

CARBON NANOTUBES

I. V. ZOLOTUKHIN

This paper presents a short review of the structure and the properties of a new form of carbon – nanotubes. The problems of using nanotubes in microelectronics, scientific studies and techniques are discussed.

Представлен краткий обзор по структуре и свойствам новой формы углерода – нанотрубкам. Рассмотрено использование углеродных нанотрубок в микроэлектронике, научных исследованиях и технике.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

И. В. ЗОЛОТУХИН

Воронежский государственный технический университет

ВВЕДЕНИЕ

В 1991 году японский исследователь Иджима занимался изучением осадка, образующегося на катоде при распылении графита в электрической дуге. Его внимание привлекла необычная структура осадка, состоящего из микроскопических нитей и волокон. Измерения, выполненные с помощью электронного микроскопа, показали, что диаметр таких нитей не превышает нескольких нанометров, а длина от одного до нескольких микрон. Сумев разрезать тонкую трубочку вдоль продольной оси, учёные обнаружили, что она состоит из одного или нескольких слоев, каждый из которых представляет собой гексагональную сетку графита, основу которой составляют шестиугольники с расположенными в вершинах углами углерода. Во всех случаях расстояние между слоями равно 0,34 нм, то есть такое же, как и между слоями в кристаллическом графите. Как правило, верхние концы трубочек закрыты многослойными полусферическими крышечками, каждый слой которых составлен из шестиугольников и пятиугольников, напоминающих структуру половинки молекулы фуллерена.

Протяженные структуры, состоящие из свернутых гексагональных сеток с атомами углерода в узлах, получили название нанотрубок. Открытие нанотрубок вызвало большой интерес у исследователей, занимающихся созданием материалов и структур с необычными физико-химическими свойствами.

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

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

Образующиеся многочисленные нанотрубки имеют длину порядка 40 мкм. Они нарастают на катоде перпендикулярно плоской поверхности его

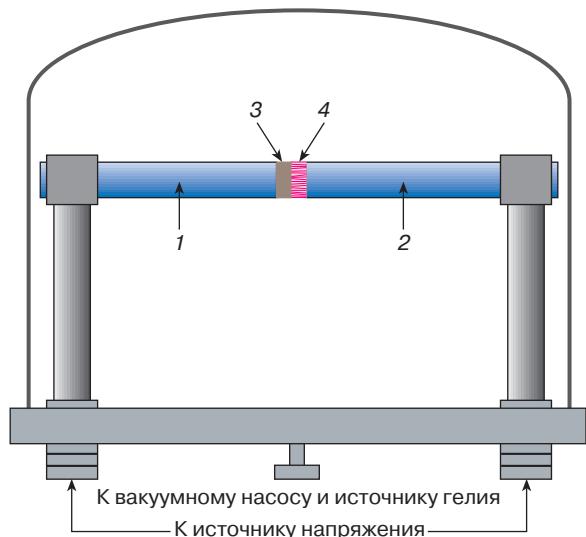


Рис. 1. Схема установки для получения нанотрубок: 1 – катод, 2 – анод, 3 – слой осадка, содержащего нанотрубки, 4 – плазма дуги

торца и собраны в цилиндрические пучки диаметром около 50 мкм. Пучки нанотрубок регулярно покрывают поверхность катода, образуя сотовую структуру. Ее можно обнаружить, рассматривая осадок на катоде невооруженным глазом. Пространство между пучками нанотрубок заполнено смесью неупорядоченных наночастиц и одиночных нанотрубок. Содержание нанотрубок в углеродном осадке (депозите) может приближаться к 60%.

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

СТРУКТУРА НАНОТРУБОК УГЛЕРОДА

Идеальная нанотрубка – это цилиндр, полученный при свертывании плоской гексагональной сетки графита без швов (рис. 2). Взаимная ориентация гексагональной сетки графита и продольной оси нанотрубки определяет очень важную структурную

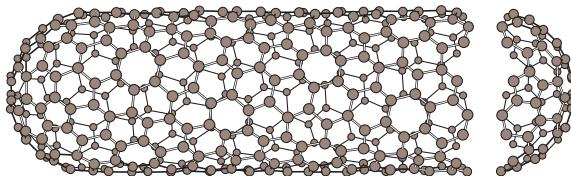


Рис. 2. Идеализированная модель однослойной углеродной нанотрубки

характеристику нанотрубки, которая получила название хиральности. Хиральность характеризуется двумя целыми числами (m, n), которые указывают местонахождение того шестиугольника сетки, который в результате свертывания должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат. Сказанное иллюстрирует рис. 3, где показана часть гексагональной графитовой сетки, свертывание которой в цилиндр приводит к образованию однослойных нанотрубок с различной хиральностью. Хиральность нанотрубки может быть также однозначно определена углом α , образованным направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону. Эти направления также показаны на рис. 3. Имеется очень много вариантов свертывания нанотрубок, но среди них выделяются те, в результате реализации которых не происходит искажения структуры гексагональной сетки. Этим направлениям отвечают углы $\alpha = 0$ и $\alpha = 30^\circ$, что соответствует хиральности ($m, 0$) и ($2n, n$).

Индексы хиральности однослойной трубы определяют ее диаметр D :

$$D = \sqrt{m^2 + n^2 - mn} \cdot \frac{3d_0}{\pi},$$

где $d_0 = 0,142$ нм – расстояние между атомами углерода в гексагональной сетке графита. Приведенное выше выражение позволяет по диаметру нанотрубки определить ее хиральность.

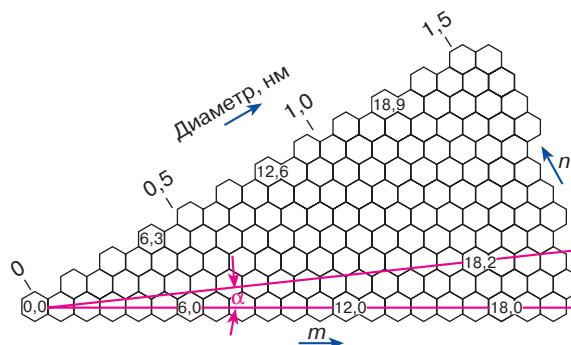


Рис. 3. Модель образования нанотрубок с различной хиральностью при свертывании в цилиндр гексагональной сетки графита

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

Многослойные нанотрубки углерода отличаются от однослойных более широким разнообразием форм и конфигураций. Возможные разновидности поперечной структуры многослойных нанотрубок показаны на рис. 4. Структура, представленная на рис. 4, а, получила название русской матрешки. Она представляет собой коаксиально вложенные друг в друга однослойные цилиндрические нанотрубки. Структура, показанная на рис. 4, б, напоминает скатанный рулон или свиток. Для всех рассмотренных структур среднее расстояние между соседними слоями, как и в графите, равно 0,34 нм.

По мере увеличения числа слоев все в большей степени проявляются отклонения от идеальной цилиндрической формы. В некоторых случаях внешняя оболочка приобретает форму многогранника. Иногда поверхностный слой представляет собой структуру с неупорядоченным расположением атомов углерода. В других случаях на идеальной гексагональной сетке внешнего слоя нанотрубки образуются дефекты в виде пятиугольников и семиугольников, приводящие к нарушению цилиндрической формы. Наличие пятиугольника вызывает выпуклый, а семиугольника – вогнутый изгиб цилиндрической поверхности нанотрубки. Подобные дефекты ведут к появлению изогнутых и спиралевидных нанотрубок, которые в процессе роста извиваются, скручиваются между собой, образуя петли и другие сложные по форме протяженные структуры.

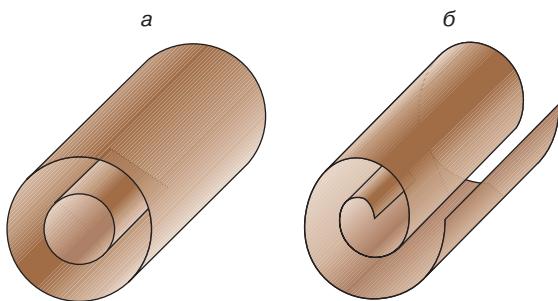


Рис. 4. Модели поперечного сечения многослойных нанотрубок: а – русская матрешка, б – свиток

СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

1. Капиллярные эффекты

Чтобы наблюдать капиллярные эффекты, необходимо открыть нанотрубки, то есть удалить верхнюю часть – крышки. К счастью, эта операция достаточно проста. Один из способов удаления крышек заключается в отжиге нанотрубок при температуре 850°C в течение нескольких часов в потоке углекислого газа. В результате окисления около 10% всех нанотрубок оказываются открытыми. Другой путь разрушения закрытых концов нанотрубок – выдержка в концентрированной азотной кислоте в течение 4,5 ч при температуре 240°C. В результате такой обработки 80% нанотрубок становятся открытыми.

Первые исследования капиллярных явлений показали, что имеется связь между величиной поверхностного натяжения жидкости и возможностью ее втягивания внутрь канала нанотрубки. Оказалось, что жидкость проникает внутрь канала нанотрубки, если ее поверхностное натяжение не выше 200 мН/м. Поэтому для ввода каких-либо веществ внутрь нанотрубок используют растворители, имеющие низкое поверхностное натяжение. Так, например, для ввода в канал нанотрубки некоторых металлов используют концентрированную азотную кислоту, поверхностное натяжение которой невелико (43 мН/м). Затем проводят отжиг при 400°C в течение 4 ч в атмосфере водорода, что приводит к восстановлению металла. Таким образом были получены нанотрубки, содержащие никель, кобальт и железо.

Наряду с металлами углеродные нанотрубки могут заполняться газообразными веществами, например водородом в молекулярном виде. Эта способность имеет большое практическое значение, ибо открывает возможность безопасного хранения водорода, который можно использовать в качестве экологически чистого топлива в двигателях внутреннего сгорания.

2. Удельное электрическое сопротивление углеродных нанотрубок

Вследствие малых размеров углеродных нанотрубок только в 1996 году удалось непосредственно измерить их удельное электрическое сопротивление ρ четырехконтактным способом. Чтобы оценить экспериментальное мастерство, потребовавшееся для этого, дадим краткое описание этого способа. На полированную поверхность оксида кремния в вакууме наносили золотые полоски. В промежуток между ними напыляли нанотрубки длиной 2–3 мкм. Затем на одну из выбранных для измерения нанотрубок наносили четыре вольфрамовых проводника толщиной 80 нм, расположение которых показано на рис. 5. Каждый из вольфрамовых проводников имел контакт с одной из золотых полосок. Расстояние между контактами на нанотрубке составляло от

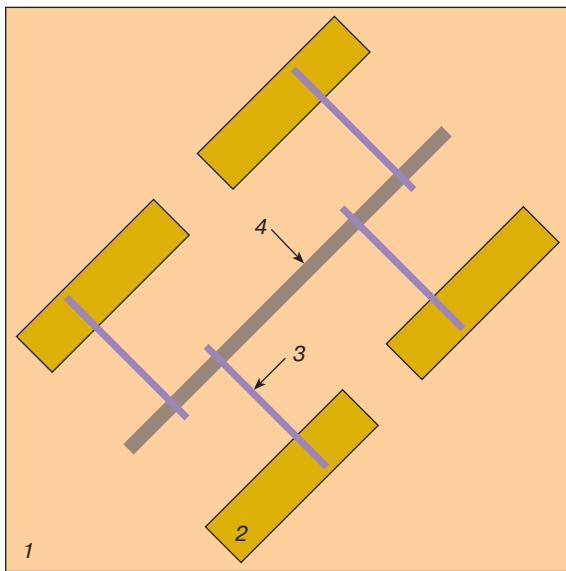


Рис. 5. Схема измерения электрического сопротивления индивидуальной нанотрубки четырехзондовым методом: 1 – подложка из оксида кремния, 2 – золотые контактные площадки, 3 – вольфрамовые проводящие дорожки, 4 – углеродная нанотрубка

0,3 до 1 мкм. Результаты прямого измерения показали, что удельное сопротивление нанотрубок может изменяться в значительных пределах – от $5,1 \times 10^{-6}$ до 0,8 Ом/см. Минимальное значение ρ на порядок ниже, чем у графита. Большая часть нанотрубок обладает металлической проводимостью, а меньшая проявляет свойства полупроводника с шириной запрещенной зоны от 0,1 до 0,3 эВ.

3. Эмиссионные свойства нанотрубок углерода

Результаты изучения автоэмиссионных свойств материала, где нанотрубки были ориентированы перпендикулярно подложке, оказались весьма интересными для практического использования. Достигнутые значения плотности тока эмиссии составляют порядка 0,5 мА/мм². Полученная величина находится в хорошем согласии с выражением Фаулера–Нордгейма

$$I = CE^* \exp\left(-\frac{k\phi^{3/2}}{E^*}\right),$$

где C и k – константы, ϕ – работа выхода электронов, E^* – напряженность электрического поля в местах выхода электронов (для исследуемого материала это вершины нанотрубок). Оценку E^* можно получить, зная, что $E^* \propto U/r$, где U – напряжение между катодом и анодом в вольтах, а r – радиус закругления верхней части нанотрубки. Считая, что $r = 10^{-6}$ см при $U = 500$ В, получаем $E^* = 5 \cdot 10^8$ В/см. Этой напряженности электрического поля вполне

достаточно для извлечения электронов при работе выхода $\phi = 5$ эВ. Таким образом, автоэмиссия в этом случае обеспечивается за счет конфигурации поверхности, из которой извлекаются электроны.

Высокие значения тока эмиссии были получены, когда однослойные нанотрубки диаметром 0,8–1 нм скручивали в жгуты диаметром 10–30 нм (в процессе роста) и наносили на кремниевую подложку. В качестве анода использовали молибденовый стержень, отстоящий от поверхности пленки на расстоянии 15 мкм. Автоэлектронная эмиссия наблюдалась при напряженности электрического поля E^* , равной $1,6 \cdot 10^4$ В/см. Оценки, сделанные по выражению Фаулера–Нордгейма, показали, что работа выхода электронов из нанотрубок в этом случае равна 1 эВ. Полученные данные позволяют рассматривать углеродные нанотрубки как лучший материал для автоэмиссионных катодов.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОТРУБОК

Одним из наиболее привлекательных направлений использования нанотрубок является микроэлектроника. Малые размеры, возможность при синтезе получить необходимую электропроводность, механическая прочность и химическая стабильность делают нанотрубки весьма желанным материалом для производства рабочих элементов в микроэлектронике. Теоретические расчеты показали, что если в идеальной однослойной нанотрубке с хиральностью (8, 0) создать дефект в виде пары пятиугольник–семиугольник, то хиральность трубы в области существования дефекта становится (7, 1). Нанотрубка с хиральностью (8, 0) является полупроводником с шириной запрещенной зоны 1,2 эВ, тогда как нанотрубка с хиральностью (7, 1) является полуметаллом, для которого ширина запрещенной зоны равна нулю. Таким образом, нанотрубка с внедренным дефектом может рассматриваться как гетеропереход металл–полупроводник и служить основой полупроводникового элемента рекордно малых размеров.

В настоящее время усилия ученых направлены на разработку технологии получения углеродных нанотрубок, заполненных проводящим или сверхпроводящим материалом. Итогом решения этой проблемы стало бы создание токопроводящих соединений, которые позволят перейти к производству наноэлектронных приборов, размеры которых будут на один или два порядка меньше ныне существующих. Единичные нанотрубки можно использовать в качестве тончайших зондов для исследования поверхностей с шероховатостью на нанометровом уровне. В этом случае используется чрезвычайно высокая механическая прочность нанотрубки. Модуль упругости E вдоль продольной оси нанотрубки составляет примерно 7000 ГПа, тогда как зонды из стали и иридия едва достигают значений $E = 200$ и 520 ГПа соответственно. Кроме того, однослойные

нанотрубки, например, могут упруго удлиняться на 16%. Чтобы наглядно представить такое свойство материала у железной спицы длиной 30 см, она должна удлиниться под нагрузкой на 4,5 см, а после снятия нагрузки вернуться к исходной длине. Зонд из нанотрубки со сверхупругими свойствами при превышении некоторого усилия будет изгибаться упруго, обеспечивая тем самым контакт с поверхностью.

Высокие значения модуля упругости углеродных нанотрубок позволяют создать композиционные материалы, обеспечивающие высокую прочность при сверхвысоких упругих деформациях. Из такого материала можно будет сделать сверхлегкие и сверхпрочные ткани для одежды пожарных и космонавтов.

Для многих технологических применений привлекательна высокая удельная поверхность материала нанотрубок. В процессе роста образуются случайным образом ориентированные спиралевидные нанотрубки, что приводит к образованию значительного количества полостей и пустот нанометрового размера. В результате удельная поверхность материала нанотрубок достигает значений около 600 м²/г. Столь высокая удельная поверхность от-

крывает возможность их использования в фильтрах и других аппаратах химических технологий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Елецкий А.В. // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167, № 9. С. 945–972.
2. Rubio A. // Condensed Matter News. 1997. Vol. 6, № 1. P. 6–18.
3. Ajayan P.M. // Ibid. 1995. Vol. 4, № 4. P. 9–17.

* * *

Иван Васильевич Золотухин, доктор технических наук, профессор Воронежского государственного технического университета, заслуженный деятель науки Российской Федерации. Область научных интересов – физика неупорядоченных конденсированных сред. Основные исследования связаны с решением физико-химических проблем создания новых аморфных металлических материалов с необычными физическими свойствами. Автор двух монографий и более 240 статей.