерены» были или однослойными или многослойными и часто имели прямоугольную форму, напоминающую BN-нанотрубы с плоскими окончаниями.

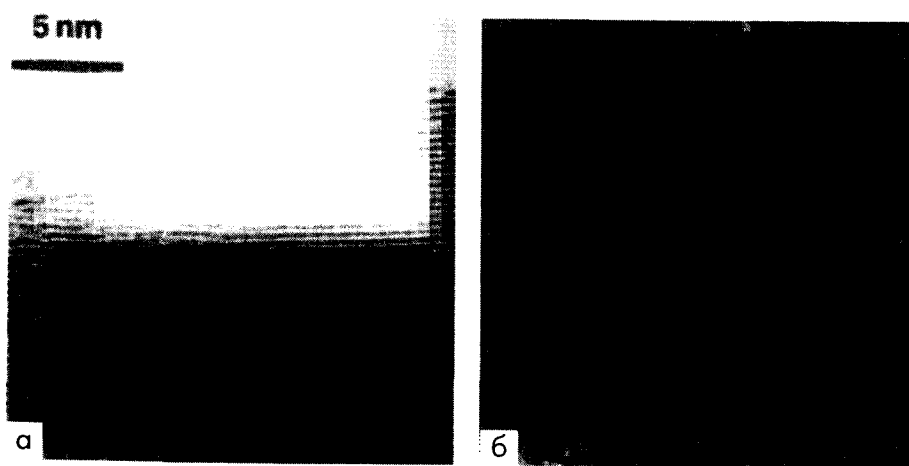


Рис. 7.12. Микроснимки, изображающие нитрид бора до (а) и после (б) интенсивного облучения электронами 400 кВ (7.30).

7.3.3. Структура нитрид-борных труб и наночастиц

Нитрид бора по электронной структуре подобен углероду, а гексагональный нитрид бора (h-BN) имеет sp^2 -структуру, весьма похожую на графит, как показано на рис. 7.13. Нитрид-борные фуллерены были синтезированы группой Смолли (7.33) и, как отмечалось в предыдущем разделе, фуллереноподобные BN-наночастицы были получены с использованием облучения. Однако мало вероятно, что будет получен полный аналог C_{60} , содержащий только бор и азот, так как образование пентагональных колец

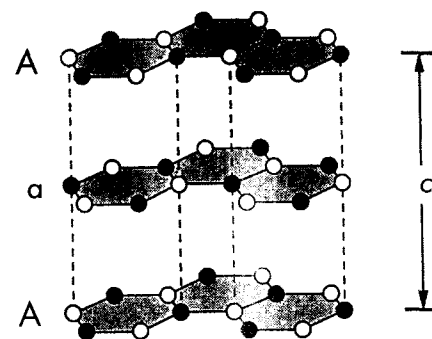


Рис. 7.13. Структура гексагонального нитрида бора (7.29). Темные кружочки соответствуют бору, а светлые — азоту.

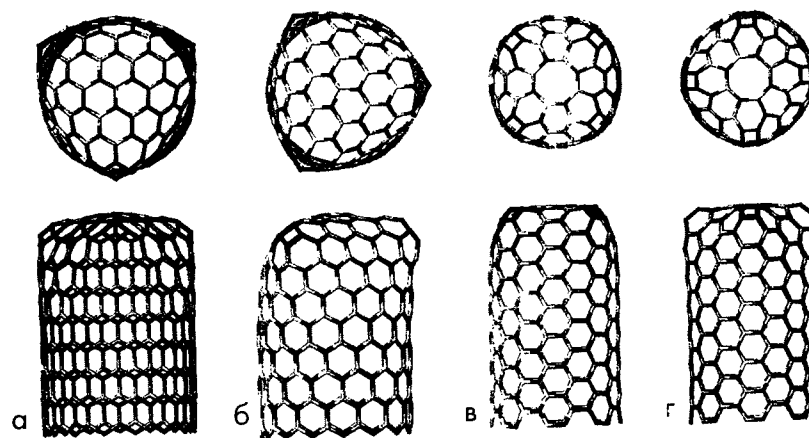


Рис. 7.14. Молекулярные модели шапок для нитрид-борных труб (7.27). На рисунках (а) и (б) показаны шапки, содержащие три квадрата, а на рис. (в) и (г) — шапки, содержащие четыре квадрата и один восьмиугольник.

с неизбежностью привело бы к образованию В-В и N-N-связей, которые с энергетической точки зрения значительно менее выгодны, чем В-N-связи. С другой стороны, четырехчленные В-N-кольца, могущие быть относительно стабильными, могут присутствовать в BN нанотрубных шапках, что обсуждалось Терронисом с коллегами (7.27). Эти авторы предложили модель BN-шапок, содержащих четырехчленные В-N-кольца, как показано на рис. 7.14. Эти шапки имеют плоскую форму, что часто наблюдается экспериментально.

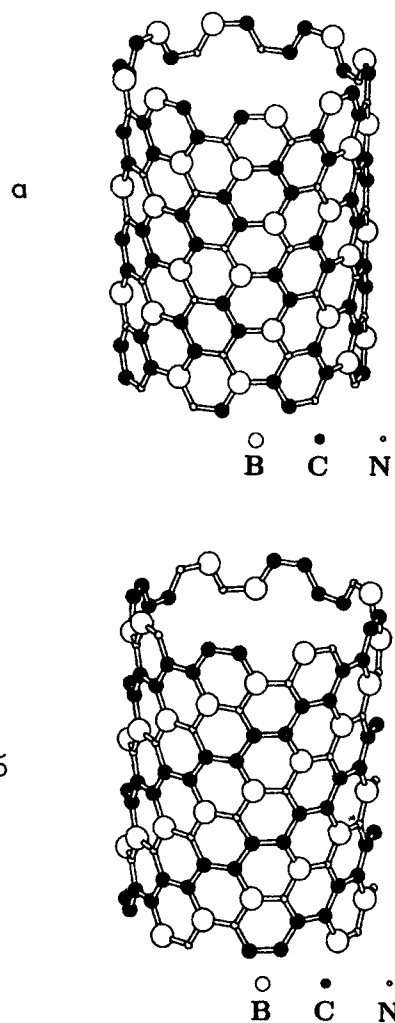


Рис. 7.15. Структуры двух (4,4) кресельных BC_2N нанотруб.

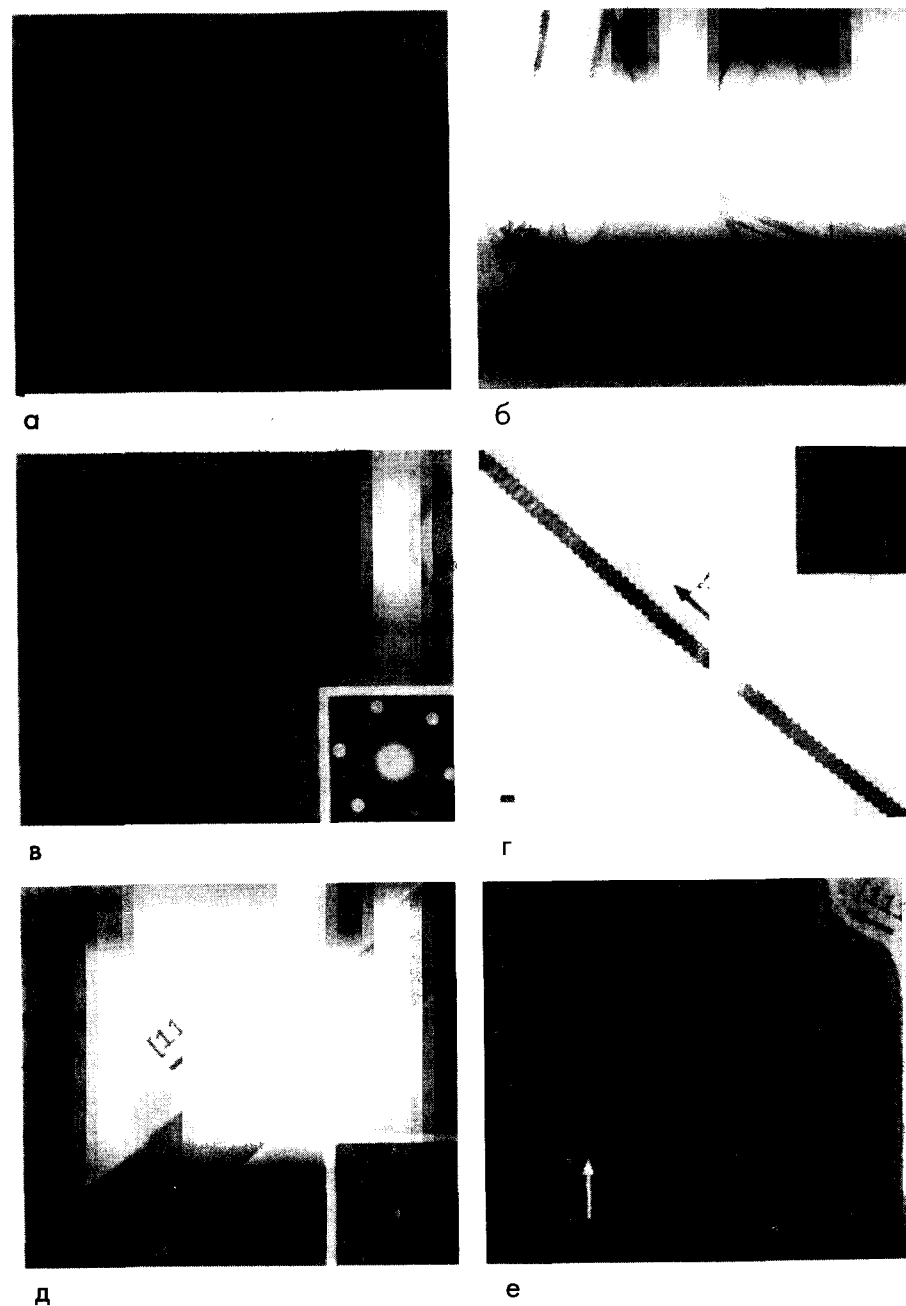


Рис. 7.16. Иллюстрация TiC нанопрутьев, полученных Либером и др. (7.10). (а) Оригинальные углеродные нанотрубки, (б)-(д) типичные наностержни, демонстрирующие кристаллографические направления, (е) микроснимок высокого разрешения, демонстрирующий атомную структуру наностержня.

Коэн с коллегами обсуждали структурные характеристики нанотруб BC_2N (7.5). Количество возможных структур для таких труб значительно больше, чем для полностью углеродных нанотруб, так как существует несколько возможных атомных конфигураций для листа BC_2N . Рисунок 7.15 показывает структуру для двух (4,4) кресельных BC_2N -труб, полученных путем сворачивания различных атомных конфигураций. Отметим, что в обеих структурах присутствует хиральность, хотя соответствующая им полностью углеродная труба была бы ахиральной. Также можно видеть, что две структуры отличаются тем, что одна имеет непрерывные цепочки углеродных атомов, расположенных по спирали вокруг поверхности, тогда как другая не имеет. В принципе, BCN -нанотрубы должны замыкаться легче, чем чистые нитрид-борные трубы, так как пятичленные кольца, содержащие C, B и N, должны быть относительно стабильны.

7.4. Карбидные наностержни

Синтез наноразмерных карбидных стержней, предложенный Либером с коллегами, включает в себя реакцию углеродных нанотруб с летучими оксидами и/или галогенидами при температурах вблизи 1000–1500°C (7.10, 7.34). Исходным материалом для этих экспериментов были нанотрубы, полученные каталитически, а не путем дугового испарения, и поэтому свободные от наночастиц и другого нежелательного материала. В типичных экспериментах образец из труб реагировал с летучим оксидом TiO при 1375°C. Продукты реакции представляли собой скорее жесткие стержни, чем тубулярные структуры, а также были более прямыми, чем оригинальные нанотрубы. Примеры TiC наностержней показаны на рис. 7.16. Наблюдался различные морфологии, включая регулярные пилообразные структуры, показанные на рис. 7.16(d), а иногда ступенчатые структуры, показанные на рис. 7.16(e). Кристаллографические направления были определены с помощью электронной дифракции и изображений высокого разрешения. Наностержни были приготовлены из NbC, Fe₃C, SiC и BC_x с применением похожих методов. Либер с коллегами измерили модули Юнга для SiC наностержней, полученных таким способом, и установили, что они сравнимы с теоретическими расчетами для монокристалла SiC.

Другие группы также исследовали синтез наностержней, используя углеродные нанотрубы в качестве прекурсора. Было показано, что таким способом можно получать нитридные, а также карбидные наностержни. К примеру, китайские исследователи получили нитридогалиевые наностержни

путем реакции паров Ga₂O с NH₃ в присутствии углеродных нанотруб (7.35). Группа из Карнеги Меллон Университета приготовили танталкарбидовые наностержни и наночастицы и исследовали их сверхпроводящие свойства (7.36). Потенциал этого метода получения наноразмерного материала действительно велик.

7.5. Обсуждение

Новые неорганические наноструктуры, описанные в этой главе, являются удивительным побочным продуктом фуллереновой науки. За выдающимся исключением Дедалуса, мало кто предсказывал существование стабильных, замкнутых халькогенидных наночастиц, да и тубулярные аналоги гексагонального нитрида бора не рассматривались до открытия их полностью углеродных аналогов. Сегодня, после того как эти материалы синтезированы, они, по-видимому, открывают новый путь в исследованиях структурной неорганической химии. К примеру, количество слоистых неорганических кристаллов огромно, поэтому можно предполагать значительную вероятность синтеза дальнейших неорганических фуллеренов. Действительно, группа Тенне в сотрудничестве с исследователями из Оксфорда, недавно получили каркасные структуры и нанотрубы дихлорида никеля (7.37). Возможно, они станут первыми в семействе наноструктур, образованных из слоистых галогенных компонентов. Определенные оксиды также могут образовывать фуллереноподобные структуры. К примеру, треугольные точечные дефекты в V₂O₅ могут приводить к образованию замкнутых структур; работа Аджайяна с коллегами уже показала, что изогнутые слои V₂O₅ являются стабильными (7.9). Поскольку неорганические нанотрубы VN-типа схожи друг с другом, их можно было бы также синтезировать и из других AZB5 веществ, так как некоторые из них образуют слоистые кристаллы. Также открывает новые горизонты идея использования углеродных нанотруб в качестве шаблонов для синтеза новых неорганических структур, это направление исследований все ещё находится на предварительном этапе. Работа по свойствам неорганических фуллеренов и нанотруб также пока находится на ранней стадии развития, и в большинстве случаев их применения кажутся далекими до воплощения. Одно из ожидаемых применений — это идея использования наночастиц WS₂ в качестве твердых смазок, где их появление кажется исключительно многообещающим. По VN- и BCN-нанотрубам была выполнена лишь небольшая экспериментальная работа, однако Коэн и др. провели расчеты их электронной структуры, используя

метод сильной связи (7.4, 7.5). Было установлено, что чистые нитридборные нанотрубы являются полупроводниками с запрещенной щелью, которая увеличивается с диаметром трубы, быстро достигая для значения h-BN. Также было обнаружено, что BN трубы должны быть полупроводниками как с прямой, так и с непрямой запрещенной щелью в зависимости от геликоидальности. BC₂N нанотрубы также должны быть полупроводящими, и Коэн и др. предполагают, что они могут быть получены p-типа или n-типа полупроводящими при слабом изменении стехиометрии труб. Отличие в электронных свойствах B- и N-содержащих нанотруб и полностью углеродных труб в основном обусловлено ионным характером B-N-связи. Жесткости BN, BC, BCN нанотруб также обсуждались теоретиками (7.38). Они предполагают, что значение модулей для этих труб должно быть лишь немного меньше, чем для чистых углеродных нанотруб (типично ~900 ГПа). Измерения колебательной амплитуды BN нанотруб в ТЭМ, кажется, подтверждают то, что они имеют очень высокие модули (7.39).

Литература

- (7.1) L. Pauling. The structure of the chlorites. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.*, **16**, 578 (1930).
- (7.2) R. Tenne, L. Margulis, M. Genut and G. Hodes. Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide. *Nature*, **360**, 444 (1992).
- (7.3) R. B. Kaner, J. Kouvetakis, C. E. Warble, M. L. Sattler and N. Bartlett. Boron-carbon-nitrogen materials of graphite-like structure. *Mater. Res. Bull.*, **22**, 399 (1987).
- (7.4) A. Rubio, J. L. Corkill and M. L. Cohen. Theory of graphitic boron nitride nanotubes. *Phys. Rev. B*, **49**, 5081 (1994).
- (7.5) Y. Miyamoto, A. Rubio, M. L. Cohen and S. G. Louie. Chiral tubules of hexagonal BC₂N. *Phys. Rev. B*, **50**, 4976 (1994).
- (7.6) O. Stephan, P. M. Ajayan, C. Colliex, Ph. Redlich, J. M. Lambert, P. Bernier and P. Lefin. Doping graphitic and carbon nanotube structures with boron and nitrogen. *Science*, **266**, 1683 (1994).
- (7.7) N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie and A. Zettl. Boron nitride nanotubes. *Science*, **269**, 966 (1995).
- (7.8) P. Gleize, M. C. Schouler, P. Gadelle and M. Caillat. Growth of tubular boron nitride filaments. *J. Mater. Sci.*, **29**, 1575 (1994).
- (7.9) P. M. Ajayan, O. Stephan, Ph. Redlich and C. Colliex. Carbon nanotubes as templates for metal oxide nanocomposites and nanostructures. *Nature*, **375**, 564 (1995).
- (7.10) H. J. Dai, E. W. Wong, Y. Z. Lu, S. Fan and C. M. Lieber. Synthesis and characterisation of carbide nanorods. *Nature*, **375**, 769 (1995).
- (7.11) E. J. W. Whittaker and J. Zussman. The characterisation of serpentine minerals by X-ray diffraction. *Mineral. Mag.*, **31**, 107 (1956).

- (7.12) J. L. Hutchison, D. A. Jefferson and J. M. Thomas. The ultrastructure of minerals as revealed by high resolution electron microscopy. *Surf. Defect Prop. Solids*, **6**, 320 (1977).
- (7.13) P. R. Buseck and J. M. Cowley. Modulated and intergrowth structures in minerals and electron microscope methods for their study. *Amer. Mineral.*, **68**, 18 (1983).
- (7.14) D. R. Veblen and P. R. Buseck. Serpentine minerals: intergrowths and new combination structures. *Science*, **206**, 1398 (1979).
- (7.15) K. Yada. Study of microstructure of chrysotile asbestos by high-resolution electron microscopy. *Acta Crystallogr. A*, **27**, 659 (1971).
- (7.16) K. Wada, N. Yoshinaga, H. Yotsumoto, K. Ibe and S. Aida. High resolution electron micrographs of imogolite. *Clay Miner.*, **8**, 487 (1970).
- (7.17) V. C. Farmer, M. J. Adams, A. R. Eraser and F. Palmieri. Synthetic imogolite - properties, synthesis, and possible applications. *Clay Miner.*, **18**, 459 (1983).
- (7.18) L. Margulis, G. Salitra, R. Tenne and M. Tallanker. Nested fullerene-like structures. *Nature*, **365**, 113 (1993).
- (7.19) M. Hershinkel, L. A. Gheber, V. Volterra, J. L. Hutchison, L. Margulis and R. Tenne. Nested polyhedra of MX₂ (M = W, Mo; X = S, Se) probed by high resolution electron microscopy and scanning tunnelling microscopy. *J. Amer. Chem. Soc.*, **116**, 1914 (1994).
- (7.20) Y. Feldman, E. Wasserman, D. J. Srolovitz and R. Tenne. High-rate gas-phase growth of MoS₂ nested inorganic fullerenes and nanotubes. *Science*, **267**, 222 (1995).
- (7.21) R. Tenne. Fullerene-like structures and nanotubes from inorganic compounds. *Endeavour*, **20** (3), 97 (1996).
- (7.22) L. Rapoport, Y. Bilik, Y. Feldman, M. Homyonfer, S. R. Cohen and R. Tenne. Hollow nanoparticles of WS₂ as potential solid-state lubricants. *Nature*, **387**, 791 (1997).
- (7.23) Z. Weng-Sieh, K. Cherrey, N. G. Chopra, X. Blase, Y. Miyamoto, A. Rubio, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl and R. Gronsky. Synthesis of BⁿCⁿ, nanotubules. *Phys. Rev. B*, **51**, 11229 (1995).
- (7.24) M. Terrones, A. M. Benito, C. Manteca-Diego, W. K. Hsu, O. I. Osman, J. P. Hare, D. G. Reid, H. Terrones, A. K. Cheetham, K. Prassides, H. W. Kroto and D. R. M. Walton. Pyrolytically grown B_jCⁿ nanomaterials: Nanofibres and nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, **257**, 576 (1996).
- (7.25) K. Suenaga, C. Colliex, N. Demoncey, A. Loiseau, H. Pascard and F. Willaime. Synthesis of nanoparticles and nanotubes with well-separated layers of boron nitride and carbon. *Science*, **278**, 653 (1997).
- (7.26) E. J. M. Hamilton, S. E. Dolan, C. M. Mann, H. O. Colijn, C. A. McDonald and S. G. Shore. Preparation of amorphous boron-nitride and its conversion to a turbostratic, tubular form. *Science*, **260**, 659 (1993).
- (7.27) M. Terrones, W. K. Hsu, H. Terrones, J. P. Zhang, S. Ramos, J. P. Hare, R. Castillo, K. Prassides, A. K. Cheetham, H. W. Kroto and D. R. M. Walton. Metal particle catalysed production of nanoscale BN structures. *Chem. Phys. Lett.*, **259**, 568 (1996).
- (7.28) A. Loiseau, F. Willaime, N. Demoncey, N. Schramchenko, G. Hug, C. Colliex and H. Pascard. Boron nitride nanotubes. *Carbon*, **36**, 743 (1998).
- (7.29) L. Boulanger, B. Andriot, M. Cauchetier and F. Willaime. Concentric shelled and plate-like graphitic boron nitride nanoparticles produced by CO₂ laser pyrolysis. *Chem. Phys. Lett.*, **234**, 227 (1995).

- (7.30) F. Banhart, M. Zwanger and H.-J. Muhr. The formation of curled concentric-shell clusters in boron nitride under electron irradiation. *Chem. Phys. Lett.*, **231**, 98 (1994).
- (7.31) D. Golberg, Y. Bando, O. Stephan and K. Kurashima. Octahedral boron nitride fullerenes formed by electron beam irradiation. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2441 (1998).
- (7.32) O. Stephan, Y. Bando, A. Loiseau, F. Willaime, N. Shramchenko, T. Tamiya and T. Sato. Formation of small single-layer and nested BN cages under electron irradiation of nanotubes and bulk material. *Appl. Phys. A*, **67**, 107 (1998).
- (7.33) T. Guo, C. Jin and R. E. Smalley. Doping bucky - formation and properties of boron-doped buckminsterfullerene. *J. Phys. Chem.*, **95**, 4948 (1991).
- (7.34) E. W. Wong, B. W. Maynor, L. D. Burns and C. M. Lieber. Growth of metal carbide nanotubes and nanorods. *Chem. Mater.*, **8**, 2041 (1996).
- (7.35) W. Han, S. Fan, Q. Li and Y. Hu. Synthesis of gallium nitride nanorods through a carbon nanotube-confined reaction. *Science*, **277**, 1287 (1997).
- (7.36) A. Fukunaga, S. Y. Chu and M. E. McHenry. Synthesis, structure, and superconducting properties of tantalum carbide nanorods and nanoparticles. *J. Mater. Res.*, **13**, 2465 (1998).
- (7.37) Y. R. Hacoheh, E. Grunbaum, R. Tenne, J. Sloan and J. L. Hutchison. Cage structures and nanotubes of NiCl₂. *Nature*, **395**, 336 (1998).
- (7.38) E. Hernandez, C. Goze, P. Bernier and A. Rubio. Elastic properties of C and B_xC_yN_z composite nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 4502 (1998).
- (7.39) N. G. Chopra and A. Zettl. Measurement of the elastic modulus of a multi-wall boron nitride nanotube. *Solid State Commun.*, **105**, 297 (1998).

ГЛАВА 8

УГЛЕРОДНЫЕ ЛУКОВИЦЫ И ШАРОВИДНЫЙ УГЛЕРОД

Тем не менее, существует очень интересный вопрос — повторили ли плоский углерод путь плоской Земли спустя 500 лет после того, как Колумб достиг Вест-Индии.

Гарольд Крото, Nature, 22 октября 1992 года

Когда просматриваешь литературу по углероду, то вновь и вновь сталкиваешься со сфероидальными формами углерода. Их примеры включают углеродную сажу, мезофазную смолу и графитовые частицы в чугунах с шарообразным графитом. Все они являются технологически важными материалами. Однако, несмотря на многие годы исследований, эти структуры и механизм образования таких частиц недостаточно понятны. До открытия фуллеренов модели шарообразных графитовых частиц сводились к ансамблям плоских графитовых фрагментов, которые, естественно, кажутся неудовлетворительными. Открытие C₆₀ обеспечило нам новую парадигму для шарообразного углерода, и поэтому самое время по-новому взглянуть на шаровидный углерод во всем его многообразии. В этой главе мы рассмотрим свидетельства того, что фуллереноподобные элементы могут присутствовать в хорошо известных формах шаровидного углерода, упомянутых выше. Сначала мы обсудим открытые совсем недавно углеродные луковички.

8.1. Углеродные луковички

8.1.1. Открытие

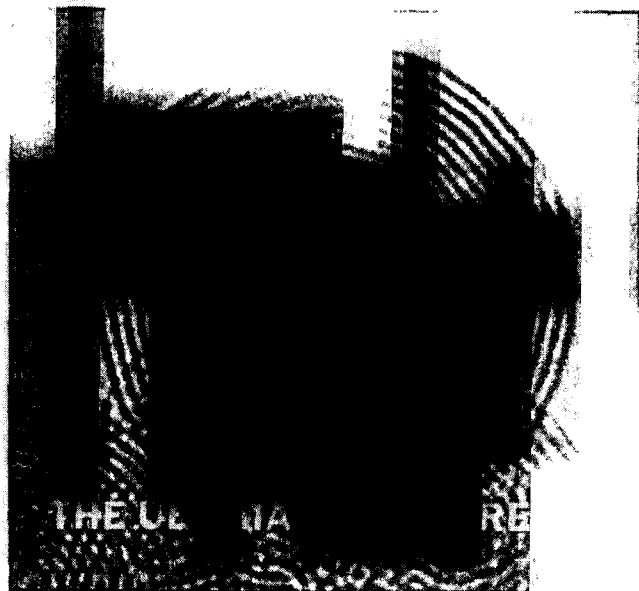
Как и большинство открытий в области фуллеренов, получение углеродных луковичек в 1992 г. было связано со счастливой случайностью. Бразильский специалист по электронной микроскопии Даниэль Угартэ проводил исследование наночастиц, заполненных частицами золота и оксидами лантанов. Параллельно он решил проследить влияние электронного облучения на эти структуры (8.1). Оказалось, что в случае заполненных золотом кластеров облучение приводит к вытеснению золота из углеродных частиц и одновременно — к превращению многогранной структуры в более сферическую.

Заинтригованный таким превращением углеродных частиц, Угартэ повторил этот эксперимент с чистыми образцами катодной сажи. На этот раз эффект был безошибочен: под воздействием облучения нанотрубы и наночастицы превратились в практически совершенные сферы, состоящие по видимому, из концентрических фуллеренов. Немедленно была послана работа в журнал Nature (8.2), в которой впервые для описания таких фуллереноподобных структур был использован термин «углеродные луковицы». Одно из изображений этой удивительной структуры было представлено на обложке журнала, что можно увидеть на рис. 8.1.

nature

INTERNATIONAL WEEKLY JOURNAL OF SCIENCE

350 №



Reaction mechanism of β -lactamase
Fluids and faulting

NEUROSCIENCE
product review

Рис. 8.1. Обложка Nature за 22 октября 1992 г., показывающая микроснимок углеродной луковицы, сделанный Угартэ.

Появление работы Угартэ вызвало огромный интерес и множество теорий, в которых рассматривались основные свойства этих новых углеродных форм. К сожалению, последующие работы указывали на то, что такие луковицы являются нестабильными и, видимо, способны сохранять свою идеальную структуру только под воздействием электронного пучка. По-видимому, в отсутствие электронного облучения луковицы превращаются в сильно разупорядоченную структуру, хотя и сохраняют сферическую форму. Однако это не удержало многие исследовательские группы от попыток объяснить устойчивость структуры и механизм образования этих новых загадочных структур.

8.1.2. Эксперименты Угартэ: облучение катодной сажи

В своей работе в Nature Угартэ описал облучение нанотруб и наночастиц с помощью электронного 300-кВ трансмиссионного микроскопа. Облучение проводилось путем фокусирования пучка на минимально возможный участок образца при удалении апертуры конденсера. При таких условиях, согласно оценкам Угартэ, электронный ток был порядка $100 - 400 \text{ А см}^{-2}$, что составляет 10–20-кратную дозу от необходимой для получения нормального изображения. После примерно 20 минут такой обработки практически вся облученная площадь полностью превратилась в углеродные луковицы. В действительности изображения луковиц, полученные с высоким разрешением и включенные в работу Угартэ, по-видимому, являются несколько разупорядоченными, и только представленное на обложке журнала великолепное изображение четко демонстрирует совершенную концентрическую квазисферическую структуру. Тот факт, что Угартэ первым наблюдал углеродные луковицы, остается под вопросом. Изображения, подобные полученным Угартэ, были опубликованы в 1980 г. Ииджимой (8.3, 8.4) по результатам исследования аномальных структур в углеродных пленках, полученных при испарении. Вероятно, Ииджима не считал эту работу достаточно перспективной, хотя Крото и МакКей провели в 1988 г. детальный анализ изображений Ииджимы (8.5).

8.1.3. Получение луковиц из других углеродных форм

В экспериментах Угартэ прекурсором для образования луковиц служили продукты, экстрагированные из катодной сажи после дугового испарения, т.е. в основном нанотрубы и наночастицы. С тех пор было показано, что некоторые другие углеродные формы также могут быть подобным образом

превращены в луковичи. Вскоре после появления работы Угартэ проводя Эдман Тзанг и его соавторы в Оксфордской группе Малколма Грина показали, что луковичи могут быть также получены путем облучения «фуллереновой сажи» — фуллереносодержащего углерода, который конденсируется на стенках сосуда при дуговом испарении (8.6). Группа полученных таким образом лукович показана на рис. 8.2, тогда как на рис. 8.3 представлены отдельные луковичи, расположенные на небольшом отдалении. Последующие работы показали, что луковичи также могут быть получены из различных традиционных углеродных форм (8.7-8.8), в том числе и из алмаза (8.9). Таким образом, оказывается, что практически все формы углерода могут образовывать луковичи при облучении достаточно интенсивным электронным пучком в электронном микроскопе.



Рис. 8.2. Углеродные луковичи, полученные при интенсивном облучении электронами полимеробразующего углерода (8.7). Масштабная шкала 5 нм.

Следует отметить, что при облучении электронами могут быть получены как многослойные углеродные луковичи, так и отдельные фуллереновые молекулы. Томас Фюллер и Флориан Банхарт описали эксперименты *in situ*, в которых различные углеродные материалы облучались при высоком

напряжении и одновременно изображались с помощью работающей в режиме реального времени видеосистемы (8.10). Было видно, что отдельные фуллереновые молекулы образуются на поверхности таких углеродов. Интересно, что наиболее часто наблюдаемые диаметры этих молекул соответствуют диаметрам фуллеренов C_{60} и C_{240} , которые, как считается, являются наиболее устойчивыми фуллеренами. Самый маленький фуллереновый каркас, наблюдаемый в этих работах, соответствует, по-видимому, либо фуллерену C_{28} либо C_{32} . Адриан Бурден и Джон Хатчисон из Отдела Материаловедения в Оксфорде также исследовали образование однослойных структур, вероятно молекул C_{60} , в контролируемой ВРЭМ среде (8.11). Эксперименты такого рода могут обеспечить новое важное понимание процесса образования фуллеренов.

Как уже обсуждалось в предыдущей главе, явление образования фуллеренов не ограничивается только углеродом. Исследования группы Банхарта и других показали, что образование луковичноподобных структур наблюдается и в облученном нитриде бора.

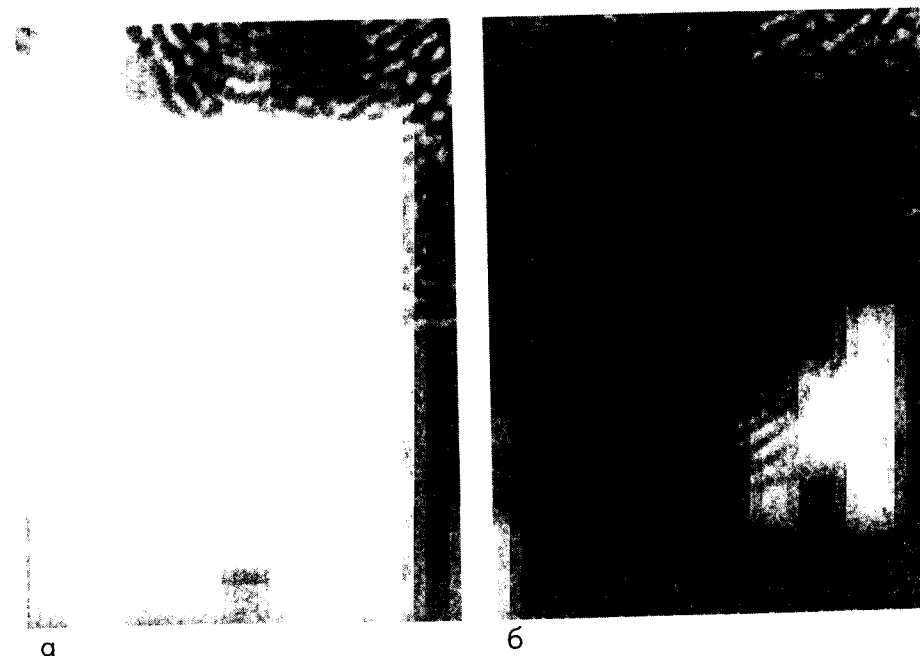


Рис. 8.3. Углеродная луковичная частица из шести оболочек в облученном образце фуллереновой сажи. (а) Изображение, показывающее круговой профиль, (б) слегка ограниченное изображение. Масштабная шкала 5 нм.

8.1.4. Структура углеродных лукович

Изображения, представленные на обложке журнала Nature (Рис. 8.1), а также на рис. 8.2 и 8.3, иллюстрируют основные структурные особенности углеродных лукович. Полностью сформировавшиеся луковичи обладают, по видимому, совершенной структурой, с несколькими очевидными дефектами и имеют центральную оболочку с диаметром примерно 0,7-1 нм, что очень близко к диаметру C_{60} . Практически всегда луковичи обладают квазисферической формой, хотя иногда в процессе образования они проходят через стадию многогранной конфигурации, как это показано на рис. 8.3(б).

Важно различать углеродные луковичи и углеродные наночастицы, описанные в Главе 3. В противоположность луковичам, наночастицы могут иметь огромное множество различных форм, иногда многогранных, а иногда сферических. Центральная часть таких частиц имеет произвольный размер, а сами частицы часто содержат дефекты. Более того, все данные электронной микроскопии указывают на то, что луковичи состоят из концентрических оболочек, в то время как структура наночастиц может быть спиральной или ракушечноподобной, равно как и концентрической.

Точная атомная структура углеродных лукович стала предметом множества дискуссий. Существуют два основных подхода. Некоторые авторы предположили, что такая частица состоит из вложенных друг в друга фуллеренов. Такой подход был предложен Крото в статье, сопровождающей работу Угартэ (8.12). Достаточно правдоподобной является модель, в которой луковичная структура состоит из концентрических «магических» фуллеренов. Эти фуллерены содержат N атомов углерода, где $N=60b^2$. Таким образом, первые пять оболочек — это C_{60} , C_{240} , C_{540} , C_{960} и C_{1500} (все фуллерены имеют I_h симметрию). В луковичах, состоящих из таких фуллеренов, расстояние между соседними оболочками составляют $\sim 0,34$ нм, что очень близко к межслоевому расстоянию в графите, а также к расстоянию между оболочками лукович, наблюдаемому в эксперименте. Возможная проблема этой модели заключается в том, что согласно теоретическим представлениям большие фуллерены, начиная с C_{240} и выше, должны иметь форму многогранника, а не шарообразную (8.5, 8.13). Хотя наличие граней обнаруживается только для определенных направлений, как это показано на рис. 8.4, можно было бы ожидать, что некоторые из экспериментально полученных изображений лукович должны содержать сильно многогранные, а не шарообразные луковичи. Однако группа японских исследователей под руководством Кунио Такаянаги предположили, что в результате взаимодействия

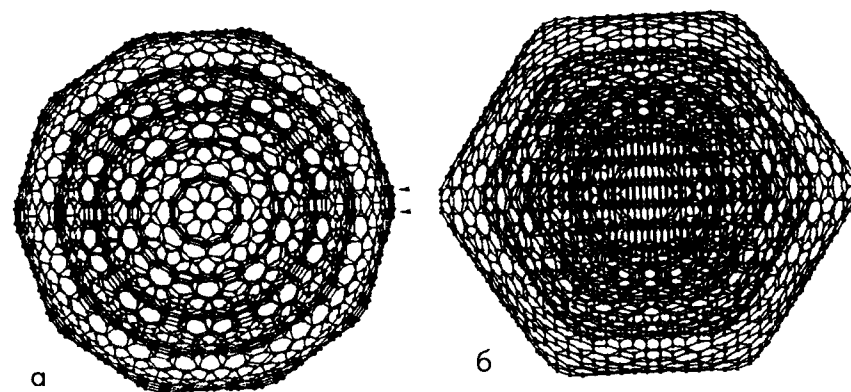


Рис. 8.4. Две проекции углеродной луковичи с пятью оболочками из «концентрических фуллеренов», вдоль (а) C_5 и (б) C_2 осей симметрии (8.14).

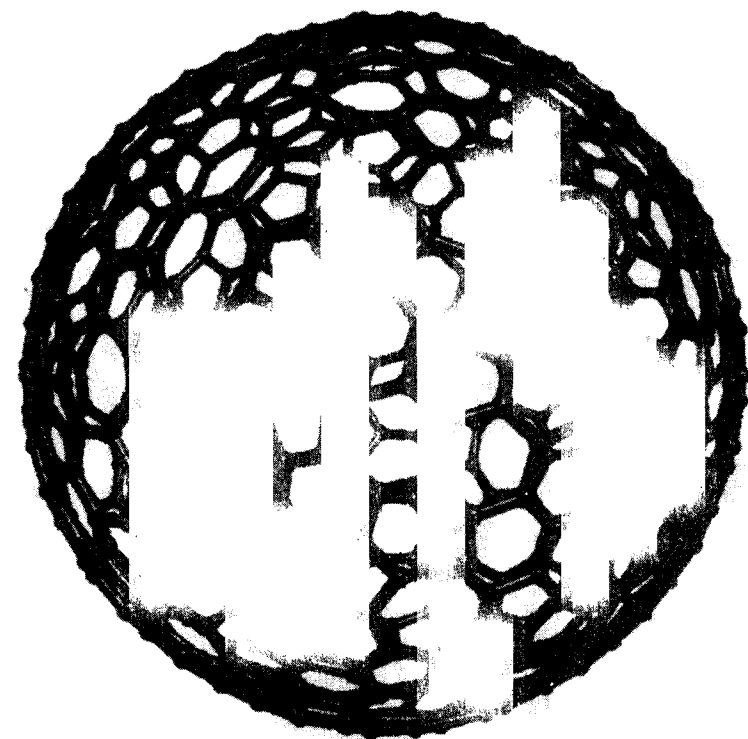


Рис. 8.5. Модель структуры углеродной луковичи с пентагон-гептаговыми дефектами, предложенная Терронисами (8.17).

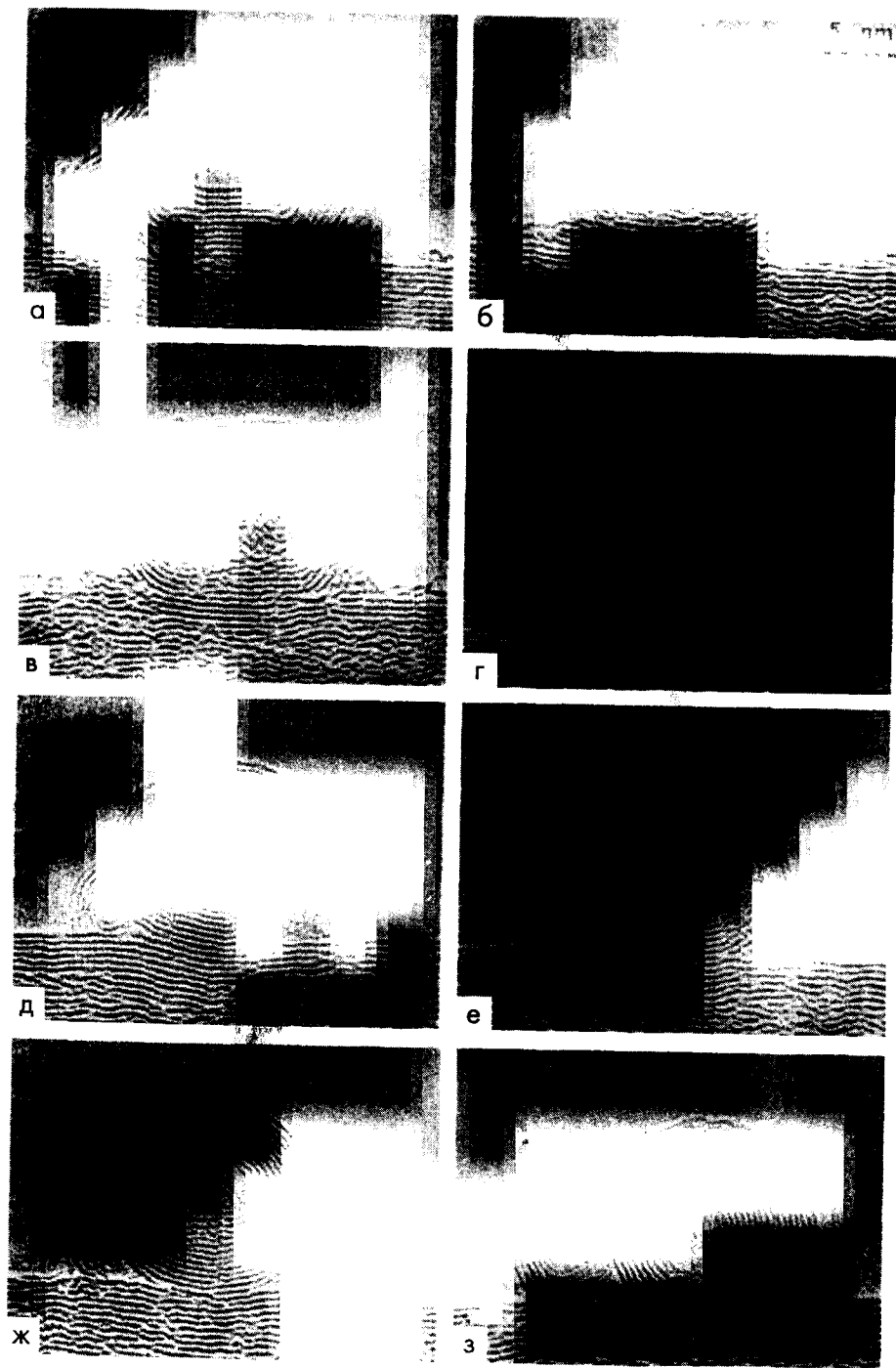


Рис. 8.6. Изображения, полученные Угартэ, демонстрируют трансформацию углеродной наночастицы в луковичу (8.20).

с магнитным полем линзы луковичи предпочтительно ориентируются вдоль оси C_5 параллельно пучку. Этим явлением и объясняются практически круглые профили частиц (8.14). Подтверждение такой модели фуллерена Голдберга обеспечил детальный анализ изображений с высоким разрешением, проведенный Звангером и Банхартом (8.15).

Альтернативные модели, учитывающие сферичность углеродных луковиц, были предложены другими исследователями (8.16-8.18). Они включали наличие в структуре фуллереновых оболочек луковичи гептагонов наряду с пентагонами. Получаемая таким образом структура является более сферической, чем соответствующая структура фуллерена без дефектов (Рис. 8.5). На рисунке показана оболочка, состоящая из 1500 атомов и содержащая 132 пентагона и 120 гептагонов. Структура взята из работы Умберто и Маурисио Терронисов (8.17). (Стоит упомянуть, схожесть этой структуры со структурой каркаса радиолярии, описанной Д'Арси Томпсоном (8.19).) Сферичность данной модели делает возможным ее использование в качестве более реалистичной модели для описания внешних оболочек углеродной луковичи по сравнению с моделью «совершенных фуллеренов».

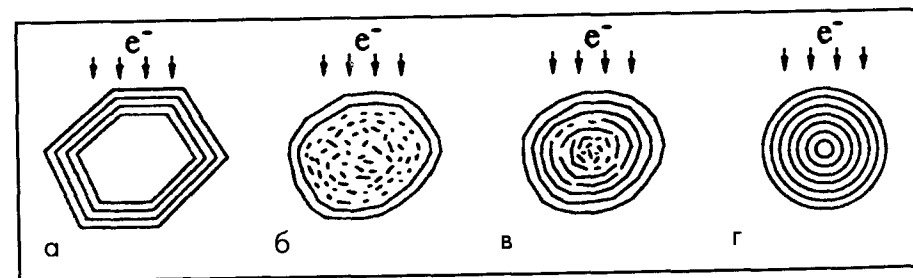


Рис. 8.7. Схематическая иллюстрация механизма образования луковичи, предложенного Угартэ (8.21).

8.1.5. Механизм образования углеродных луковиц

В 1993 г. в журнале *Chemical Physics Letters* Угартэ опубликовал серию замечательных микроснимков с высоким разрешением, отражающих превращение наночастицы в луковичу; снимки показаны на рис. 8.6. На снимках видно, что на начальном этапе происходит разрушение структуры наночастицы и исчезновение полости в центре частицы (Рис. 8.6 (а)). Далее наблюдается реграфитизация нескольких поверхностных слоев (Рис. 8.6. (в) и (г)), а форма частицы становится ближе к эллипсоидальной. Постепенно форма частицы

превращается в сферическую (Рис. 8.6. (д)–(з)), а концентрическая форма оболочек структуры становится все более и более совершенной. Последний процесс, по-видимому, протекает по направлению от внешних оболочек к центру. Он был описан Угартэ как «внутренний эпитаксиальный рост». Схематическое описание процесса, взятого из работы Угартэ (8.21), показано на рис. 8.7.

Серия детальных исследований механизма образования лукович была проведена Флорианом Банхартом вместе с коллегами (8.8, 8.22). Они облучали большое количество различных углеродных материалов электронами с энергией в диапазоне 100–1250 кВ и показали, что время, необходимое для полной трансформации таких материалов в луковичи, уменьшается с увеличением энергии облучения (8.8). Исходя из этого, ими был сделан вывод о том, что электронные возбуждения едва ли ответственны за превращение в луковичи (по крайней мере, при энергиях свыше 200 кВ), так как они становятся все менее вероятными при возрастании энергии электронов. Они также исключили идею, что простой эффект разогрева ответствен за превращение, так как мало вероятно, что температура, под воздействием которой находится углеродный материал, превышает 200–300°C (8.22). Следует также отметить, что высокотемпературная тепловая обработка таких углеродных материалов как фуллереновая сажа, не приводит к их превращению в луковичи. Такого рода воздействие приводит лишь к образованию наночастиц и труб (см. стр.47). Банхарт вместе со своими коллегами предложили механизм превращения наночастиц в луковичи, который включает в себя перемещение (распыление) атомов с их исходных позиций путем каскадов столкновений – столкновений отдачи с электронами пучка, за которыми следует усадка оболочек. Результатом этого является сокращение частицы в целом, что вынуждает ее принимать сферической форму. Этот механизм существенно отличается от предложенного Угартэ.

Умберто и Маурисио Терронисы также обсуждали механизм превращения наночастиц в луковичи. Они полагают, что начальная фаза процесса включает в себя разрушение напряженных участков – пятиугольников. Это приводит к образованию «фуллеренов с дырами», которые являются относительно гибкими, а также заставляет частицу приобретать сферическую форму. Предполагается, что эти дыры быстро заполняются атомами углерода с образованием пяти- и семичленных циклов. В результате получают структуры, которые обсуждались выше (Рис. 8.5)

Очевидно, что не существует общего согласия относительно механизма образования углеродных лукович, и для решения этой задачи требуется дальнейшая экспериментальная работа.

8.1.6. Стабильность углеродных лукович

Практически первыми, кто показали, что углеродные луковичи являются нестабильными, когда не подвергаются электронному облучению, была группа ученых из Болонии (8.23). В своей работе, опубликованной в 1995 г., они показали, что для поддержания совершенной структуры лукович и предотвращения ее разрушения требуется плотность тока приблизительно 150 А см⁻². Дальнейшее тщательное исследование по разрушению лукович было проведено Банхартом и его коллегами (8.8). Эти исследователи установили, что скорость разрушения может значительно варьироваться в диапазоне от 10 минут после прекращения облучения до нескольких месяцев. Вероятно, скорость разрушения зависит от природы окружающего материала, а разрушение происходит, по-видимому, по направлению от внешних оболочек к внутренним. Серия микроснимков, иллюстрирующая такое разрушение, представлена на рис. 8.8.

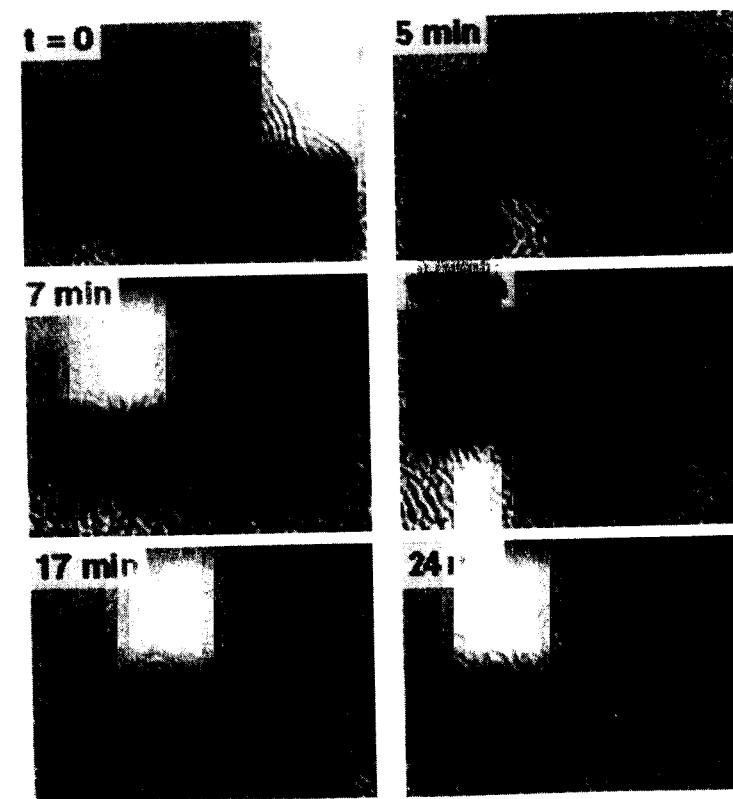


Рис. 8.8. Микроснимки, иллюстрирующие разрушение углеродных лукович (из работы Ф. Банхарта).

В настоящее время теоретические работы по изучению стабильности углеродных лукович затрунены из-за неопределенности, связанной с их точной структурой, а детальные расчеты по стабильности больших многослойных углеродных лукович пока не доступны.

8.1.7. Производство углеродных лукович в больших количествах

Очевидная нестабильность углеродных лукович при нормальных условиях предполагает принципиальную невозможность получения углеродных частиц с совершенной луковичной структурой в больших количествах. Тем не менее некоторыми группами ученых были исследованы методы получения лукович и луковично-подобных структур в больших количествах. Далее проводится обзор этих методов.

В 1994 г. группой российских ученых были опубликованы работы, описывающие эффективное производство луковично-подобных структур из ультрадисперсного алмаза (8.24, 8.25). Вначале Владимир Кузнецов вместе со своими коллегами обнаружили ультрадисперсный алмаз (средний диаметр частиц ~ 4.5 нм) при детонации сажи. Когда они подвергли этот материал тепловой обработке при температуре 1000-1500⁰С, то обнаружили, что он превратился в графитовый материал, практически целиком состоящий из луковично-подобных частиц. Однако эти луковичи, в общем, были менее сферические и менее совершенные, чем полученные Угартэ. Также не ясно, оставались ли эти частицы стабильными в отсутствие электронного пучка.

В следующем году группа французских ученых описала совершенно иной способ получения шарообразных углеродных структур, которые они описали как «фуллереновые луковичи» (8.26). Их техника заключалась в наведении пучка углеродных ионов на медные и серебряные субстраты при высоких температурах. Эффект от такой обработки должен приводить к легированию меди ионами углерода, которые, впоследствии диффундируя к поверхности, формируют разнообразные углеродные структуры в зависимости от использованных условий. Образующиеся при таком способе получения луковичи имели диаметр в несколько микрометров. Микроснимки высокого разрешения демонстрируют, что такие частицы имели структуру, схожую со структурой лукович Угартэ. Однако не ясно, сохраняют ли они свою совершенную структуру вне электронного микроскопа. Впоследствии были изложены усовершенствования метода их производства (8.27, 8.28).

Другими исследовательскими группами были описаны новые методы получения малых шарообразных углеродных частиц. К примеру, исследователи из Джорджинского Технологического Института использовали каталитический процесс для получения углеродных сфер из природного газа (8.29). Эти новые процессы могут быть интересны с технологической точки зрения как процедуры, которые позволяют выделять шаровидные углеродные частицы с относительно узким распределением по размеру.

8.1.8. Образование алмаза внутри углеродной частицы

В предыдущем параграфе было описано превращение сильно дисперсного алмаза в луковично-подобные частицы, выполненное В. Кузнецовым совместно со своими коллегами. В 1996 г. Ф. Банхарт и П. Аджаян сообщили о том, что они наблюдали и обратный процесс (8.30-8.32). Эти ученые в электронном микроскопе исследовали поведение углеродных лукович при одновременном воздействии отжига и облучения. Они обнаружили, что нагрев лукович до 700⁰С при одновременном облучении интенсивным электронным пучком приводит к образованию малых областей алмаза внутри лукович. Это проиллюстрировано на замечательной фотографии (Рис. 8.9).

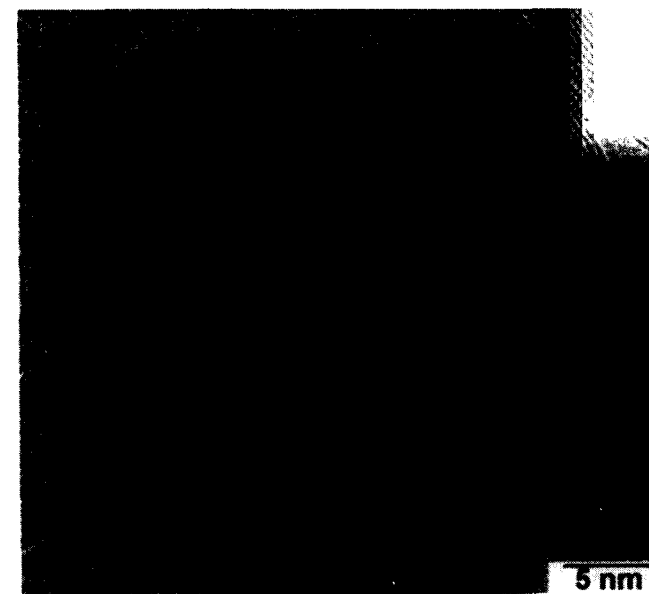


Рис. 8.9. Изображение, полученное Банхартом и Аджаяном, демонстрирующее алмазную сердцевину внутри частицы углеродной луковичи.

В своей первой работе Банхарт и Аджаян проводили облучение внутри ТЕМ, получив в результате крошечное количество алмаза. Впоследствии было показано, что более высокий выход алмаза может получаться при облучении ионами из ускорителя, нежели чем при облучении электронами (8.32). Возможно, что эти работы приведут к новому способу получения наноскопических алмазных частиц, а также к лучшему пониманию превращения графита в алмаз.



Рис. 8.10. Микроснимок частиц промышленной углеродной сажи (Vulcan XC-72; Cabot Corporation). Масштабная шкала 50 нм.

8.2. Сферические графитовые частицы в саже

8.2.1. Происхождение

Как уже упоминалось выше, квазисферические углеродные частицы являются важной составляющей сажи. В большинстве случаев, этим частицам сопутствует трудно определяемая смесь, состоящая из пепла, углеводов и неорганических материалов. Однако если использовать строго контролируемые условия, то можно получить образцы сажи, которые практически целиком состоят из углеродных частиц. Такой материал, известный под названием технический углерод, в больших количествах производят в промышленности, главным образом для наполнения резиновых продуктов. Он используется также в качестве пигмента (применение, дошедшее до нас еще с доисторических времен) и компонента ксерографического красящего порошка. Существует огромное количество технологических процессов, наиболее важным из которых является «процесс сгорания сажи», включающий в себя неполное сгорание пирохимического или угольного дегтя. В других методах получения технического углерода предпочтение отдается скорее пиролизу газовой фазы, чем сжиганию. В зависимости от способа получения диаметр частиц, из которых состоит технический углерод, может колебаться в диапазоне от 10 до 500 нм. Трансмиссионная электронная микрофотография типичных частиц, составляющих технический углерод, показана на рис. 8.10. Снимок соответствует среднему увеличению. Изображение с большим увеличением представлено на рис. 8.11. Это изображение позволяет увидеть индивидуальные скрученные графитовые листы, из которых состоят сферические частицы. В следующих двух разделах будет сделана попытка просуммировать «дофуллереновые» представления о механизме роста и структуре сферических углеродных частиц сажи. Далее обсуждается икоспиральный механизм роста частиц сажи, предложенный Крото, Смолли и их коллегами, а также оценивается обоснование присутствия фуллереноподобных элементов в саже и частицах черного угля.

8.2.2. Механизм роста: традиционный подход

Исследования по механизму образования сажи восходят своими корнями еще к трудам Хэмфри Дэви и Майкла Фарадея в Королевском Институте в 19-м веке. Еще Дэви первым приписал желтый накали пламени раскаленным углеродным частицам, а Фарадей в качестве стартовой точки использовал горящую свечу во многих трактатах по натурфилософии,

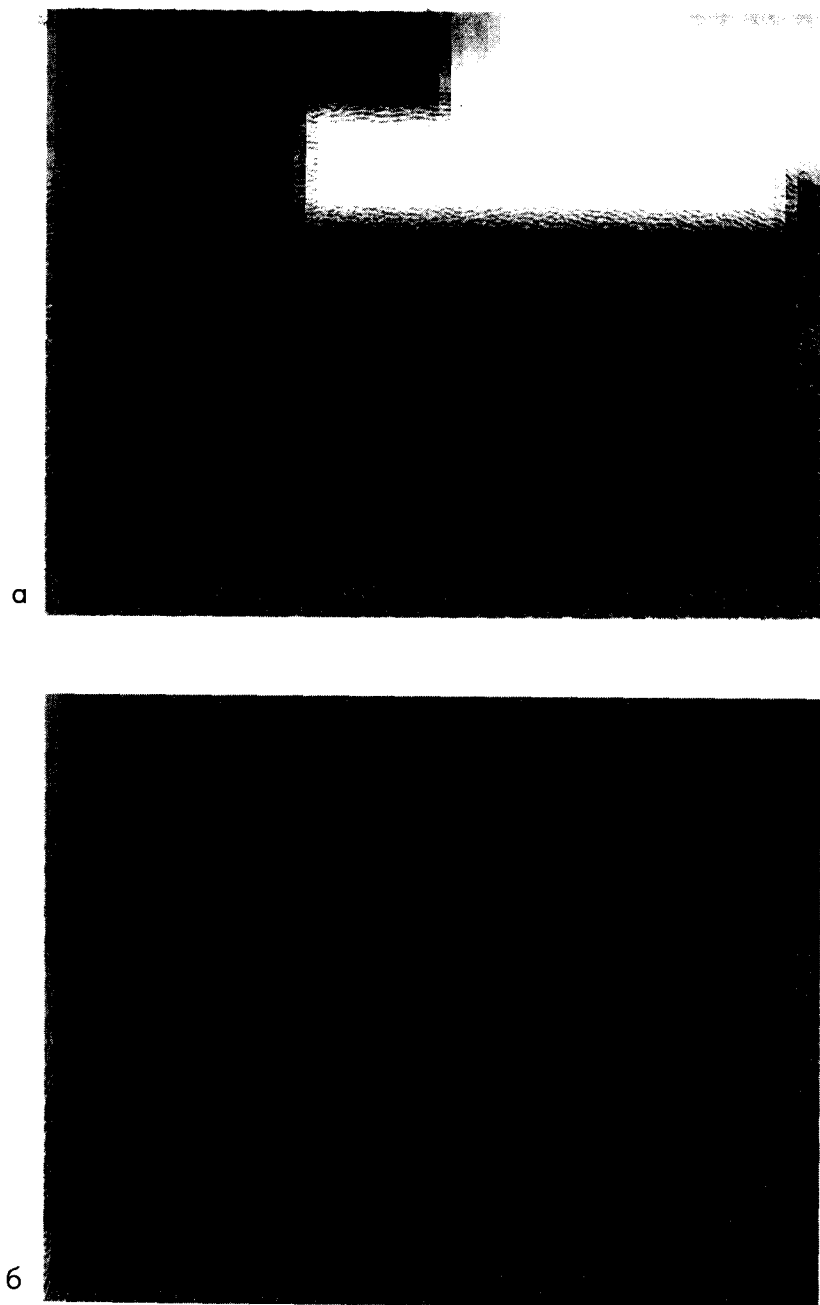


Рис. 8.11. ВРЭМ микроснимки, демонстрирующие отдельные графитовые слои в частицах промышленной углеродной сажи, любезно предоставленные Адрианом Бурденом. (а) Raven 430 (Колумбийская химическая компания), (б) Vulcan XC-72. Масштабная шкала 5 нм.

в том числе в серии своих знаменитых лекций по «Химической истории свечи» (8.33). Несмотря на огромное количество проделанной с того времени работы, механизм образования углеродной сажи до сих пор остается спорным. Детальное обсуждение огромного количества теорий было бы невозможным в рамках данной работы, тем более, что несколько обширных обзоров уже опубликованы (8.34–8.36). Однако можно кратко привести основные аспекты механизма образования сажи, в том виде, как мы понимаем их на настоящем этапе.

Считается, что частицы сажи образуются в три различных этапа. Первый этап известен под названием зарождение частицы. Он включает в себя гомогенные реакции между углеводородами, которые объединяются во все большие ароматические слои, конденсируясь из газовой фазы и формируя ядро. На втором этапе, называемом ростом, наблюдаются два процесса: слияние ядер и их осаждение на поверхность, причем последний процесс отвечает за самое большое увеличение массы первоначальной частицы. И наконец, на этапе образования цепи относительно большие сферические частицы, объединяясь друг с другом без слияния, формируют длинные цепи.

Многие аспекты этого механизма недостаточно понятны, в частности природа зарождающихся ядер. Наиболее общепринятой является точка зрения, согласно которой ядра являются жидкими микрокапельками, именно таким образом объясняется сферическая форма частиц. Однако существует неопределенность относительно механизма, посредством которого эти капельки превращаются в твердые графитовые частицы.

8.2.3. Икоспиральный механизм роста

В 1985 г. Г. Крото, Р. Смолли и их коллеги заинтересовались механизмом образования сажи в свете открытого ими буминстерфуллерепа. Они были хорошо осведомлены о неопределенности в углеродном сообществе относительно начального этапа образования сажи, а также их интересовал вопрос о том, могут ли фуллереноподобные структуры участвовать в процессе образования сажи. В конце концов, углеродные частицы в саже, как и фуллерены, имеют сферическую форму, а также как те, так и другие образуются при конденсации углеродных фрагментов из газовой фазы. В конце 1985 г. они направили в *Journal of Physical Chemistry* работу, в которой был предложен механизм образования сажи, основанный на модели «пентагонального пути», аналогичной модели образования фуллеренов (8.37).

Позже Крото и МакКей улучшили этот механизм (8.5). Существенным элементом модели «пентагонального пути» является внедрение пентагональных колец в растущую углеродную сетку для того, чтобы уничтожить ненасыщенные связи (см. также стр. 37). Если эти пятиугольники занимают «правильные» позиции, то образуются C_{60} или другие фуллерены, однако в общем случае замкнутая структура не формируется. Крото и Смолли предположили, что кольцо скоро растущая оболочка не замыкается, то она будет стремиться закручиваться по спирали подобно морской ракушке. Такой процесс проиллюстрирован на рис. 8.12. Крото и МакКей улучшили эту модель, предположив, что пентагоны нового слоя будут формироваться непосредственно над пентагонами предыдущего слоя эпитаксиальным образом, образуя при этом 12 колонок из пятиугольных колец. Они также доказали, что при увеличении размеров такой спиральной структуры она будет все более походить на многогранник, как и в случае больших фуллеренов. В подтверждение этих идей Крото и МакКей провели детальный анализ изображений шарообразных углеродных частиц в напыленных углеродных пленках, полученных Ииджимой в 1980 г. Они показали, что эти изображения хорошо согласуются с предложенной икоспиральной моделью, а также свидетельствуют о том, что структура таких частиц действительно является многогранной, подтверждая тем самым наличие колонок из пятиугольников.

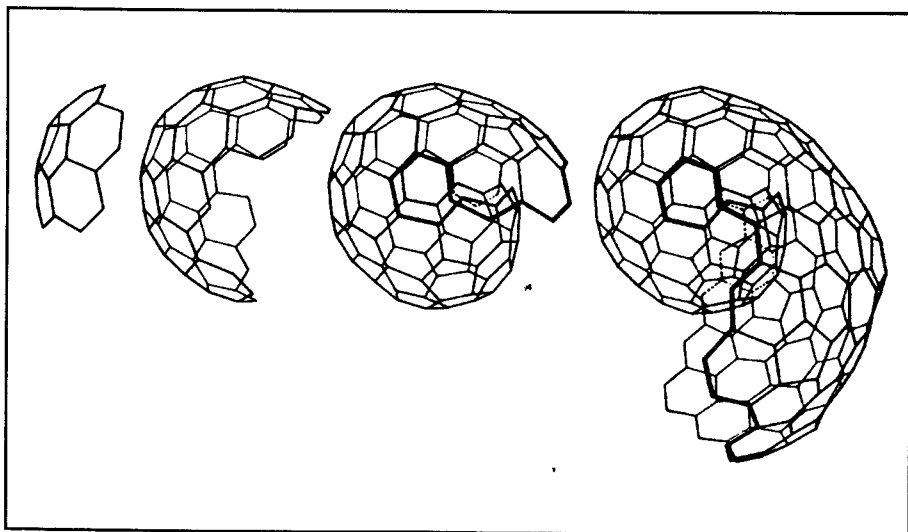


Рис. 8.12. Иллюстрация модели икоспирального зарождения.

Было бы неверным сказать, что икоспиральная модель образования частиц была встречена без энтузиазма в углеродном сообществе. Однако, против новой модели выступили признанные корифеи в области углеродной сажи Майкл Френклах из Пенсильванского Государственного Университета и Лоуренс Эберт из Еххон (8.38, 8.39). По некоторым предположениям, частично такая враждебность основывалась на скептицизме действительного существования C_{60} (8.40, 8.41), хотя это отрицалось самим Эбертом (8.42), который энергично отрицал даже холодную плавку, приравнивая ее к фуллереновой науке! В действительности же аргументы Френклаха и Эберта основывались на тщательном анализе как кинетики образования сажи, так и структурных характеристик самих частиц. Что касается кинетики, то Френклах и Эберт использовали компьютерное моделирование, чтобы показать, что рост оболочечной структуры должен происходить намного медленнее по сравнению с ростом планарных фрагментов. Известно, что образование сажи происходит исключительно быстро, так что кажется маловероятным включение оболочечного механизма роста. Их аргументы относительно структуры основывались на рентгеновской дифракции и ^{13}C ЯРМ на образцах сажи, образованной при сгорании, которые, как они полагали, не согласуются с икоспиральной моделью. Они сделали вывод, что d -расстояния для непрерывно скрученных икоспиралей должны быть меньше, чем наблюдаемые экспериментально в работах по рентгеновской дифракции углеродной сажи, тогда как ^{13}C ЯРМ спектры сажи должны более походить на спектры ароматических молекул, нежели на спектры фуллеренов. Однако результаты рентгеновской дифракции и ^{13}C ЯРМ очень сложно интерпретировать, когда имеешь дело с материалом с неупорядоченной структурой, каким является углеродная сажа, поэтому нельзя сказать, что такие результаты могут являться строгим доказательством структуры. Более того, Френклах и Эберт не предлагают какую-либо детальную альтернативу икоспиральной модели образования, которая могла бы объяснить шарообразную форму частиц в саже сгорания. Поэтому было бы неверно отклонять идею фуллереноподобного механизма роста при образовании углеродной сажи, включающего в себя объединение пентагонов в растущих листах. Однако, возможно, что рассмотренная Крото и Смолли картина непрерывно растущих листов должна быть модифицирована. Как обсуждается ниже, недавние работы по структуре углеродной сажи с использованием сканирующей туннельной микроскопии показывают, что такие частицы состоят скорее из перекрывающихся свернутых чешуек, чем из цельных ракушечноподобных оболочек.

8.2.4. Структура углеродной сажи

Так как к настоящему моменту выполнено бесчисленное множество работ по углеродной саже, то здесь мы приведем лишь краткий их итог. Первая работа по рентгеновской дифракции была выполнена Варреном в 1934 г. (8.43). Он показал наличие слоистых плоскостей графитоподобного углерода в саже. Однако свидетельства о наличии в саже трехмерной графитовой структуры обнаружено не было. Впоследствии было выполнено множество работ (8.44), которые позволили определить размерность индивидуальных кристаллитов. Для характеристики структуры неупорядоченного углерода необходимы два параметра: длины фрагмента в направлении плоскости L_a и длины L_c в направлении, перпендикулярном графитовым плоскостям. Для углеродной сажи величина L_a лежит в диапазоне 1-3 нм, а L_c составляет обычно порядка 1.5 нм. Однако эти величины, вероятно, недооценивают размеры листов, из которых состоит углеродная сажа, это обсуждается ниже.

Так как рентгеновская дифракция могла выявить лишь природу основных структурных единиц, то для получения детальной информации о внутренней организации частиц углеродной сажи пришлось ждать развития высокоразрешающей электронной микроскопии. В конце 60-х годов Хайденрайх, Хесс и Бэн обнаружили, что графеновые кристаллиты организованы концентрически, что побудило их предложить модель, показанную на рис. 8.13. Эта модель было широко воспроизведена и, по-видимому, до сих пор рассматривается как верная многими учеными в этой области. Однако изображения, полученные с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии, чрезвычайно сложны для интерпретации, поэтому едва ли стоит сильно доверять модели, полученной только с помощью ВРЭМ. Например, контраст от графитовых листов критическим образом зависит от их ориентации по отношению к пучку, поэтому индивидуальные листы, из которых состоят частицы углеродной сажи, могут на самом деле быть значительно длиннее. Последние работы, проведенные с использованием сканирующей туннельной микроскопии, свидетельствуют о том, что в действительности скрученные листы могут быть значительно более протяженными, чем рассматриваемые ранее. Измерения, выполненные с помощью СТМ Жан-Баптистом Донетом и Эммануэлем Кустодеро, свидетельствуют о том, что частицы углеродной сажи, по-видимому, состоят из перекрывающихся чешуек (8.47, 8.48), как это показано на рис. 8.14.

Эта модель напоминает икоспиральную модель роста, предложенную Крото и МакКеем. Сами же Донет и Кустодеро полагают, что их исследование подтверждает тот факт, что зародышем роста углеродной частицы может служить фуллереноподобная икоспираль.

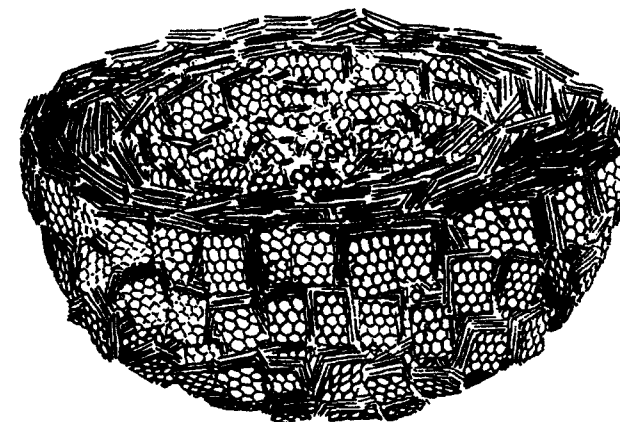


Рис. 8.13 Модель Хесса - Бэна - Хейденрейча структуры углеродной сажи (8.45).

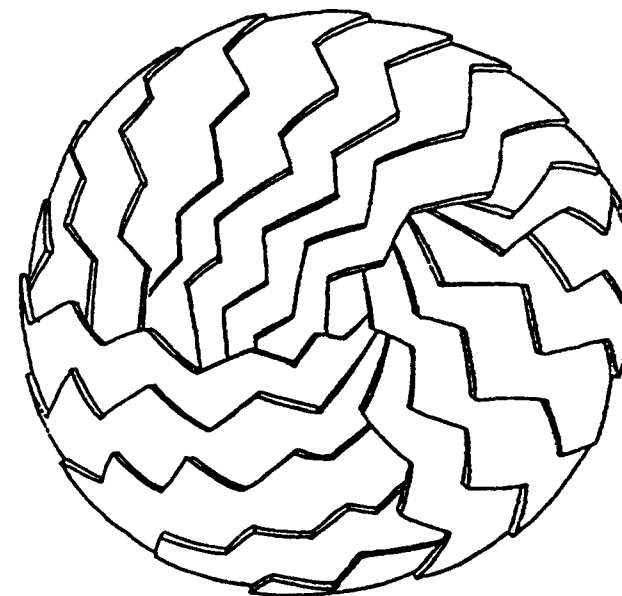


Рис. 8.14. Модель Донета - Кустодеро структуры углеродной сажи (8.47, 8.48).

Помимо этого существуют и другие основания полагать, что технический углерод и частицы сажи могут иметь фуллереноподобную микроструктуру. Так, например, то обстоятельство, что фуллерены могут образовываться при сгорании углеводородов, доказывает возможность формирования пентагон-содержащих структур в пламени. Первыми, кто наблюдал фуллерены в пламени, были Клаус Хоман со своими соавторами из Института им. М. Планка, в Драмштате в 1987-м. Эта группа обнаружила следы C_{60} в сажеобразующем ацетилен-кислородном и бензол-кислородном пламени, т. е. там, где кислорода недостаточно для полного сгорания (8.49). А четыре года спустя группа, возглавляемая Джеком Ховардом из Массачусетского Технологического Института, показала, что получить фуллерены в макроскопических количествах можно в образующем сажу бензол-кислородном пламени.



Рис. 8.15. (а) Многогранные частицы в образце графитизированной углеродной сажи (8.52). Масштабный отрезок 100 нм. (б) Графитизированная углеродная сажа, содержащая ленты, многогранные слоистые плоскости и некоторые замкнутые частицы (8.53). Масштабный отрезок 10 нм.

Дальнейшим свидетельством в поддержку точки зрения, согласно которой технический углерод и частицы сажи могут иметь фуллереноподобную структуру, явилось исследование структур, образованных при нагревании этих материалов до очень высоких температур – 2500°C и выше (8.51). Установлено, что такая обработка приводит к превращению частиц сажи в многогранники, которые, по-видимому, иногда имеют ракушечнообразную структуру. Точная структура таких графитизированных частиц зависит от природы исходной углеродной сажи. В некоторых случаях образуются отдельные частицы, которые показаны на рис. 8.15(а). Рисунок взят из работы Грэхема и Кэя (8.52). В других случаях образцы графитизированной углеродной сажи имеют не столь хорошо определяемую структуру со множеством изогнутых и многогранных слоистых плоскостей, а также замкнутых оболочечных структур (рис. 8.15 из работы Марша и др. (8.53)). Присутствие остроконечно изогнутых плоскостей, а также замкнутых частиц свидетельствует о наличии в этих структурах пентагональных колец, что в свою очередь подразумевает возможность существования фуллереноподобных элементов в исходном техническом углероде и частицах сажи. Дальнейшие детальные исследования по графитизации сажесодержащих материалов могли бы помочь подтвердить это.

8.3. Чугун с шаровидным графитом

3.3.1. История

Железо-углеродные сплавы имеют по меньшей мере 3000-летнюю историю. Вероятно, впервые они были получены благодаря случайности, по которой железосодержащие камни оказались в тлеющих углях костра. Воздействие углей превращало такие камни в пористые кусочки чугуна, которые впоследствии могли быть вынуты из огня. В конечном счете, была разработана технологияковки, литья чугуна, а также получения из него множества полезных объектов. Вплоть до 18 века фактически во всех печах для плавки чугунов использовался относительно скудный уголь. Примерно в 1709 г. английский металлург Абрахам Дарби обнаружил способ отливки чугуна с использованием обогащенного кокса (очищенного угля). Это новшество послужило толчком к началу Индустриальной Революции.

В литом чугуне содержание углерода по весу лежит в пределах 2-5%. В нем присутствуют также и другие элементы, преимущественно кремний.

Природа углерода в таком сплаве зависит от того, каким образом углерод выходит из раствора, что в свою очередь зависит от скорости охлаждения и содержания кремния. Низкая скорость охлаждения и высокое содержание кремния приводят к образованию «серого чугуна», в котором осажденный углерод находится в форме графитовых хлопьев, типичная длина которых составляет 10-100 мкм. Эти хлопья обладают очень малой прочностью, а за счет своих острых концов они ведут себя подобно многочисленным микротрещинам в структуре. Одним из следствий этого является очень малая прочность на растяжение серого чугуна. Однако он может быть эффективно использован для сжатия. Тем не менее в начале 19 века балки из литого чугуна широко использовались в несущих конструкциях зданий.

Если бы мы могли «убедить» углерод кристаллизоваться в виде компактных включений вместо хлопьев, тогда диапазон применения литого чугуна невероятно бы увеличился. Способ достижения этого, известный как «томление», был предложен в 19 веке. Для этого процесса состав и условия литья подбираются таким образом, что в процессе отвердевания литого чугуна углерод выходит из раствора не в виде графита, а в качестве цементита — твердого белого карбида железа Fe_3C . Белый чугун при отливке подвергается томлению, т. е. продолжительному отжигу при доэвтектических температурах, что приводит к разрушению цементита, и в зависимости от температуры отжига формируются весьма компактные графитовые включения. Этот ковкий чугун намного прочнее, чем обычный серый чугун, и этот материал нашел широкое применение повсюду в 19-м и начале 20 века.

Однако отжигание белого чугуна до ковкого является дорогостоящим процессом. Поэтому было желательно разработать некоторый состав или процедуру, с помощью которых можно было бы получать чугун, содержащий графит в виде компактных сферических включений. Такой прорыв был сделан в конце 1940-х годов, когда Уильямсом и Моррожом (8.54) и другими было открыто, что добавление редкоземельных металлов или магния непосредственно перед отливкой в конечном счете приводило к желаемому результату — графитовая фаза в микроструктуре была не в виде хлопьев, а в виде компактных сферолитов (шариков). Это стало одним из наиболее значительных открытий в литейной области 20 века. Известный под названием чугун с шаровидным графитом (ШГ), этот сплав может использоваться в машиностроении, особенно в автомобильной промышленности, в строительстве.

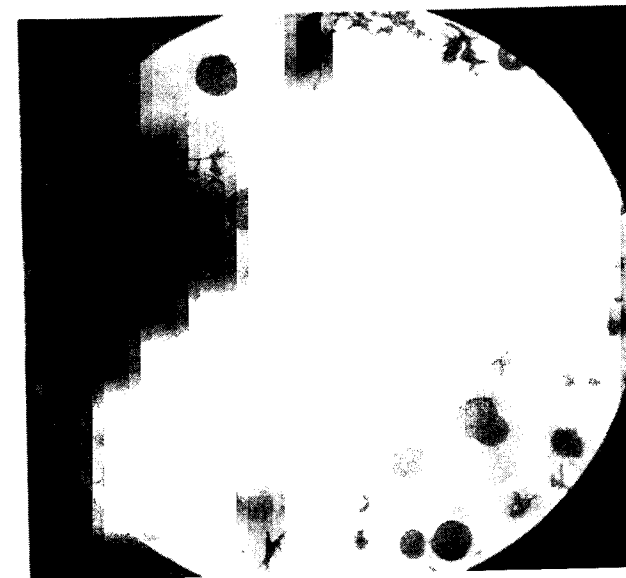


Рис. 8.16. Оптическая микрофотография, демонстрирующая как шаровидную, так и хлопьевидную графитовые структуры в чугуне, полученном с добавлением магния.

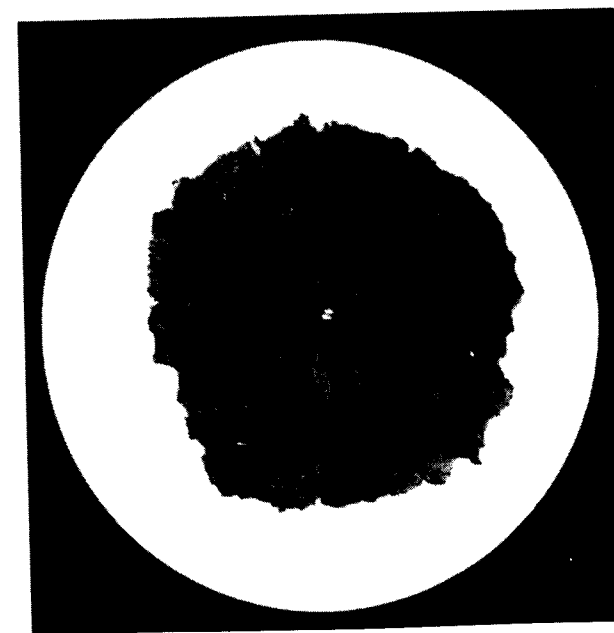


Рис. 8.17. Оптический микроснимок, демонстрирующий волокнистую структуру отдельных графитовых сферолитов в ШГ чугуне (8.55).

8.3.2. Структура шаровидного графита

Оптическая микрофотография типичных графитовых сферолитов показана на рис. 8.16. Здесь диаметр частиц лежит в диапазоне 5 до 25 мкм; а в некоторых случаях частицы достигают в диаметре до 100 мкм. Таким образом, они намного больше, чем типичные частицы сажи. На рис. 8.17 показан увеличенный оптический снимок индивидуального сферолита, полученный в поляризованном свете. На микроснимке видно, что структура сферолита не является луковично-подобной, а состоит из плотноупакованных нитевидных сегментов, растущих из центрального ядра. Электронная микроскопия и дифракция показывают, что радиальные сегменты растут главным образом в с-направлении, так что базисные плоскости остаются примерно параллельными поверхности растущей частицы. Однако точная структура этих сегментов не известна; она будет обсуждаться ниже.

Природа первоначальных зародышей ШГ роста остается также неизвестной. Некоторыми группами ученых (8.56-8.60) обсуждалась возможность того, что в процесс образования ШГ могут быть включены фуллереноподобные структуры. Наиболее подробное рассмотрение было дано Доублом и Хеллауэллом (8.56, 8.57). Предложенная ими модель роста ШГ подобна икоспиральной модели зарождения МакКея - Крото (хотя относительно точных деталей они высказываются весьма уклончиво). Они указывают на то, что шаровидный рост является единственным механизмом, который позволяет формировать большие графитовые частицы путем непрерывного добавления к растущему слою. Образование хлопьевидного графита, состоящего из наборов слоистых плоскостей, должно требовать повторных актов зарождения (до тех пор, пока графеновые листы замкнутся на себе), а, следовательно, и большей энергии активации.

Было предположено, что вовлечение фуллеренов на стадии зарождения может объяснить роль примесных элементов в провоцировании роста ШГ. Традиционная точка зрения заключается в том, что эти элементы увеличивают межфракционную энергию между углеродом и матрицей, благоприятствуя шарообразным осадкам, однако это не подразумевает ничего определенного. Лантан, который является одним из редкоземельных металлов, используемых для активации роста ШГ, охотно объединяется в фуллереновые каркасы (стр. 191). Это наводит на мысль о том, что металлофуллерены могут служить затравками для роста сферолитов (8.59-8.61). Однако не следует забывать, что для шарообразного графита не обязательно наличие примесей. Он также может образовываться в чистом расплаве, из которого большая часть

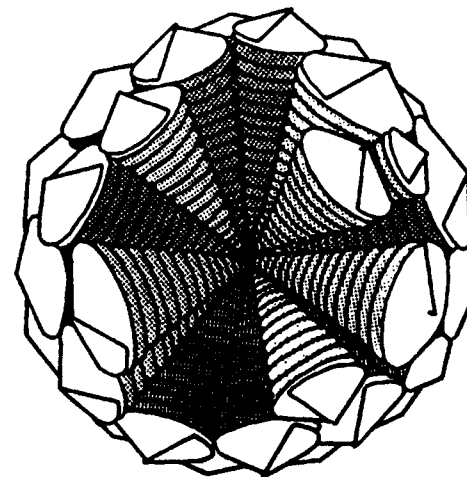


Рис. 8.18. Схема модели винтовых конусов для структуры шаровидного графита (8.56).

примесей удалена.

Вернемся к структуре волоконных сегментов, которая обсуждалась в работах (8.56, 8.57). Даубл и Хеллауэлл (здесь и далее ДХ) полагают, что нитевидные сегменты состоят из винтовых конусов, как показано на рис. 8.18. В поддержку этой идеи ДХ отмечают, что графитовые нитевидные кристаллы с практически такой же структурой могут быть получены путем пиролиза оксида углерода на подложке из карбида кремния. Они отмечают, что конфигурация с наименьшей энергией для такой конической спирали будет наблюдаться при наличии благоприятной совмещающейся конфигурации между растущим листом и тем листом, который расположен под ним, что в свою очередь подразумевает существование определенного благоприятного угла при вершине конуса. Одним из таких благоприятных углов будет угол 140° , который, по-видимому, совпадает с углом, наблюдаемым в упомянутых выше графитовых вискерах. Этот случай проиллюстрирован на рис. 8.19. ДХ описывают дефект при вершине как винтовую дислокацию, однако не описывают в деталях атомную структуру этой дислокации. Еще одним вариантом, по-видимому, не рассмотренным ДХ, является наличие в вершине индивидуального пентагона, что дало бы угол при вершине, равный $112,9^\circ$. Конечно, в отсутствие других дефектов единственный пентагон привел бы к формированию цельного конуса, однако наличие таких дефектов, как примесные атомы из матрицы, способны привести к разрыву в растущем листе,

перестройке и образованию спиральных волокон, описанных ДХ.

Что же касается экспериментальных работ по исследованию возможной роли фуллеренов в росте ШГ, то к настоящему моменту их слишком мало. Даубл и Хеллэуэл искали свидетельства о фуллеренах в графитовых остатках после химического и электролитического разложения чугуна с ШГ, но без успеха.

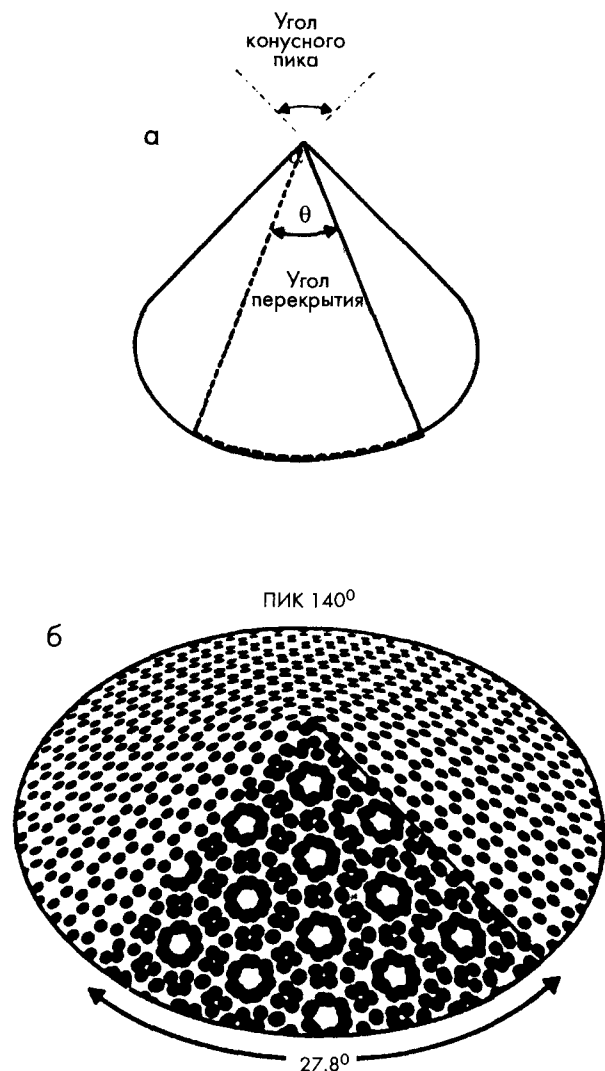


Рис. 8.19. Образование конуса из графитового листа (8.56).

8.3.3. Процесс осаждения

Будут ли графитовые кристаллы образовываться в форме сферолитов или нет - ответ на этот вопрос зависит от множества факторов. Наиболее важным здесь является точный характер процесса осаждения. В немодифицированном доэвтектическом чугуна (т. е. в наиболее общей форме серого углерода) первой фазой, кристаллизующейся при охлаждении из жидкого состояния, является аустенит, причем углерод выделяется из раствора и формирует графитовые хлопья при эвтектической температуре. Эти хлопья, очевидно, являются блокированной полунепрерывной фазой, так что во время роста они будут все время в контакте с жидкой фазой и могут все время пополняться углеродом непосредственно из нее (поэтому хлопья в значительной степени свободны от напряжения).

В противоположность этому, на самых ранних стадиях образования сферолитов в модифицированном доэвтектическом сплаве, ядра и их приросты будут окружены оболочкой из твердого аустенита, и непрерывный рост может происходить только путем диффузии углерода через аустенит. Конечно, в процессе роста графит будет занимать пространство, до сих пор занятое атомами железа, поэтому обеспечение необходимого пространства может быть затруднено, что приведет к большой гидростатической сжимающей силе. Такая сила эквивалентна большому межфазному напряжению и будет вызывать шарообразный рост. Едва ли стоит упоминать, что это достаточно сложная область, и поэтому дальнейшее ее обсуждение выходит за рамки этой книги.

8.4. Сфероидальные структуры в мезофазной смоле

Обсуждение шарообразных структур углерода не было бы полным без упоминания о мезофазных смолах. Однако следует с самого начала подчеркнуть, что в настоящее время нет доказательства тому, что сферические структуры, наблюдаемые в этих материалах, являются фуллереноподобными.

Смолы - это твердые углеродистые материалы, получаемые из таких продуктов как угольный деготь и нефть путем тепловой обработки или перегонки и содержащие широкий, как по структуре, так и по размерам, диапазон молекул (8.63, 8.64). Они имеют огромное промышленное значение, т. к. при нагревании в инертной атмосфере до температур порядка 2500-3000°C они могут превращаться в монокристаллический графит. Полученный таким образом синтетический графит используется для таких разнообразных применений, как электроды, ядерные замедлители и углеродные волокна.

Превращение смолы в кристаллический графит включает несколько различных стадий. При нагревании большинство смол плавится, образуя изотропную жидкость. При температурах выше 375°C происходит упорядочение слоистых молекул, которое приводит к образованию мезофазной или жидко-кристаллической системы, содержащей шарообразные структуры. По мере роста изотропная фаза истощается, и сферолиты сливаются. Эти сферолиты обычно имеют структуру, в которой малые слоистые фрагменты экваториально упакованы как показано на рис. 8.20(а), хотя иногда наблюдаются и концентрические структуры, как на рис. 8.20(б). Дальнейшая тепловая обработка смолы приводит к образованию кокса — твердого материала с высоким содержанием углерода, состоящего из малых графитоподобных слоев, но без дальнего порядка. Затем получают кристаллический графит путем обработки кокса в диапазоне температур $2500\text{--}3000^{\circ}\text{C}$.

Крото и его коллеги рассмотрели возможность того, что частицы мезофазной смолы могут иметь фуллереноподобную структуру (8.60, 8.61), отмечая схожесть концентрической структуры этих частиц. Однако тот факт, что кокс, получаемый из смолы, в противоположность углеродной саже, образует монокристаллический графит при высокотемпературной обработке, вероятно, является аргументом против фуллереноподобной структуры.

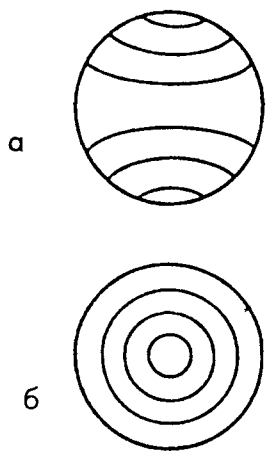


Рис. 8.20. Схематическая иллюстрация структуры частиц мезофазной смолы (8.63). (а) Обычная структура «Брукса и Тейлора» (8.64) с экваториально упакованными ламеллами. (б) Менее привычная луковичноподобная структура.

8.5. Обсуждение

Опубликованная в 1992 г. Угартэ работа, в которой он описал синтез углеродных лукович, вызвала не меньший бум, чем опубликованная годом ранее работа Ииджимы по углеродным нанотрубам. Однако этот восторг значительно уменьшился, когда было обнаружено, что, по-видимому, эти луковички не являются стабильными и разрушаются вне сильно специфичных условий электронного микроскопа. Тем не менее фундаментальные исследования лукович, без сомнений, будут продолжаться, так как остается множество вопросов, касающихся этих загадочных объектов, в том числе относительно их точной структуры. Одной из дальнейших причин для продолжения исследований углеродных лукович является замечательная работа Банхарта и Аджаяна по образованию алмаза внутри углеродных лукович. Нестабильность углеродных лукович, возможно, предполагает, что Гарри Крото, видимо, поспешил написать некролог плоскому графиту. Однако важным является то, что открытие структур, подобных фуллеренам и углеродным луковичам, заставляет нас вновь задуматься о природе хорошо известных форм графита. Без сомнений, плоский графит существует и является, насколько нам это известно, наиболее стабильной формой объемного углерода при обычных давлениях и температурах. Но остается тот факт, что большинство углеродных материалов не могут превращаться в кристаллический графит даже при температурах выше 3000°C . Последние исследования предполагают, что это происходит из-за того, что так называемые неграфитизированные углеродные материалы при тепловой обработке образуют скорее замкнутые, фуллереноподобные частицы, чем плоский графит (8.51). Однако эти частицы напоминают малые наночастицы углерода, а не углеродные луковички.

И все же, когда рассматриваются шарообразная сажа или частицы углеродной сажи, идея о том, что фуллереноподобные элементы могут присутствовать в этих частицах, до сих пор остается спорной. В этой главе приводились аргументы тому, что превращение частиц углеродной сажи в родственные фуллеренам наночастицы после высокотемпературной обработки является подтверждением присутствия фуллереноподобных элементов в исходных частицах, однако это не может рассматриваться как строгое доказательство. Прежде чем этот важный вопрос можно будет решить, потребуется огромное количество дальнейшего структурного исследования сажи и ее частиц.

Необходима также дальнейшая работа и над другими материалами, которые обсуждались в этой главе, такие, как мезофазная смола и шаровидный графит в чугунах. Хотя, возможно, что эти материалы и не являются родственными по отношению к фуллеренам, но их детальная структура также остается неизвестной.

Литература

- (8.1) D. Ugarte. How to fill or empty a graphitic onion. *Chem. Phys. Lett.*, **209**, 99 (1993).
- (8.2) D. Ugarte. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation. *Nature*, **359**, 707 (1992).
- (8.3) S. Iijima. Direct observation of the tetrahedral bonding in graphitized carbon black by high-resolution electron microscopy. *J. Cryst. Growth*, **50**, 675 (1980).
- (8.4) S. Iijima. High resolution electron microscopy of some carbonaceous materials. *J. Microscopy*, **119**, 99 (1980).
- (8.5) H. W. Kroto and K. McKay. The formation of quasi-icosahedral spiral shell carbon particles. *Nature*, **331**, 328, (1988).
- (8.6) S. C. Tsang, P. J. F. Harris, J. B. Claridge and M. L. H. Green. A microporous carbon produced by arc-evaporation. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1519 (1993).
- (8.7) P. J. F. Harris, S. C. Tsang, J. B. Claridge and M. L. H. Green. High-resolution electron microscopy studies of a microporous carbon produced by arc-evaporation. *J. Chem. Soc., Faraday Tram.*, **90**, 2799 (1994).
- (8.8) M. S. Zwanger, F. Banhart and A. Seeger. Formation and decay of spherical concentric-shell carbon clusters. *J. Cryst. Growth*, **163**, 445 (1996).
- (8.9) L.-C. Qin and S. Iijima. Onion-like graphitic particles produced from diamond. *Chem. Phys. Lett.*, **262**, 252 (1996).
- (8.10) T. Fuller and F. Banhart. In-situ observation of the formation and stability of single fullerene molecules under electron irradiation. *Chem. Phys. Lett.*, **254**, 372 (1996).
- (8.11) A. P. Burden and J. L. Hutchison. Real-time observation of fullerene generation in a modified electron microscope. *J. Cryst. Growth*, **158**, 185 (1996).
- (8.12) H. W. Kroto. Carbon onions introduce a new flavour to fullerene studies. *Nature*, **359**, 670 (1992).
- (8.13) G. E. Scuseria. The equilibrium structures of giant fullerenes: faceted or spherical shape? An ab initio Hartree-Fock study of icosahedral C_{240} and C_{540} . *Chem. Phys. Lett.*, **243**, 193 (1995).
- (8.14) Q. Ru, M. Okamoto, Y. Kondo and K. Takayanagi. Attraction and orientation phenomena of bucky onions formed in a transmission electron microscope. *Chem. Phys. Lett.*, **259**, 425 (1996).
- (8.15) M. S. Zwanger and F. Banhart. The structure of concentric-shell carbon onions as determined by high-resolution electron microscopy. *Philos. Mag. B*, **72**, 149 (1995).
- (8.16) C. J. Brabec, A. Maiti and J. Bernholc. Structural defects and the shape of large fullerenes. *Chem. Phys. Lett.*, **219**, 473 (1994).
- (8.17) H. Terrones and M. Terrones. The transformation of polyhedral particles into graphitic onions. *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, 1789 (1997).
- (8.18) K. R. Bates and G. E. Scuseria. Why are buckyonions round?. *Theo. Chem. Acc.* **99**, 29 (1998).
- (8.19) D. W. Thompson. On growth and form. Cambridge University Press, 1961.
- (8.20) D. Ugarte. Formation mechanism of quasi-spherical carbon particles induced by electron bombardment. *Chem. Phys. Lett.*, **207**, 473 (1993).
- (8.21) D. Ugarte. Onion-like graphitic particles. *Carbon*, **33**, 989 (1995).
- (8.22) F. Banhart, T. Fuller, P. Redlich and P. M. Ajayan. The formation, annealing and self-compression of carbon onions under electron irradiation. *Chem. Phys. Lett.*, **269**, 349 (1997).
- (8.23) G. Lulli, A. Parisani and G. Mattei. Influence of electron-beam parameters on the radiation-induced formation of graphitic onions. *Ultramicroscopy*, **60**, 187 (1995).
- (8.24) V. L. Kuznetsov, A. L. Chuvilin, Y. V. Butenko, I. Y. Mal'kov and V. M. Titov. Onion-like carbon from ultra-disperse diamond. *Chem. Phys. Lett.*, **222**, 343 (1994).
- (8.25) V. L. Kuznetsov, A. L. Chuvilin, E. M. Moroz, V. N. Kolomiichuk, S. K. Shaikhutdinov, Y. V. Butenko and I. Y. Mal'ko. Effect of explosive conditions on the structure of detonation soot: ultra-disperse diamond and onion carbon. *Carbon*, **32**, 873 (1994).
- (8.26) T. Caboc'h, J. P. Riviere and J. Delafond. A new technique for fullerene onion formation. *J. Mater. Sci.*, **30**, 4787 (1995).
- (8.27) T. Caboc'h, J. P. Riviere, M. Jaouen, J. Delafond and M. F. Denanot. Fullerene onion formation by carbon-ion implantation into copper. *Synth. Met.*, **77**, 253 (1996).
- (8.28) T. Cabioch, M. Jaouen and J. C. Girard. Thin film of spherical carbon onions onto silver. *Carbon*, **36**, 499 (1998).
- (8.29) Z. C. Kang and Z. L. Wang. Mixed-valent oxide-catalytic carbonization for synthesis of monodispersed nano sized carbon spheres. *Philos. Mag. B*, **73**, 905 (1996).
- (8.30) F. Banhart and P. M. Ajayan. Carbon onions as nanoscopic pressure cells for diamond formation. *Nature*, **382**, 433 (1996).
- (8.31) M. Zaiser and F. Banhart. Radiation-induced transformation of graphite to diamond. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 3680 (1997).
- (8.32) P. Wesolowski, Y. Lyutovich, F. Banhart, H. D. Carstanjen and H. Kronmuller. Formation of diamond in carbon onions under MeV ion irradiation. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1948 (1997).
- (8.33) M. Faraday. The chemical history of a candle. *Collier, New York*, 1962.
- (8.34) H. P. Palmer and C. F. Cullis. The formation of carbon from gases. *Chem. Phys. Carbon*, **1**, 265 (1965).
- (8.35) S. J. Harris and A. M. Weiner. Chemical kinetics of soot particle growth. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **36**, 31 (1985).
- (8.36) J.-B. Donnet, R. C. Bansal and M.-J. Wang. *Carbon black, 2nd Ed.*, Marcel Dekker, New York, 1993.
- (8.37) Q. L. Zhang, S. C. O'Brien, J. R. Heath, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto and R. E. Smalley. Reactivity of large carbon clusters: spheroidal carbon shells and their possible relevance to the formation and morphology of soot. *J. Phys. Chem.*, **90**, 525 (1986).
- (8.38) M. Frenklach and L. B. Ebert. Comment on the proposed role of spheroidal carbon clusters in soot formation. *J. Phys. Chem.*, **92**, 561 (1988).
- (8.39) L. B. Ebert. The interrelationship of C_{60} , soot and combustion. *Carbon*, **31**, 999 (1993).
- (8.40) R. Baum. Ideas on soot formation spark controversy. *Chem. Eng. News*, 5 February, 1990, p. 30.

- (8.41) H. Aldersey-Williams. *The most beautiful molecule*. Aurum Press, London, 1995.
- (8.42) L. B. Ebert. Book review. *Carbon*, 33, 1007 (1995).
- (8.43) B. E. Warren. X-ray diffraction study of carbon black. *J. Chem. Phys.*, 2, 552 (1934).
- (8.44) A. E. Austin. Proc. 3rd Conference on Carbon. *University of Buffalo*, New York, 1960, p. 389.
- (8.45) R. D. Heidenreich, W. M. Hess and L. L. Ban. A test object and criteria for high resolution electron microscopy. *J. Appl. Cryst.*, 1, 1 (1968).
- (8.46) A. B. Palotas, L. C. Rainey, C. J. Feldermann, A. F. Sarofim and J. B. Vander Sande. Soot morphology: An application of image analysis by high-resolution transmission electron microscopy. *Micros. Res. Tech.*, 33, 266 (1996).
- (8.47) J.-B. Donnet and E. Custodero. Noir de carbone et fullerenes. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 131, 115 (1994).
- (8.48) J.-B. Donnet and E. Custodero, in *Carbon black*, 2nd Ed., J.-B. Donnet, R. C. Bansal and M.-J. Wang, eds, Marcel Dekker, New York, 1993, p. 221.
- (8.49) Ph. Gerhardt, S. Loffler and K. H. Homann. Polyhedral carbon ions in hydrocarbon flames. *Chem. Phys. Lett.*, 137, 306 (1987).
- (8.50) J. B. Howard, J. T. McKinnon, Y. Makarovsky, A. L. Lafleur and M. E. Johnson. Fullerenes C₆₀ and C₇₀ in flames. *Nature*, 352, 139 (1991).
- (8.51) P. J. F. Harris. Structure of non-graphitizing carbons. *International Materials Reviews*, 42, 206 (1997).
- (8.52) D. Graham and W. S. Kay. The morphology of thermally graphitized P-33 carbon black in relation to absorbent uniformity. *J. Colloid Sci.*, 16, 182 (1961).
- (8.53) P. A. Marsh, A. Voet, T. J. Mullins and L. D. Price. Quantitative micrography of carbon black microstructure. *Carbon*, 9, 797 (1971).
- (8.54) H. Morrogh and W. J. Williams. Graphite formation in cast irons and in nickel-carbon and cobalt-carbon alloys. *J. Iron Steel Inst.*, 155, 321 (1947).
- (8.55) J. E. Harris. The formation of graphite in cast iron, Ph.D. thesis. *University of Birmingham*, 1956.
- (8.56) D. D. Double and A. Hellawell. Cone-helix growth forms of graphite. *Acta Metall.*, 22, 481 (1974).
- (8.57) D. D. Double and A. Hellawell. The nucleation and growth of graphite - the modification of cast iron. *Acta Metall. Mater.*, 43, 2435 (1995).
- (8.58) B. Miao, K. Fang, W. Bian and G. Liu. On the microstructure of graphite spherulites in cast irons by TEM and HREM. *Acta Metall. Mater.*, 38, 2167 (1990).
- (8.59) B. Miao, D. O. Northwood, W. Bian, K. Fang and M. H. Fan. Structure and growth of platelets in graphite spherulites in cast iron. *J. Mater. Sci.*, 29, 2554 (1994).
- (8.60) H. W. Kroto, J. P. Hare, A. Sarkar, K. Hsu, M. Terrenes and R. Abeysinghe. New horizons in carbon chemistry and materials science. *MRS Bulletin*, 19(11), 51 (1994).
- (8.61) J. P. Hare, K. Hsu, M. Terrenes, A. Sarkar, S. G. Firth, A. Lappas, R. Abeysinghe, H. W. Kroto, K. Prassides, R. Taylor and D. R. M. Walton. Fullerene-based materials science at Sussex. *Molecular Materials*, 7, 17 (1996).
- (8.62) M. B. Haanstra, W. F. Knippenberg and G. Verspui. Proc. 5th European Conference on Electron Microscopy. *Manchester, Institute of Physics*, 1972, p. 214.
- (8.63) H. Marsh (ed.), *Introduction to carbon science*, Butterworth, London, 1989.
- (8.64) J. D. Brooks and G. H. Taylor. The formation of some graphitizing carbons. *Chem. Phys. Carbon*, 4, 243 (1968).

ГЛАВА 9

БУДУЩИЕ НАПРАВЛЕНИЯ

Итак последнее - пролог.

Уильям Шекспир, Буря

Феноменальный прогресс был проделан наукой об углеродных нанотрубках с момента публикации поворотной статьи Ииджимы в 1991 г. Мы теперь знаем, как изготовить нанотрубы в большом объеме и как очистить их; как получить однослойные и многослойные нанотрубы; как приготовить слои выровненных труб на подложках; как удалить их концевые шапки и ввести вовнутрь инородные материалы. Теоретики предсказывали, что нанотрубы должны обладать неординарными электронными свойствами, и многое из этих предсказаний подтвердилось экспериментально. Как оказалось механические свойства нанотруб являются в равной степени необычными, и теперь композиты, содержащие нанотрубы, возбуждают огромный интерес. Исследование нанотруб находится в поре своего расцвета. Теперь статьи выходят со скоростью более чем одна в день. Но скорее всего мы находимся в начале пути исследования этой огромной области углеродной науки.

Эта последняя глава рассматривает несколько возможных направлений, по которым данный предмет может развиваться. Во-первых, обсуждается развитие органической химии, основанной на нанотрубках. Некоторые пробные шаги были уже сделаны в этом направлении с демонстрацией того, что нанотрубы могут быть функционализированы и что функциональные группы могут быть удалены при сотрясении нанотрубной структуры. Во-вторых, описываются некоторые новые молекулы с нанотрубнообразной структурой, состоящие только из углерода. Эта область в настоящее время является чисто теоретической, так как пока техника для синтеза таких полностью углеродных структур не развита. И наконец, коротко обсуждается идея о том, что структуры, основанные на нанотрубках, могли бы быть компонентами для наномашин.

9.1. На пути к химии углеродных нанотруб

Макросинтез C_{60} 1991 г. быстро привел к развитию новых ветвей органической и неорганической химии, основанной на фуллеренах. Химия нанотруб рассматривалась медленнее главным образом из-за того, что трубы имеют гораздо менее определенные структуры, чем фуллерены. Тем не менее сегодня над химической модификацией нанотруб работают несколько групп, и сейчас начинают публиковаться некоторые обещающие результаты.

С первых дней работы над этой темой установился один из важнейших аспектов химии нанотруб: они наиболее реактивны на остриях. Это было продемонстрировано во время экспериментов группы Ииджимы из Японии и Тзенга, Грина и их коллег в Оксфорде, связанных с раскрытием и заполнением труб (см. Главу 5). Было обнаружено, что воздействие на нанотрубы мягкими окисляющими агентами приводило к коррозии или полному удалению шапок, но их цилиндрические части оставались нетронутыми. Такая усиленная химическая реактивность есть следствие присутствия пентагональных колец и других негексагональных колец на шапках.

Эксперименты по раскрытию многослойных нанотруб кислотами и другими реагентами также показали, что подобные воздействия могли давать образование поверхностного карбоксилата и других групп на нанотрубных поверхностях. Не так давно были сделаны попытки функционализовать однослойные нанотрубы. Например, в конце 1998-го группа ученых из Университета Кентакки описали метод растворения одностенных нанотруб в органических растворах при дериватизации (программируемом процессе с изменением температуры) с тионилхлоридом и октадециламином (9.1). Эта попытка открывает путь для химии фаз растворов, выполняемой над однослойными нанотрубками. Примерно в то же время ученые из Райс Университета описали эксперименты по фторированию и дефторированию однослойных нанотруб (9.2). Измерения, использующие электронную микроскопию и Раман спектроскопию, обнаружили, что во многих случаях трубы восстанавливались до их первоначальных структур после дефторирования, демонстрируя тем самым то, что на нанотрубках возможна реверсивная химия.

Другая вежа – демонстрация учеными из Райс Университета того, что однослойные трубы могут быть разломаны на части с короткими длинами («фуллереновые дудки») и что эти открытые трубы можно рассортировать на фракции разной длины (Глава 2). Хотя и ожидалось, что получающиеся трубы должны иметь целый диапазон различных атомных структур, можно будет разработать методы отсеивания по их структурным типам (может быть,

используя их разные электронные свойства). Если так, то тогда путь для органической химии, реально основанной на нанотрубках, должен быть открыт.

9.2. Новые чисто углеродные структуры

Как было отмечено в начале книги, воображаемые кристаллы и молекулы из полностью углеродных атомов обсуждались теоретиками десятилетиями. Со времени открытия C_{60} предлагалось много новых полностью углеродных систем с фуллерен-подобными структурами, особенно шварцитов (9.3). Целый ряд авторов также рассматривали теоретические структуры на основе нанотруб (например, 9.4-9.6). Эти структуры обычно включали соединения, содержащие негексагональные кольца. Например, Маду Менон из Университета Кентукки и Дипак Сривастава из Военно-Исследовательского Центра NASA рассмотрели свойства нанотрубных «Т-переходов» (9.6). Одно такое соединение между (5,5) кресельной трубой и (10,0) зигзажной трубой показано на Рис. 9.1. Этот переход состоит из шести гексагонов, объединенных в две группы по три. Различные объединения негексагональных колец могут давать «Y-соединения». Переходы, довольно похожие на эти (хотя и с менее совершенными структурами), наблюдались экспериментально (стр.125).

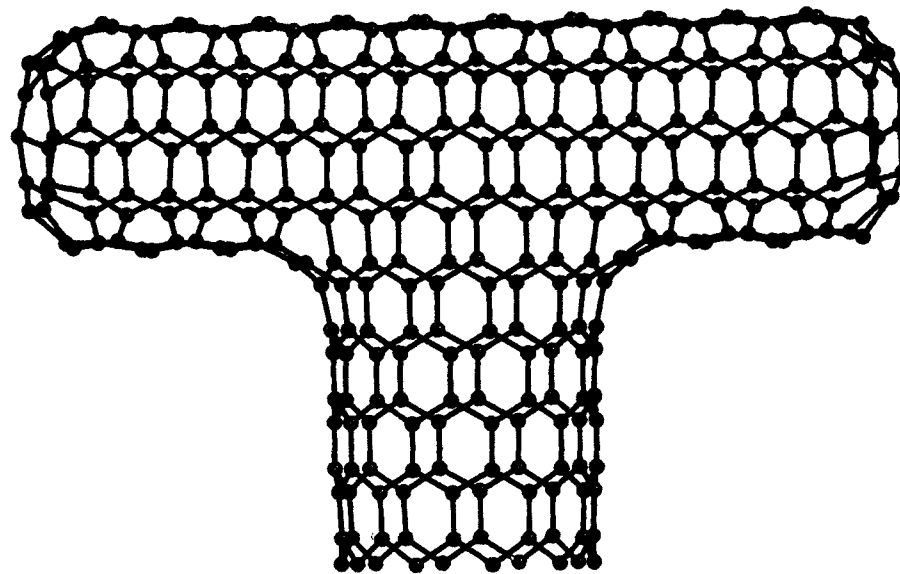


Рис. 9.1. Модель Т-соединения между (5,5) и (10,0) трубами (9.6).

Наибольшие системы, связанные с нанотрубками, обсуждались Новаки Хамадой (9.5), которые рассмотрел 2D и 3D структуры из очень тонких труб. Часть одной из его 2D решеток показана на Рис. 9.2. Структуры такого типа могли бы служить базисом для наномасштабных электронных устройств, но прежде нам необходимо найти пути их синтеза.

9.3. Нанотрубы в нанотехнологии

В последние годы нанотехнология стала объектом многих научных и псевдо-научных размышлений (9.7, 9.8). Такое было частично инспирировано развитием приборов, таких, как сканирующий туннельный микроскоп, которые кажутся, имеют способность к конструированию наномашин атом-за-атомом. Полагают, что эти машины смогут революционизировать обрабатывающую промышленность, медицину и другие области нашей жизни. Когда смотрели, какие бы материалы могли быть использованы при конструировании таких приборов, многие нанотехнологи предпочитали алмаз, и они показали, что такие компоненты, как подшипники должны делаться из sp_3 углеродных атомов. Кажется, однако, sp_2 углерод должен иметь равную возможность в этой области, и несколько групп ученых рассмотрели идею того, что нанотрубы могли бы применены в наномеханических приборах.

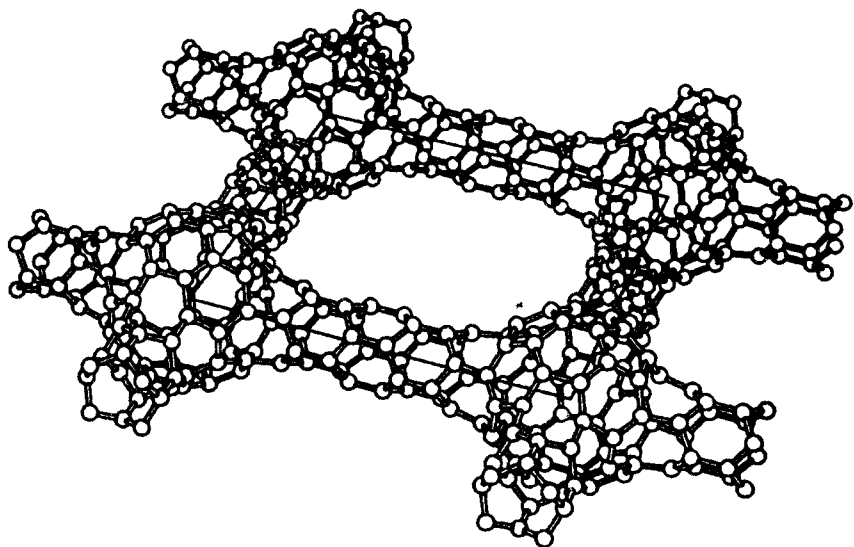


Рис. 9.2. Квадратная решетка из фуллеренных и нанотрубных элементов (9.5).

Простой «подшипник» из углеродных нанотрубок, показанный на Рис. 9.3, был рассмотрен Робертом Тузиным с коллегами из Ouk Ridge National Laboratory (9.9). Этот подшипник состоит из очень тонкого внутреннего цилиндра (стержня) и более короткого внешнего цилиндра (муфты), разделенных, расстоянием, немного большим, чем межплоскостной промежуток в графите. Моделирование показало, что такой ансамбль может вполне выполнить функцию подшипника, но такое действие может ограничиваться вибрационными эффектами.

Исследователи из Военно-Морской Лаборатории (NRL) в Вашингтоне рассмотрели более сложные наноконструкции, основанные на фуллереновых и нанотрубных структурах (9.10). Одна из таких сборок - шестизубная звездочка со стержнем из (6,6) кресельной нанотрубки показана на Рис. 9.4. Вычисления подтвердили, что такие структуры должны быть достаточно стабильными, а моделирование обнаружило, что эти шестерни могли бы вращаться, зацепляясь одна за другую, с высокими угловыми скоростями без разрушения.

Альтернативный тип нанотрубной шестерни обсуждался учеными из NASA (9.11). В этом случае шестерни «приготавливались» из функционализированных нанотрубок с «зубами» из бензола, как показано на Рис. 9.5. Подобные структуры могли бы быть более простыми при изготовлении, чем NRL звездочки, и снова моделирование подтвердило, что они могли бы работать на высокой скорости без значительных деформаций. Тем не менее идея о том, что такие наномашинки могут стать реальностью, остается довольно сомнительной.

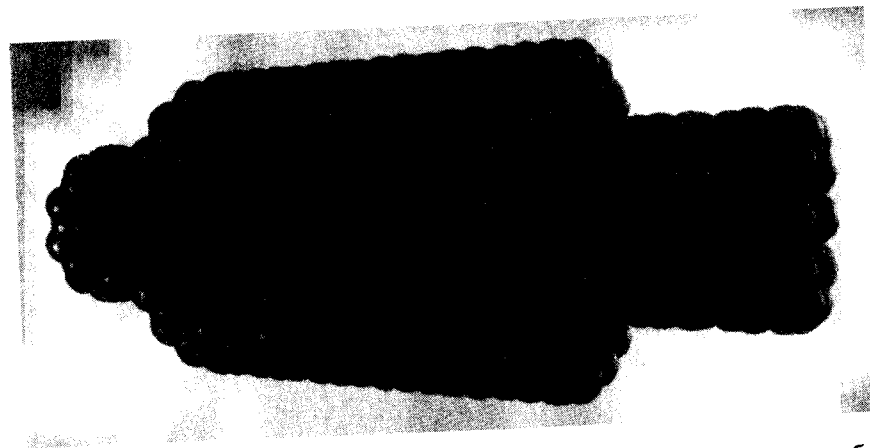


Рис. 9.3. Молекулярный подшипник, основанный на двух нанотрубных цилиндрах (9.9).

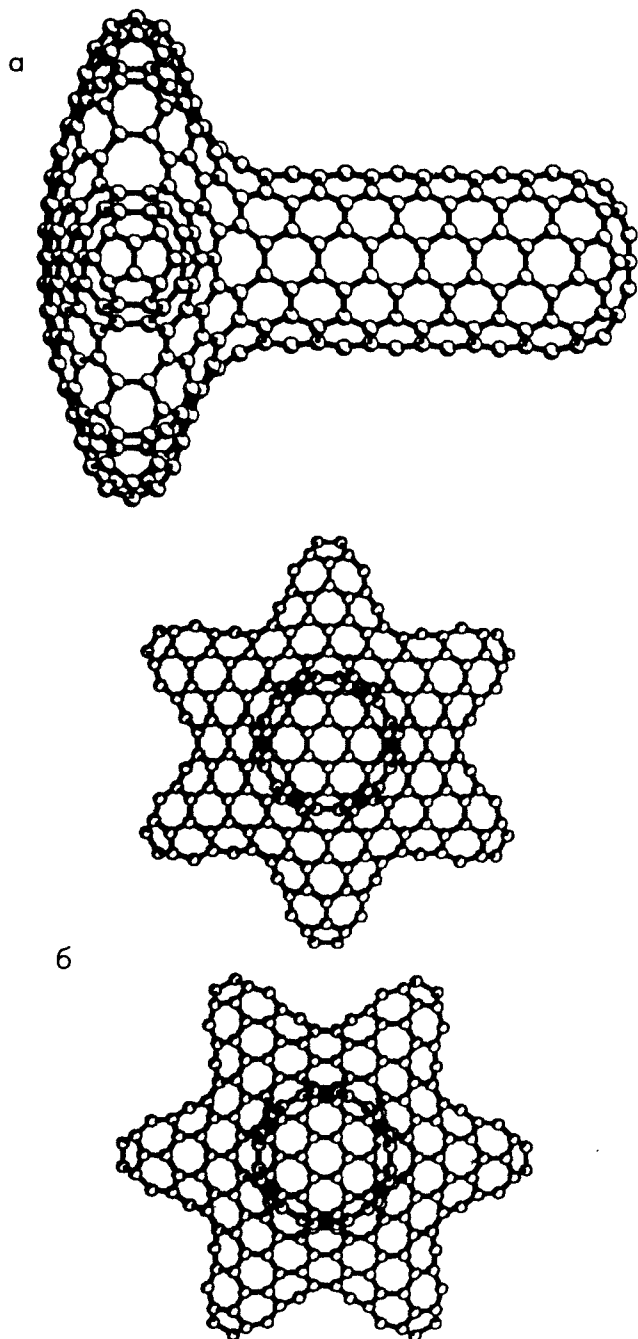


Рис. 9.4. (а), (б) Вид сбоку и вид сверху шестизубой шестерни с нанотрубным стержнем (9.10).

9.4. Финальные мысли

Если и есть одна вещь, которая характеризуется наукой о фуллеренах и нанотрубках, то это интуитивная прозорливость. Само открытие букминстерфуллера было замечательным событием, а нанотрубы явились неожиданным свехпродуктом объемного синтеза C_{60} . Другие плоды прозорливости включают однослойные нанотрубы, неорганические фуллерены и углеродные луковицы. Каждая из этих разработок открывает новую область вопросов и часто приводит к дальнейшим неожиданным открытиям. Разумеется, поэтому попытка предсказать будущие направления в нанотрубной науке выглядит, вероятно, несерьезной. Все же мы еще находимся на ранних ступенях этой деятельности, и многие сюрпризы, несомненно, ждут нас впереди.

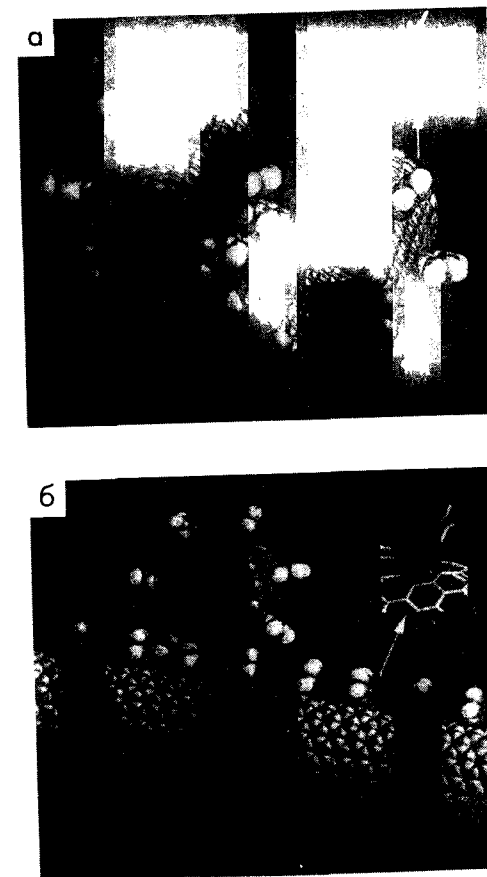


Рис. 9.5. (а) Углеродные основанные на нанотрубках шестерни с бензольными зубцами, (б) шестерня и приводной вал (9.11).

Литература

- (9.1) J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. S. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund and R. C. Haddon. Solution properties of single-walled carbon nanotubes. *Science*, **282**, 95 (1998).
- (9.2) E. T. Mickelson, C. B. Huffman, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, R. H. Hauge and J. L. Margrave. Fluorination of single-wall carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, **296**, 188 (1998).
- (9.3) H. Terrenes, M. Terrenes and W. K. Hsu. Beyond C₆₀ – graphite structures for the future. *Chem. Soc. Rev.*, **24**, 341 (1995).
- (9.4) L. A. Chernozatonskii. Carbon nanotube connectors and planar jungle gyms. *Phys. Lett. A*, **172**, 173 (1992).
- (9.5) N. Hamada. Electronic band-structure of carbon nanotubes: toward the three-dimensional system. *Mater. Sci. Eng. B*, **19**, 181 (1993).
- (9.6) M. Menon and D. Srivastava. Carbon nanotube “T junctions”: nanoscale metal-semiconductor-metal contact devices. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 4453 (1997).
- (9.7) K. E. Drexler. *Engines of creation – The coming era of nanotechnology*. Doubleday, New York, 1986.
- (9.8) E. Regis. *Nanol – Remaking the world atom by atom*. Bantam, London, 1995.
- (9.9) R. E. Tuzun, D. W. Noid and B. G. Sumpter. The dynamics of molecular bearings. *Nanotechnology*, **6**, 64 (1995).
- (9.10) D. H. Robertson, B. I. Dunlap, D. W. Brenner, J. W. Mintmire and C. T. White, in Novel forms of carbon II, Eds. C. L. Renschler et al. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 349, 1994, p. 283.
- (9.11) J. Han, A. Globus, R. Jaffe and G. Deardorff. Molecular dynamics simulation of carbon nanotube based gears. *Nanotechnology*, **8**, 95 (1997).

Глава 10

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОТРУБНЫХ СТРУКТУР

10.1. Общее состояние в мировом процессе УНТ технологий

К настоящему времени появилось уже несколько сотен различных предложений по применению углеродных нанотруб (УНТ) в различных областях науки и техники. Ряд обзоров (10.1–10.5) дают достаточно полную их картину. Как видно из рис. 10.1А, экспоненциальный рост научных публикаций по УНТ сопровождается таким же ростом патентных заявок и патентов, подтверждающих интерес промышленности наравне с научным. Так в Японии было подано 53% заявок от общего числа (рис. 10.1В). Однако 90% из них так и не стали известны в других странах. И если заявки с международным участием могут служить подтверждением ощущаемой важности таких изобретений, то здесь Япония и Корея идут наравне. В то же время США представляют заявки с международным участием в 4 раза больше, чем каждая из этих стран.

Как видно из рис. 10.1Г, 50% заявок, прямо связанных с коммерческим использованием нанотруб в композитах, относятся к УНТ синтезу, обработке и собственно композитам. 25% заявок по приборам полевой эмиссии электронов отражает передовое место использования УНТ в экранах. Однако только 6% от общего числа занимают заявки на УНТ электронные устройства, которые имеют громадный потенциал в деле перестройки всей области электроники (см., например, ниже о последних достижениях по УНТ полевым транзисторам). Независимо от исхода состязаний с другими материалами УНТ в различных применениях, углеродные нанотрубы уже обеспечили себе место в нанотехнологии, которой еще не было в недалеком прошлом.

Рассмотрим ниже несколько наиболее ярких примеров применений УНТ.

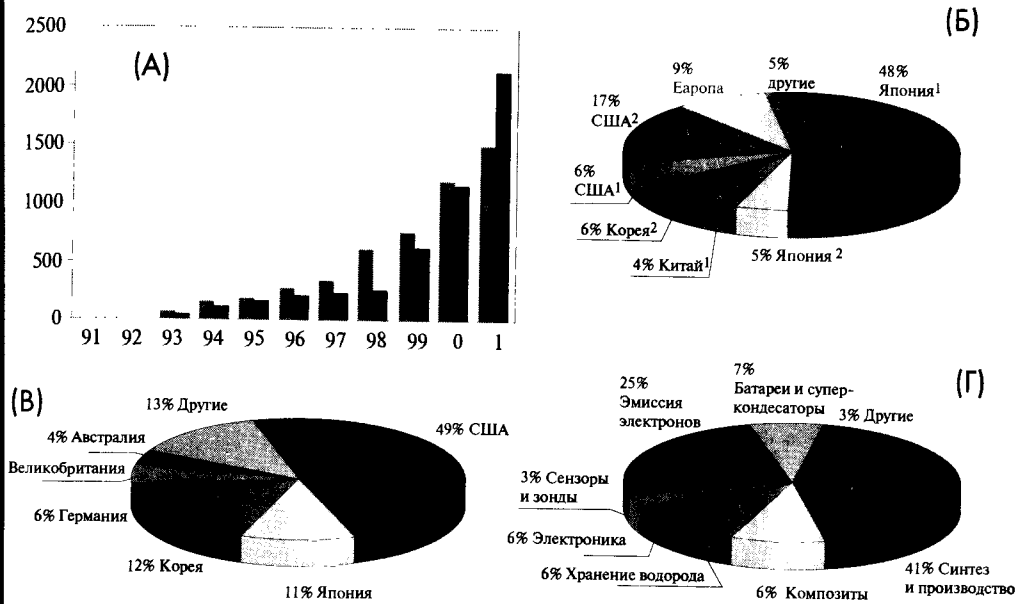


Рис.10.1 А – Сравнение ежегодного числа научных публикаций с числом патентных заявок и патентов в области углеродных нанотруб. Б – Процентное распределение патентных заявок и патентов в стране или регионе, сделанных в том же месте (1) или принятого из другого (2). В – Процентное распределение международных патентных заявок и патентов. Г - Патентные заявки и патенты, распределенные по различным областям изобретений – данные из (10.5).

10.2. Наножидкостные устройства

Нанопоглотители. Заполнение водой углеродных однослойных нанотруб, проведенное учеными из Индии (10.6), показало, что ОСНТ могут работать как жидкостные сенсоры. С. Суппл и Н. Квирке из Лондонского Империял Колледжа (10.7) теоретически исследовали нанотрубы в качестве потенциальных блоков для наножидкостных приборов. Они показали, что в пучке из труб диаметром 1.6 нм происходит очень быстрое впитывание таких жидкостей, как нефть (со скоростью ≤ 445 м/с при комнатной температуре), из-за сложной динамики такого процесса впитывания. Линейный рост впитывания со временем является особенностью наноканального процесса и не описывается в рамках макроскопической теории. Этот эффект показывает, что ОСНТ могут успешно применяться в измерителях скорости смачиваемой жидкости.

Нанотермометр. Термометр из нанотрубы, заполненной жидким галлием, изготовили Йи Гао и Йо Бандо из Национального Института исследований (Япония) неорганических материалов в Цукубе (10.8). Закрытые с галлием внутри нанотрубы диаметром ~ 70 нм и длиной ~ 10 мкм отбирались из материала, образующегося на внутренней поверхности графитового цилиндра вверху индукционной вертикальной печи, где при температуре $\sim 800^\circ\text{C}$ протекала реакция



В самом печном тигеле, где протекала реакция



помещали смесь Ga_2O_3 и графита (в весовом отношении 7.8:1) и создавали поток азота при 1360°C . Исследователи провели прецизионные СЭМ измерения зависимости высоты столбика галлия от температуры, которая была строго линейна в исследуемом диапазоне $50-500^\circ\text{C}$.

10.3. Газовые датчики

В настоящее время предложены различные варианты применения УНТ в газовых датчиках, которые активно используются в экологии, энергетике, медицине и сельском хозяйстве. В ранних работах 1999 г. были созданы газовые датчики, основанные на изменении термо-эдс или сопротивления при адсорбции молекул различных газов на поверхности нанотруб (см. ссылки в (10.9)). Оба эти варианта требовали электрического питания датчика, что затрудняет их использование в фармакологии и при экспресс-контроле пищевых продуктов.

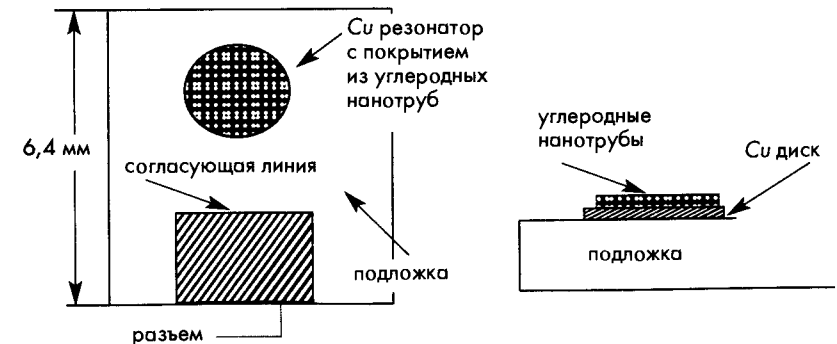


Рис.10.2 Схема газового датчика, в котором адсорбция атомов газа на нанотрубках приводит к изменению частоты колебаний резонатора.

В датчике группы С. Хопра из Клемсон Университета в США (10.9) в качестве основного элемента датчика служил резонансный контур — покрытый УНТ проводящий диск из меди (Рис.10.2). Были использованы слои как ОСНТ (толщина слоя ~10 мкм), так и МСНТ (толщина слоя ~100 мкм). Датчик испытывался в вакуумной камере при напуске паров аммиака различной концентрации, которые своей адсорбцией на нанотрубы изменяли резонансную частоту контура. Важно то, что время восстановления прежней резонансной частоты после откачки аммиака из камеры для таких датчиков (~ 10 мин.) намного меньше, чем для других УНТ датчиков: для датчика (10.7) зафиксированы времена восстановления стационарного значения термо-эдс ~ 50 мин после начала откачки исследуемого газа гелия, а для другого датчика первоначальное сопротивление восстанавливалось после слабого воздействия окиси азота примерно за 10 часов. Новый вариант газового датчика позволяет также создать прибор с дистанционным управлением, что важно для сенсорики физических экспериментов и для систем неразрушающего контроля.

10.4. Работают острия нанотруб

10.4.1. Новый миниатюрный рентгеновский аппарат

Исследователи из университета Северной Каролины (10.10) разработали сверхмалый и недорогой рентгеновский аппарат. Его рентгеновская трубка содержит УНТ, расположенные одним концом на поверхности диска, который заряжается отрицательно. Положительно заряженная сетка расположена напротив. Пролетая сквозь нее, электроны бомбардируют медный анод, расположенный в нескольких миллиметрах за сеткой, и «выбивают» из него рентгеновские лучи. Их эмиссия происходит при комнатной температуре, что значительно сокращает расход энергии по сравнению с громоздкими рентгеновскими аппаратами обычного типа, где катод трубки работает при ~ 1000°C. Новая миниатюрная рентгеновская трубка, где используется узкий пучок рентгеновского излучения, позволяет получать изображения высокого разрешения, что важно как для медицинских целей (снижается риск облучения соседних тканей и органов), так и в материаловедении.

10.4.2. Микроскоп ближнего оптического поля

Интернациональная группа Р. Хилленбранда из Германии, Швеции и США (10.11) использовала углеродную нанотрубу в качестве зонда в микроскопе оптического ближнего поля для визуализации плазмонных полей металлических

наноструктур как фазы, так и амплитуды с разрешением 30 нм. В этом микроскопе на дисках 91 нм из золота наблюдались дипольные осцилляции в хорошем согласии с их теоретическим описанием. Этим экспериментом открывается возможность фазово-чувствительного картографирования оптических полей в фотонных кристаллах и нанооптических резонаторах, в частности для когерентного контроля плазмонными поляритонами.

10.4.3. Нановибратор

Исследователи из лаборатории эмиссионной техники Университета Лиона (Франция) показали, что эффект полевой эмиссии позволяет контролировать нагрев индивидуальных МСНТ до температур 2000 К при джоулевом нагреве трубы эмиссионным током (10.12). Схема эксперимента показана на рис. 10.3. Переменное напряжение, прикладываемое к одному из анодов, вызывало резонансные колебания труб. По движению светового пятна на экране исследователи смогли измерять изменение упругости и теплопроводности индивидуальной трубы в процессе нагрева.

Подобный простой метод наблюдения механического резонанса нанотруб позволит создать на его основе приборы, чувствительные к изменениям на поверхности нанотрубы (адсорбции атомов различных элементов), а также к влиянию малых доз радиации.

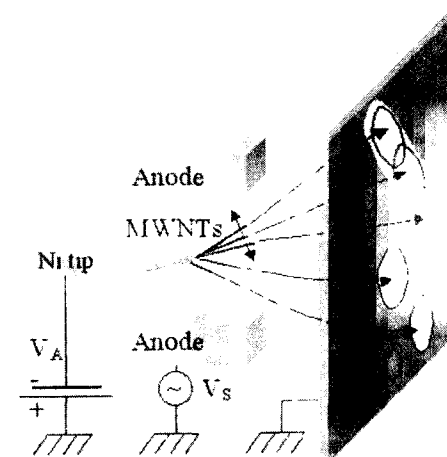


Рис.10.3. Схема эксперимента по наблюдению резонансного возбуждения многослойных нанотруб, прикрепленных к Ni-острию при приложении осциллирующего напряжения на двух анодах. Расстояние от острия до анода равно 2 мм, а от острия до экрана — 3 см. Электроны эммитируются с окончания нанотрубки и «записывают» ее движение, колебание которой происходит на резонансной частоте.

10.5. УНТ в электронике

10.5.1. Электрические контакты между компонентами микросхем

В настоящее время производство микросхем подошло к пределу дальнейшего уменьшения размеров электрических проводников, соединяющих друг с другом различные компоненты одного кремниевого чипа. При высокой плотности электрического тока, проходящего по используемым сейчас тончайшим медным проволочкам, начинается диффузия атомов металла, что может в итоге привести к разрушению электрического контакта. Электропроводность сверхмалых проводников также значительно снижается вследствие рассеяния электронов на поверхности проводника и на гранях зерен металла, составляющих эти проводники. Стало ясно, что необходимо использовать принципиально новые технологии. Решение проблемы подсказали нанотрубы.

Ученые из Эймс Исследовательского Центра NASA (Моффетт-Филд, Калифорния, США) под руководством Ю. Ли (10.13) научились выращивать вертикальные нанотрубы на требуемом участке кремниевой подложки, а затем окружать их изолирующим слоем из двуокиси углерода, в результате чего образуется электропроводящий канал. Обычно для создания таких каналов в уже существующей пленке вещества-изолятора в результате процесса травления продельвается отверстие, которое потом заполняется металлическим проводником. Однако по мере уменьшения размеров все сложнее становится выдерживать постоянные размеры отверстия, к тому же заполнение каналов металлом также становится все более сложным делом. Исследователи воспроизвели обратный процесс — сначала вырастили проводники, а уж потом заполнили изолятором пространство между ними. Для этого поверхность кремниевой пластины покрыли тонким слоем хрома, а затем на него нанесли островки катализатора никеля. После этого в процессе осаждения углерода в электрическом поле, перпендикулярном Si-поверхности, были выращены нанотрубы длиной порядка 10 мкм и 30-100 нм в диаметре. Затем пространство между пучками труб было заполнено кремнием снова при его осаждении из паровой фазы. Кремний полностью покрыл поверхность, так что самый верхний его слой пришлось снять, чтобы добраться до концов нанотруб. Для компактного пучка нанотруб сечением в 250-500 нм сопротивление оказалось малым — вполне достаточным для обеспечения надежного электрического контакта.

10.5.2. УНТ полевой транзистор – конкурент кремниевого

Группа Фаедона Авориса из IBM T. J. Watson Research Center (США) сообщила о создании транзистора из углеродных нанотруб (10.14), по своим свойствам превышающим аналогичные схемы из кремния, который в настоящее время является главным компонентом при изготовлении полупроводников. На поверхность кремниевой подложки *p*- или *n*-типа, предварительно покрытой 120-нм слоем SiO_2 , из раствора осаждали однослойные нанотрубы (на один транзистор приходится одна или несколько трубок). После чего формировали титановые электроды истока и стока. Главное отличие от предыдущих структур состоит в том, что здесь используется верхний затвор, как в современном кремниевом полевом транзисторе (рис. 10.4). Авторы сравнили статические параметры своего транзистора (подпороговую характеристику и крутизну) с лучшими на сегодняшний день транзисторами на нанотрубках. Их транзистор оказался еще лучше. Полученные результаты весьма важны, поскольку углеродные транзисторы могут быть созданы с помощью технологий, применяемых в массовом производстве кремниевых транзисторов, но при этом нанотрубы позволяют увеличить на порядок подвижность электронов. Если доказательства жизнеспособной технологии УНТ будут найдены, то IBM может перевести свои существующие фабрики, включая еще неоткрытый \$2,5-миллиардный завод в Восточном Фишкиле, на углеродную нанотехнологию.

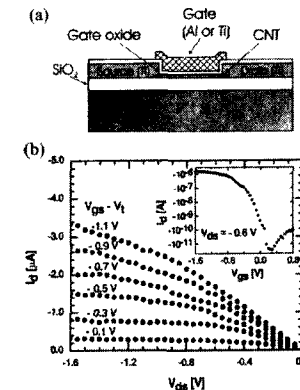


Рис.10.4 (а) Схема полевого транзистора на одной однослойной полупроводящей углеродной нанотрубке; (б) Характерная вольт-амперная характеристика такого транзистора, на вставке — изменение тока с изменением напряжения на затворе при постоянном напряжении на самом ПТ ($V = -0.6$ В).

10.5.3. Разделение ОСНТ по типу проводимости

Известно (Глава 4), что обычно и металлические, и полупроводниковые однослойные нанотрубы (ОСНТ) растут вместе пучками. Но для использования нанотруб как элементов наноэлектроники необходимо манипулировать полупроводниковыми и металлическими трубами отдельно. Ранее это проделывалось весьма «варварским» методом выжигания полупроводниковых труб при прохождении по пучку электрического тока.

Совсем недавно группа Р. Крупке из Германии (10.15) разработала метод отделения металлических от полупроводниковых ОСНТ из суспензии при использовании электрофореза на переменном токе. Он основан на проявлении разницы диэлектрических констант двух видов нанотруб в растворе, результатом которой является противоположный момент металлических и полупроводниковых труб в направлении градиента электрического поля. Металлические трубы притягиваются к ряду микроэлектродов, оставляя полупроводниковые трубы в растворе. Дело в том, что нанотруба обретает дипольный момент при помещении в электрическое поле. Этот наведенный момент приводит к тому, что взвешенные трубы, передвигаясь, выстраиваются по соответствующему градиенту электрического поля. Недавно стало возможным получать суспензии с большим выходом отдельных труб (10.16). В соответствии с такой методикой 50 мг ОСНТ-сажи было растворено с помощью ультразвуковой обработки в 100 мл D_2O , содержащем 1 вес % поверхностно-активного додецил-сульфата натрия. После сонификации суспензия центрифугировалась в течение 4 часов, а потом взвесь была тщательно профильтрована. Получающаяся нанотрубная суспензия имела массовую концентрацию около 10 мг/л. Она была проверена на предмет содержания особенностей в спектре электронного поглощения, соответствующих переходам между особенностями ван Хофа в электронной плотности состояний (см. Главу 4). Эта суспензия обнаруживала также сильную флуоресценцию. Оба эти наблюдения доказывают, что суспензия состоит главным образом из индивидуальных нанотруб, покрытых мицеллами, а не из трубных пучков (10.16). Капля суспензии (~10 мкл) осаждалась на микроэлектродах стандартного чипа, к которым для наблюдения электрофореза прикладывалось переменное с частотой 10 МГц напряжение с пиковой величиной 10 В.

Для металлических труб, которые содержат подвижные носители, следовало ожидать очень большую по абсолютной величине диэлектрическую константу, превышающую константу раствора $\epsilon_{D_2O} = 80$, и, соответственно, положительное (притягивающее) действие электрофореза. Тогда как для полупроводящих нанотруб с $\epsilon < 5$ электрофорез ожидался отрицательным, и они должны

оставаться в растворе. Это и было получено на эксперименте при проверке по Раман-спектру оставшихся выпрямленных по направлению к электродам и «прилепившихся» к ним металлических труб с диаметрами < 1.1 нм и полупроводниковых труб с диаметрами > 1.1 нм в удаленном растворе (10.15). Эффективность разделения подтверждена Раман-спектроскопическими исследованиями труб, осажденных при электрофорезе, и труб, оставшихся в растворе.

Таким образом, в скором времени следует ожидать появление в продаже суспензий как из чисто полупроводниковых, так и из чисто металлических нанотруб, в которых остро нуждаются специалисты наноэлектроники.

10.6. Пряжа из УНТ нитей

Китайские ученые из Исследовательского центра нанотехнологий Цинхуа Университета (10.17) изготовили пряжу из сверхдлинных нанотрубных пучков длиной до 30 см. Такие нити получаются при вытягивании пучка нанотруб (подобно шелковой нити из кокона) из массива УНГ пленки толщиной в несколько сотен микрометров, выращенной на кремниевой подложке. Они использовали метод, несколько отличающийся от ранее разработанного французскими исследователями из Исследовательского центра П.Паскаля (Пессак, Франция), которые получали волокна после смешивания водной суспензии ОСНТ с добавлением поверхностно-активных веществ в гидродинамическом потоке с водным раствором поливинилового спирта (10.18).

Нити, полученные китайскими учеными, также выглядят как тонкие ленты из параллельных прядей диаметром ~ 100 нм. Оценка показывает, что из 1 см^2 такого массива можно сделать 10 м нити. Из этой пряжи, как считают авторы, после соответствующей термической обработки можно будет делать ткани для различных «макроскопических» применений, например для пуленепробиваемых жилетов или для блокирования электромагнитных волн.

Для демонстрации свойств подобной пряжи авторы изготовили поляризатор из набора параллельных нанотрубных волокон. Свет с поляризацией вдоль оси нанотруб поглощался, тогда как свет, поляризованный перпендикулярно, не проходил через такие нити. Поляризатор может работать в УФ-области спектра, поскольку нанотрубы имеют диаметр ~ 10 нм.

10.7. Организация углеродных нанотрубных пучков на подложках

Группой исследователей из Рунсселер Политехнического Института, Троя, США (10.19) разработан метод получения упорядоченных по заданному рисунку УНТ рядов на подложке. Рисунок на поверхности кварца или SiO_2/Si ,

который определяет место начала роста и управляет вертикальным или горизонтальным направлением роста, наносили предварительно литографически. Затем подложка экспонировалась при 800°C в парах смеси катализатора ксилена/ферроцена ($\text{C}_8\text{H}_{10}/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)$), который осаждается на SiO_2 «выступах». На них и вырастают МСНТ длиной 1-2 мкм в зависимости от времени процесса (скорость роста – 10 мкм в минуту). На одной подложке можно было создавать и вертикальные (рис. 10. 5а), и горизонтальные трубы (рис. 10. 5б). Горизонтальные разнонаправленные нанотрубы вырастали на специально глубоко протравленных канавках, разделенных полосками SiO_2 .

Предлагаемый процесс полностью совместим со стандартной кремниевой технологией для производства интегральных схем. Подобные структуры с горизонтальными и вертикальными нанотрубками могут с успехом использоваться в микроэлектронике и дисплеях.

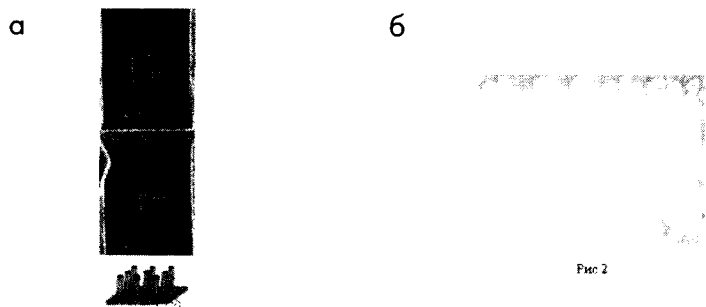


Рис.10.5 (а) вид вертикально выросших пучков МСНТ; (б) вид горизонтально расходящихся МНСТ, выросших на специально подготовленной на подложке канавках (10.19).

10.8. Новые полевые эмиттеры для экранов

Новая технология приготовления нанотрубных полевых эмиттеров была освоена недавно группой М.Ямомото из Японии (10.20). Они использовали одностадийный СВЧ плазмо-химический процесс осаждения из смеси CH_4 и водорода на стеклянную подложку, предварительно покрытую хром-никелевым бислоем при 400°C с контролем энергии катионов углерода постоянным электрическим полем. Эмиттеры из МСНТ пучков, вытянутых перпендикулярно подложке (см. Рис.10.6), выполнялись в виде микроэлектродов триодного типа, которые показали токи эмиссии в несколько mA/cm^2 при межэлектродном расстоянии 1 мм, напряжении на аноде 1 кВ и напряжении смещения 100 В, что вполне достаточно для экранов. Такая технология позволяет создавать нанотрубные «пиксели» на больших площадях.

10.9. Снижение работы выхода электрона с однослойных нанотруб, допированных калием

Японские исследователи из *NTT Corporation* (10.21) установили существенное влияние заполнения ОСНТ калием на величину работы выхода электрона. Объединенные в жгуты нанотрубы с диаметром ~ 1 нм получали при термокаталитическом разложении окиси углерода. Перед проведением измерений методами фотоэмиссионной спектроскопии допированные калием образцы в течение 1 мин. обрабатывали в воде, а затем в течение 30 мин. подвергали вакуумной термообработке при 600°C , что способствовало удалению калия из пространства между нанотрубками, а также с поверхности образцов. Анализ результатов спектральных измерений указал на степень заполнения открытых ОСНТ атомами калия - K/C порядка 0.14. Такое заполнение привело к смещению спектра фотоэлектронов на ~ 1.4 эВ, соответствующее снижению работы выхода электронов с 4.7 (для открытой трубы) до 3.3 эВ. Таким образом, экспериментально показано, что допирование атомами щелочных металлов открывает возможность повышения эмиссионных характеристик углеродных ОСНТ. Отметим, что подобное смещение уровня Ферми, определяющего работу выхода, в допированной калием или литием ОСНТ было теоретически предсказано российскими исследователями в 1993 г. (1.47).

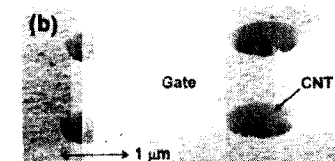


Рис. 10.6 Вид сверху на массив эмиттеров их пучков многослойных углеродных нанотруб.

10.10. ОСНТ наноизлучатель света

IBM группа Фоедона Авоуриса изготовила устройство светового излучения на основе полупроводящей ОСНТ (10. 22) – трехтерминальный полевой транзистор из нанотрубы диаметром ~ 1.4 нм, осажденной из раствора на 150-нм SiO_2 -слой, расположенный на подложке $p^+ \text{Si}$. Контакты стока и истока на концах нанотрубы из 50-нм Ti -пленки готовились литографической техникой. Все это сверху покрывалось защитным SiO_2 -слоем 10-нм толщины. Зонная структура такого транзистора позволяет эффективно инжектировать

как электроны, так и дырки при комнатной температуре одновременно в середине нанотрубы из-за сформированных узких барьеров Шоттки на контактах. При рекомбинации электронов и дырок излучается свет в ИК-диапазоне длин волн ~ 1 мкм, включая 1.5 мкм, широко используемой в волоконной оптике. При этом никакого допирования нанотруб не требуется. Исследователи говорят, что можно будет получать излучение с определенной длиной волны, поскольку определяющая ее щель в спектре зависит от диаметра работающей нанотрубы. Достигается высокая эффективность излучения при низких работающих напряжениях за счет высокой диэлектрической емкости «ворота» из тонкого слоя оксида. Подобные нанотрубные излучатели в будущем будут легко интегрироваться в контакте с другими элементами оптоэлектроники.

10.11. Новая информация о нанотрубках

Найти наиболее подробную информацию по нанотрубным структурам можно в наиболее известных научных российских журналах: Успехи физических наук, Успехи химии, Письма в ЖЭТФ, ФТТ, Известия РАН (серия химическая), ПерсТ — «Перспективные Технологии» информационный билльютень (10. 23), (раздел «Фуллерены и нанотрубки») и в иностранных журналах: Nature, Science, Physical Review Letters, Physical Review B, Journal Physical Chemistry, Journal Chemical Physics, Chemical Physics Lettrs, Nanostructures, Nanoletters, содержание которых можно просмотреть на соответствующих интернет-сайтах. Отметим, что по научным исследованиям и технологиям наноструктур, включающих нанотрубную тематику, проходят ежегодно такие основные конференции, как конгрессы Материаловедческого Общества (10. 24), Электрохимического Общества (10. 25), Международные Школы: International Winterschool “*Electronic properties on novel materials -science and technology of molecular nanostructures*” (10. 26), International Conference “*Science and Application Nanotubes*” (10. 27). Труды этих конференций печатаются ежегодно. В интернет-сети с последними новостями и информацией о нанотрубках можно ознакомиться на сайтах (10.28).

Безусловно, что роль впечатляющих десятилетних успехов в исследовании нанотруб и их возможных применений будут оценены, когда придет их большой коммерческий успех. Тем не менее следует ожидать, что нанотехнологии будущего во многих областях будут построены на достижениях, сделанных в последние годы в нанотрубном мире.

Литература

- (10.1) G.S. Duesberg, J. Muster, H.J. Byrne, S. Roth, M. Burghard. Towards processing of carbon nanotubes for technical applications. *Appl. Phys. A*, **69**, 269 (1999).
- (10.2) P. Ajayan and O.Z. Zhou. *Applications of Carbon Nanotubes. Topics in Applied Physics*. V. **80** (2001), Springer, 391.
- (10.3) P. Avouris. Molecular Electronics with Carbon Nanotubes. *Acc. Chem. Res.*, **35**, 1026 (2002).
- (10.4) M. Ouyang, J.-L. Huang, and Ch.M. Lieber. Fundamental Electronic Properties and Applications of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Acc. Chem. Res.*, **35**, 1018 (2002).
- (10.5) R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer. Carbon Nanotubes - the Route Toward Applications. *Science*, **297**, 787 (2002).
- (10.6) S. Ghosh, A. K. Sood, and N. Kumar. Carbon Nanotube Flow Sensors. *Science*, **299**, 1042 (2003).
- (10.7) S. Supple and N. Quirke. Rapid Imbibition of Fluids in Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 214501 (2003).
- (10.8) Y. Gao и Y. Bando. Carbon nanothermometer containing gallium. *Nature*, **415**, 600 (2000).
- (10.9) S. Chopra and A. Pham, J. Gaillard, A. Parker, and A. M. Rao. Carbon-nanotube-based resonant-circuit sensor for ammonia. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 4632 (2002).
- (10.10) H. Sugie, M. Tanemura, V. Filip, K. Iwata, K. Takshi, F. Okuyama. Carbon nanotubes as electron source in an x-ray tube. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 2578 (2001)
- (10.11) R. Hillenbrand, F. Keilmann, P. Hanarp and D. S. Sutherland J. Aizpurua. Coherent imaging of nanoscale plasmon patterns with a carbon nanotube optical probe. *Appl. Phys. Lett.*, **83** 368, (2003).
- (10.12) S. T. Purcell, P. Vincent, C. Journet, and V. T. Binh. Tuning of Nanotube Mechanical Resonances by Electric Field Pulling. *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 276103 (2002)
- (10.13) J. Li, Q. Ye, A. Cassell, H. T. Ng, R. Stevens, J. Han, and M. Meyyappan. Bottom-up approach for carbon nanotube interconnects. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2491 (2003).
- (10.14) S. J. Wind, J. Appenzeller, R. Martel, V. Derycke, and Ph. Avouris Vertical scaling of carbon nanotube field-effect transistors using top gate electrodes. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 3817 (2002).
- (10.15) R. Krupke, F. Hennrich, H. v. LoEhneysen, M.M. Kappes Separation of Metallic from Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*, **301**, 344 (2003).
- (10.16) Michael J. O'Connell, S.M. Bachilo, C.B. Huffman, V.C. Moore, M.S. Strano, E.H. Haroz, K.L. Rialon, P.J. Boul, W.H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R.H. Hauge, R. B. Weisman, and R.E. Smalley. Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*, **297**, 593 (2002).
- (10.17) Kaili Jiang, Qunqing Li, Shoushan Fan. Spinning continuous carbon nanotube yarns. *Nature*, **419**, 801 (2002)
- (10.18) J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M.G. Chapline, S. Peng, K. Cho, and H. Dai. Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors. *Science*, **287**, 622 (2000).
- (10.19) B. Q. Wei, R. Vajtai, Y. Jung, J. Ward, R. Zhang, G. Ramanath, P. M. Ajayan. Microfabrication technology: Organized assembly of carbon nanotubes. *Nature*, **416**, 495 (2002).
- (10.20) Y. Shiratori, H. Hiraoka, and Y. Takeuchi S. Itoh, M. Yamamoto. One-step formation of aligned carbon nanotube field emitters at 400°C. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2485 (2003).
- (10.21) S. Suzuki, F. Maeda, Y. Watanabe, and T. Ogino. Electronic structure of single-walled carbon nanotubes encapsulating potassium. *Phys. Rev. B*, **67**, 115418 (2003).
- (10.22) J. A. Misewich, R. Martel, Ph. Avouris, J. C. Tsang, S. Heinze, and J. Tersoff. Electrically Induced Optical Emission from a Carbon Nanotube FET. *Science*, **300**, 783 (2003).
- (10.23) ПерсТ : <http://perst.isssp.kiae.ru/>.
- (10.24) The MRS Meetings, *Proceedings* (1993-2003).
- (10.25) The Electrochemical Society, *Proceedings* (1995-2003). <http://www.electrochem.org/publications/pv/provolumes.html>.
- (10.26) International Winterschool of Nanostructures *Electronic properties on novel materials-science and technology of molecular nanostructures*. (Kirshberg, Tirol, Austria). Ed. Kuzmany H., Fink J., Mehring M., and Roth S. AIP Conf. Proceedings, N.Y. (1993-2003).
- (10.27) *Science and Application of Nanotubes (NT'99 Proceedings)*: Eds. D. Tomanek and R. Enbody. Kluwer Academic Publishers, 2000. (см. Также Nanotube site <http://www.research.ibm.com/nanoscience/nanotubes.html>).
- (10.28) <http://nanotube.msu.edu>; <http://www.pa.msu.edu/cmp/csc/nanotube.html>.

В заключение приведем список работ по нанотрубным структурам группы редактора перевода проф. Л.А.Чернозатонского, опубликованных в 1995-2003 г.г. и не вошедших в списки литературы Глав 1-10 книги.

К Главе 2:

L.A. Chernozatonskii, Z.Ya. Kosakovskaya, E.A. Fedorov, V.I. Panov, New carbon tubelite - ordered film structure of multilayered nanotubes. *Phys. Lett. A*, **197**, 40 (1995).

V.P. Val'chuk, A.B. Ormont, L.A. Chernozatonskii. Carbon with tubelene-like nearest atomic order in inclusions of iron-nickel-carbon alloys. *Phys. Lett. A*, **200**, 171 (1995).

Л.А. Чернозатонский. Зарождение графитизированных нанотруб на алмазоподобных кристаллитах. *Ж. Хим. Физики*, **16**, 78 (1997).

E.F. Kukovitskii, L.A. Chernozatonskii, S.G. Lvov, N.N. Mel'nik. Carbon nanotubes of polyethylene. *Chem. Phys. Lett.*, **266**, 323 (1997).

L. Chernozatonskii, V. Val'chuk, N. Kiselev, O. Lebedev, A. Ormont, D. Zakharov. Synthesis and investigations of fullerene-like structures in alloys. *Carbon*, **35**, 749 (1997).

Н.Г. Лебедев, И.В. Запороцкова, Л.А. Чернозатонский. Квантовохимический анализ ОСНТ роста на полиеновых кольцах. *Ж. Физ. Химии*, **77**, 509 (2003).

I. Ponomareva, L. Chernozatonskii, A. Andriotis, M. Menon. Formation Pathways for Single Wall Carbon Nanotube Multiterminal Junctions. *New J. Phys.*, **5**, 119 (2003).

К Главе 3:

E.G. Gal'pern, I.V. Stankevich, L.A. Chernozatonskii and A.L. Chistyakov. Torenenes (t)-C_n as a new class of carbon clusters. Electron structure of (t)-C₂₀₀, 210, 276, 408. *Fullerene Sci. & Technology*, **2**, 1 (1994).

L.A. Chernozatonskii. Nanotube carbon structures - architectonics and growth. *Mol. Mat.*, **7**, 41 (1996).

E.G. Gal'pern, I.V. Stankevich, A.L. Chistyakov, L.A. Chernozatonskii, Energy-band structure features of some crimped-shape nanotubes of C₆₀ fullerenes. *Fullerene Sci. & Technology*, **6**, 499 (1998).

L.A. Chernozatonskii. Polymerized nanotube structures - new zeolites? *Chem. Phys. Lett.* **297**, 257 (1998).

Л.А. Чернозатонский, Е.Г. Гальперн, И.В. Станкевич. Полимеры из C₆₀ барреленов. *Письма в ЖЭТФ* **67**, 712 (1998).

L. Chernozatonskii, E. Gal'pern, N. Serebryanaya, I. Stankevich. Polymers of Single Wall Nanotubes: Geometry, Diffraction Pattern, and Electronic Spectrum Modelling. Electronic properties on novel materials - science and technology of molecular nanostructures. Ed. Kuzmany H., Fink J., Mehring M., and Roth S. *AIP Conf. Proceedings*, **486**, N.Y. (1999) 284.

Е.Г. Гальперн, А.Р. Сабиров, И.В. Станкевич, А.Л. Чистяков, Л.А. Чернозатонский. Новый ковалентный кристалл из углеродных (6, 0)-нанотруб: структура и электронные свойства. *ФТТ*, **44**, 599 (2001).

Л.А. Чернозатонский, М. Менон, Т.Ю. Астахова, Г.А. Виноградов. Углеродные системы и полимеризованных нанотруб: кристаллическая и электронная структуры. *Письма в ЖЭТФ*, **74**, 523 (2001).

L. Chernozatonskii, E. Richter, M. Menon. Carbon crystals of covalent bonded nanotubes: energetic and electronic structures. *Phys. Rev. B*, **65**, 241404 (2002).

К Главе 4:

L.A. Chernozatonskii, Gulyaev Yu.V., Kosakovskaya Z.Ya., Sinitsin N.I., Torgashov G.V., Zakharchenko Yu.F. The influence of external factors on electron field emission from film nanofilament carbon structures. /8-th Int. Vacuum Microel. Conf.'95, Portland, Oregon, Tech. Digest, (1995) 363; *J. Vac. & Technol. B* **14**, 3 (1996).

И.В. Станкевич, Л.А. Чернозатонский. Таммовские состояния углеродных нанотруб. *Письма в ЖЭТФ*, **63**, 588 (1996).

L.A. Chernozatonskii, E.F. Kukovitskii, A.L. Musatov, A.B. Ormont, K.R. Izraeliants, S.G. Lvov. Carbon crooked nanotube layers of polyethylene: synthesis, structure and electron emission. *Carbon*, **36**, 713 (1998).

И.В. Станкевич, Л.А. Чернозатонский. Таммовские состояния и квантовые точки в углеродных и гетероатомных нанотрубках. *ФТТ*, **41**, 1515 (1999).

A.N. Andriotis, M. Menon, D. Srivastava, L.A. Chernozatonskii. Ballistic switching and rectification in single wall carbon nanotube Y-junctions. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 266 (2001).

A.N. Andriotis, M. Menon, D. Srivastava, L.A. Chernozatonskii. Rectification Properties of Carbon Nanotube "Y-Junctions". *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 066802 (2001).

A. N. Andriotis, M. Menon, D. Srivastava, and L. Chernozatonskii, Transport properties of single-wall carbon nanotube Y junctions. *Phys. Rev. B*, **65**, 165416 (2002).

A. N. Andriotis, M. Menon, L. Chernozatonskii. Nonlinear Resistance Dependence on Length in Single-Wall Carbon Nanotubes. *Nano-Lett.*, **3**, 131 (2003).

К Главе 5:

И. Запороцкова, А. Литинский, Л. Чернозатонский. Особенности сорбции легких атомов на поверхности однослойного углеродного тубелена. *Письма в ЖЭТФ*, **66**, 813 (1997).

Е.Г. Гальперн, И.В. Станкевич, А.Л. Чистяков, Л.А. Чернозатонский. Моделирование молекулярной и электронной структур гидронезированных (n,0)-труб и их интеркалированных Li аналогов. *Изв. АН, сер. Хим.*, **48**, 1196 (1999).

L.A. Chernozatonskii, N.G. Lebedev, I.V. Zaporotskova, A.O. Litinskii, E.G. Gal'pern, I.V. Stankevich, A.L. Chistyakov. Carbon Single-Walled Nanotubes as Adsorbants of Light (H, O, C, Cl) and Metal (Li, Na) Atoms. Proc. *The Second Pacific Basin Conference "Adsorption Science and Technology"*. Ed. D.D.Do. World Scientific Publishing Co. Pte Ltd. 2000, p.125-129.

Н.Г. Лебедев, И.В. Запороцкова, Л.А. Чернозатонский. Исследование процессов окисления и фторирования однослойных углеродных нанотрубок в приближении MNDO. *ФТТ*, **44**, 464 (2002).

К Главе 6:

Чернозатонский Л. А. Пономарева И. В., Эффект слипания ветвей Y соединения углеродных нанотруб. *Письма в ЖЭТФ*, **78**, 777 (2003).

К Главе 7:

E.G. Gal'pern, V.V. Pinskyin, I.V. Stankevich, L.A. Chernozatonskii. Heteroatomic nanotubes with quasi-one-dimensional superlattice structure, *J. Phys. Chem.*, **101**, 705 (1997).

L.A. Chernozatonskii, Ya.K. Shimkus, I.V. Stankevich. Nanotube Carbon Tips and Connectors of BN Tubes as Quantum Dots. *Phys. Lett. A*, **240**, 105 (1998).

Л.А. Чернозатонский. Бифуллерены и бинанотрубы из диборидов, *Письма в ЖЭТФ*, **74**, 369 (2001).

L. Chernozatonskii, A.R. Sabirov. MgB₂ Nanotubes: *Electronic properties on novel materials - science and technology of molecular nanostructures*. Ed. Kuzmany H., Fink J., Mehring M., and Roth S. (ed.) *AIP Conf. Proceedings*, **633**, N.Y. (2002) 433.

К Главе 8:

Пономарева И.В., Чернозатонский Л.А. Механизм трансформации углеродной луковичы в алмазоподобную структуру. *Письма в ЖЭТФ*, **76**, 456 (2002).

К Главе 9:

L.A. Chernozatonskii, E.G. Gal'pern, Ya.K. Shimkus, I.V. Stankevich. Nanotube C-BN heterostructures: electronic properties. /report of EMRS 1997 Meeting, Symp.A, Strasburg/ *Carbon*, **37**, 117 (1999).

M. Menon, A. N. Andriotis, I.V. Ponomareva, L.A. Chernozatonskii. Carbon nanotube "T-junctions": Formation pathways and conductivity. *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 115501 (2003).

L.A. Chernozatonskii. Tree-terminal junctions of carbon nanotubes: structures, properties and applications (review). *J. Nanopartical Res.* (Nov., 2003).

Предметный указатель

- Алмаз
формирование внутри углеродных
луковицах 289
структура 91
Векторное обозначение нанотруб 91-93
Вискеры *см.* Графитовые вискеры
- Водорода хранение в однослойных
нанотруб 218
Выравнивание нанотрубных образцов 77
Высокоразрешающая электронная
микроскопия (ВРЭМ)
многослойные нанотрубы 108-124
однослойные нанотрубы 71-73
- Газы в нанотрубках 218-219
Геликоидально свернутые нанотрубы
построение теории 104-105
экспериментальные наблюдения 55-56
- Графит
электронные свойства 140-143
структура 90
Графитовые вискеры 26, 226-228
Дуговое испарение 38-40
- «Жгуты» однослойных нанотруб 24-25, 65-66,
161-162
- Загрязнения на ТЭМ пленках-подложках 27,
58-59
Заполнение многослойных нанотруб
биологическими молекулами 215
использование дугового
испарения 194-198
использование химических
методов 203-209
расплавленными материалами 203-204, 209
Заполнение однослойных нанотруб 216-218
Заполнение углеродных наночастиц
использование дугового
испарения 194-198
магнитными материалами 200
тепловое воздействие
на микропористый углерод 199
радиоактивными материалами 200
Зигзажные и кресельные нанотрубы
структура 18
симметричная классификация 101-102
элементарные ячейки 93
- Измерения сопротивления
многослойные нанотрубы 153-160
однослойные нанотрубы 161-164
ИК- и Раман- спектроскопия
нанотруб 176-179
Имоголит 253
- Композитные материалы,
содержащие нанотрубы
применения 245-246
теоретическое обсуждение 239-243
экспериментальное исследование 243-244
Колебательные свойства нанотруб
теория 141-143
экспериментальная спектроскопия 144-147
Контроль длины углеродных нанотруб 78
Кресельные нанотрубы *см.* Зигзажные
и кресельные нанотрубы
- Лазерное испарение 17
Локтевые соединения
теория 103-104
экспериментальные наблюдения 123-124
электронные свойства 150
- Магнитные свойства нанотруб 170-172
Методы исследования нанотрубной
структуры 108, 125
Механизм икоспирального роста
(частиц сажи) 293-295
Механизм роста
каталитически получаемые углеродные
нанотрубы 53
многослойные нанотрубы в дуге 66-70
однослойные нанотрубы 71-72
Механические свойства нанотруб
Теория 228-229
экспериментальные наблюдения 229-238
Металлофуллерены 191-193
Модули Юнга нанотруб
экспериментальные измерения 235-238
теория 228-233
- Наноконусы 134
Нанообручи *см.* Тороидальные нанотрубы
Наностержни 254
Нанотехнология 311
Неграфитизированный (микропористый)
углерод 50, 196-197
Неорганические фуллерены *см.* халькогенид-
ные фуллерены

- Оптические свойства нанотруб 172-173
Открытие
многослойные нанотрубы 19-20
неорганические фуллерены 258
однослойные нанотрубы 24, 60-63
углеродные луковицы 277-278
C₆₀ 37
Очистка
многослойные нанотрубы 73-74
однослойные нанотрубы 76
- Планарное изображение нанотруб
в ВРЭМ 117-118
Полевая эмиссия с нанотруб 15, 182-183
Проблемы безопасности 43
Производные нанотруб *см.* Функционализация
нанотруб
Прочность на сжатие нанотруб 229-230
- Раскрытие нанотруб с использованием
химических методов 203-215
- Сажа и частицы черного угля
механизмы роста 291
основание 291
структура 292-296
Свойства плазмы дуги 69-70
Синтез однослойных нанотруб
дуговое испарение 60-63
катализ 64
лазерное испарение 65-66
Симметричная классификация
нанотруб 101-103
Синтез выровненных нанотруб
при катализе 56
Синтез многослойных нанотруб
дуговое испарение 18-20
катализ 51-56
конденсация углеродного пара 44-46
электролиз 46
пиролиз 46
Сканирующая зондовая микроскопия
структура многослойных нанотруб 110
структура однослойных нанотруб 127-128
исследования прочности нанотруб 236-238
Слоевая структура многослойных
нанотруб 111-113
- Спектроскопия электронных энергетических
потерь нанотруб 182-183
структура сферулитов 302-304
Стабильность углеродных нанотруб 107
Сверхпроводимость 142, 165
Сфероидальные структуры в мезофазной
смоле 305
Сферулитный графит при выплавке железа
история 299-301
структура сферулита 302-304
Техногаз 202
Тороидальные нанотрубы
теория 103-104
экспериментальные наблюдения 129-131
Тубулярные структуры в биологии 86-88
- Удвоение диаметра ОСНТ 129
Упядочение однослойных нанотруб 106-108
Форма поперечного сечения
нанотруб 117-119
«Фуллеренные трубки» 78
Фуллеренная сажа 47-49, 279-280
Функционализация нанотруб 77, 241, 247,
311-313, 316
- Халькогенидные фуллерены
синтез 258
смазка 262
структура 261
Химия и кристаллизация
в нанотрубках 212-214
Хиральные нанотрубы
Структура 91
симметричная классификация 101-104
элементарные ячейки 93
Хризотил 253
- Электронная дифракция
многослойные нанотрубы 115
однослойные нанотрубы 125-126
Электронные свойства
углеродные волокна 143
графит 139-142
нанотрубы 144-169
нанотрубы в магнитном поле 151-153
Электронный парамагнитный резонанс
нанотруб 166-169