

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. М.В. ЛОМОНОСОВА

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

---

*МЕТОДИЧЕСКАЯ РАЗРАБОТКА  
К КУРСУ ЛЕКЦИЙ  
«ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ»*

## **Углеродные материалы**

*Авторы:*

Елисеев А.А.

Чернышева М.В.

**Москва 2006**

## Основные модификации углерода

Углерод известен человечеству с древнейших времен, прежде всего как уголь и алмаз. Как индивидуальный химический элемент углерод был признан Лавуазье в конце XVIII в. и получил свое название (Carboneum) от латинского carbo - уголь. Ни один элемент Периодической системы Менделеева не обладает тем разнообразием свойств, иногда прямо противоположных, которое присуще углероду. Это эталон прозрачности и “абсолютно” черное тело; диа- и парамагнетик; диэлектрик и металл; полупроводник и полуметалл; сверхтвердый и сверхмягкий материал; теплоизолятор и один из лучших проводников тепла. Столь уникальные свойства - причина того, что и чистый углерод, и содержащие его материалы служат объектами фундаментальных исследований и применяются в бесчисленных технических процессах. Все это ярко свидетельствует о его огромной важности для цивилизации. Еще несколько десятилетий назад были известны три основных аллотропных формы углерода: алмаз, графит и карбин. Однако в последнее время были открыты новые модификации углерода, обладающие уникальными свойствами – фуллерены и углеродные нанотрубки (рис. 1).

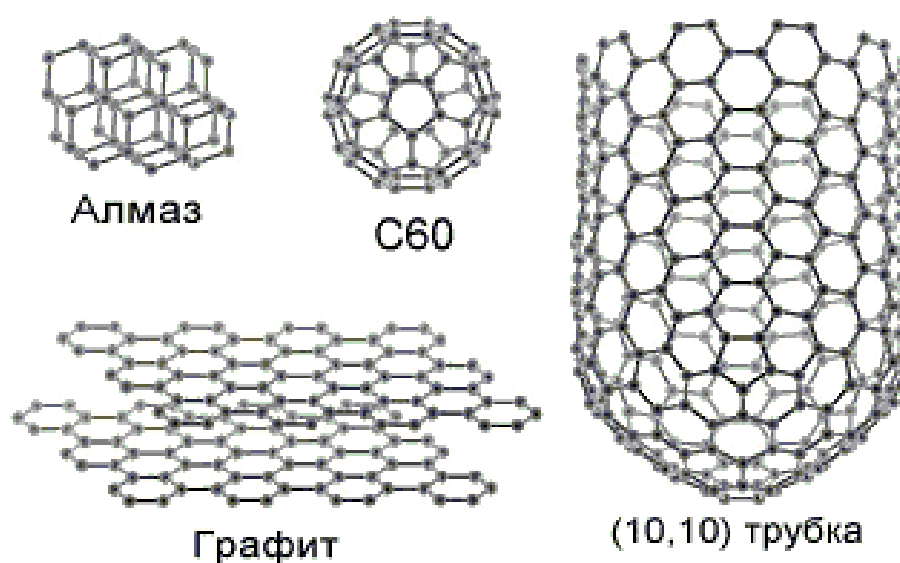


Рис. 1. Основные модификации углерода

Каждый атом углерода в структуре алмаза расположен в центре тетраэдра, вершинами которого служат четыре ближайших атома. Соседние атомы связаны между собой ковалентными связями ( $sp^3$ -гибридизация). Такая структура определяет свойства алмаза как самого твердого вещества, известного на Земле. Графит находит широкое применение в самых разнообразных сферах человеческой деятельности, от изготовления карандашных грифелей до блоков замедления нейтронов в ядерных реакторах. Атомы углерода в кристаллической структуре графита связаны между собой прочными ковалентными связями ( $sp^2$ -гибридизация) и формируют

шестиугольные кольца, образующие, в свою очередь, прочную и стабильную сетку, похожую на пчелиные соты. Сетки располагаются друг над другом слоями. Расстояние между атомами, расположенными в вершинах правильных шестиугольников, равно 0,142 нм, между слоями – 0,335 нм. Слои слабо связаны между собой. Такая структура - прочные слои углерода, слабо связанные между собой, определяет специфические свойства графита: низкую твёрдость и способность легко расслаиваться на мельчайшие чешуйки. В карбине наблюдается линейное расположение атомов, в виде цепочек. Он подразделяется на две модификации: с кумулированными связями  $=C=C=C=$  и полииновыми  $-C\equiv C-C\equiv C-$  связями. Известны и другие формы углерода, такие как аморфный углерод, белый углерод (чаоит) и т.д. Но все эти формы являются композитами, то есть смесью малых фрагментов графита и алмаза. На рис. 2 представлена диаграмма состояния углерода, в которой выделяются алмаз (1), карбин (2), жидкость (3), графит (4), пар (5).

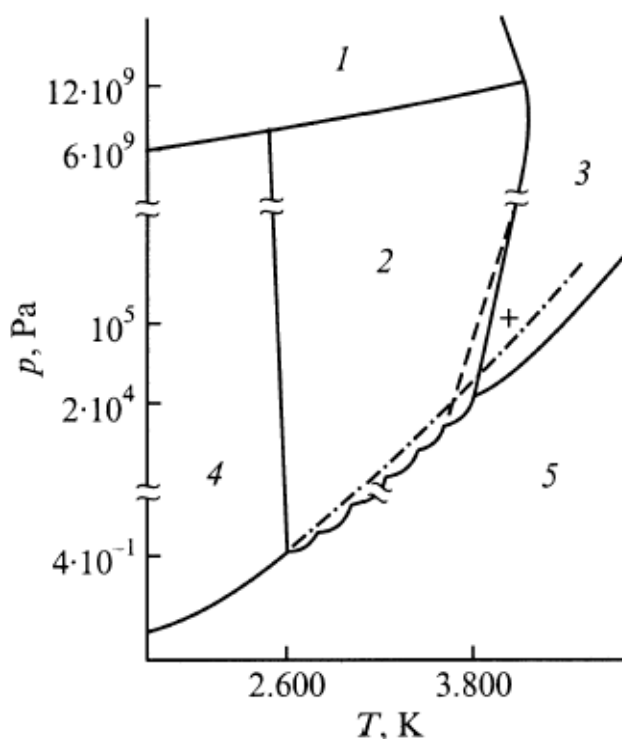


Рис. 2. Диаграмма состояния углерода

Алмаз и графит, известные человечеству с давних времен, нашли широкое практическое применение задолго до расшифровки их структуры, которая была окончательно установлена только после разработки соответствующих физико-химических методов анализа (рентгенографии, электронографии и т.п.). В отношении карбина и фуллеренов картина обратная: их структуры установлены, а области применения могут пока только планироваться на основании возможных технологических свойств.

### **Материалы на основе графита**

Графит, если рассматривать его идеализированную структуру, представляет собой непрерывный ряд слоев, параллельных основной плоскости и состоящих

из гексагонально связанных друг с другом атомов углерода (рис. 1). По взаимному смещению этих слоев в плоскости различают гексагональную и ромбоэдрическую формы. В гексагональной форме слои чередуются по схеме А-В-А-В-..., а в ромбоэдрической по схеме А-В-С-А-В-С-... Содержание ромбоэдрической формы может достигать в природных графитах 30 %, в искусственных она практически не встречается. Расстояние между любыми соседними атомами углерода в плоскости слоя равно 0,142 нм, между соседними слоями 0,335 нм. Каждый атом в слое связан с тремя соседними, и углы между связями составляют 120°. В связях участвуют три валентных электрона из четырех, оставшиеся электроны образуют общее электронное облако, аналогичное имеющемуся у металлов. Такое строение приводит к анизотропии физических свойств графита в направлениях параллельном и перпендикулярном слоям. Графит - вещество темно-серого цвета с металлическим блеском. Это один из самых мягких минералов. Описанная структура характерна для монокристалла графита. Реальные тела состоят из множества областей упорядоченности углеродных атомов, имеющих конечные размеры, отличающиеся на несколько порядков для различных образцов углеродистых тел графитовой или графитоподобной структуры. Структура этих областей может приближаться к идеальной решетке графита или отличаться от нее за счет искажений как внутри слоев, так и за счет неправильностей их чередования. Такие области упорядоченности называются кристаллитами и имеют собственные геометрические характеристики:  $L_a$  - средний диаметр,  $L_c$  - средняя высота кристаллита и  $d_{002}$  - среднее расстояние между слоями в кристаллите. Эти величины определяются с помощью рентгенографического анализа. Кроме того, в реальных графитовых телах имеется некоторое количество неупорядоченных атомов (аморфный углерод), занимающих пространство между кристаллитами или внедренных между слоями. Эти атомы могут находиться в  $sp$ ,  $sp^2$  или  $sp^3$ -гибридном состоянии.

Материал, состоящий главным образом из атомов углерода, может быть получен разными путями. Все они связаны с высокотемпературной обработкой различных углеродсодержащих веществ как в конденсированной, так и в газовой фазах. Из газовой фазы возможно получение сажи, фуллеренов, пироуглерода (пирографита), алмазов. Сажа и фуллерены получают в результате процессов, протекающих в реакционном объеме. Пироуглерод и алмазы образуются при отложении атомов углерода на твердой подложке. В зависимости от происхождения различают три основных вида графита с почти идеальной структурой: природный графит; графит, кристаллизующийся в процессе выплавки чугуна (спелевый, или киш-графит, доменный графит); синтетический графит, образующийся при дегидрогенизации и полимеризации углеродов из конденсированной или газовой фазы.

Среди материалов, построенных из атомов углерода, особое место занимает так называемый активный углерод. Его можно представить как конструкцию, построенную из слоев атомов углерода, образующих структуру, подобную графиту. Отличие от графита обусловлено различной степенью внутри- и межслоевой разупорядоченности атомов. Благодаря такой

конструкции активный углерод имеет так называемое пористое пространство, объем и размер пор которого определяются размером первичных кристаллитов, характером их упаковки и взаимной ориентацией. В связи с этим другим часто встречающимся в литературе названием активного углерода является название "пористый углеродный материал" (ПУМ).

Поры различают по размерам на микропоры (<2 нм), мезопоры (2-50 нм) и макропоры (>50 нм). Благодаря наличию пор ПУМ имеют развитую поверхность и способны адсорбировать жидкости и газы. Способность ПУМ к адсорбции определяется:

- строением поверхности
- природой и концентрацией поверхностных реакционноспособных групп (обычно кислородсодержащие группы, образующиеся в результате окисления поверхности).

В настоящее время ПУМ представляют собой важнейший класс адсорбентов, катализаторов и носителей, промышленное производство которых приближается к миллиону тонн. Традиционной схемой получения ПУМ является высокотемпературный пиролиз (карбонизация) твердого углеродсодержащего сырья (древесина, природные угли, полимерные материалы) с последующей обработкой продукта карбонизации парами воды, двуокисью углерода и другими веществами, окисляющими углерод (стадия активации) (рис. 3).

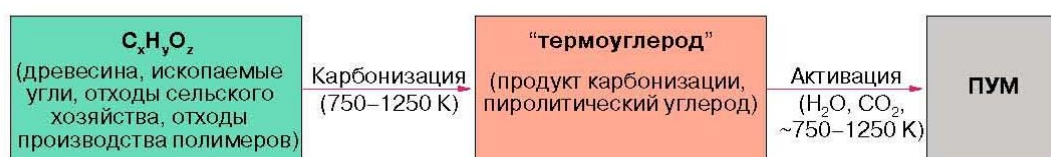


Рис. 3 Основные стадии получения ПУМ традиционным методом

При своей достаточной простоте и дешевизне, этот способ имеет 2 основных недостатка:

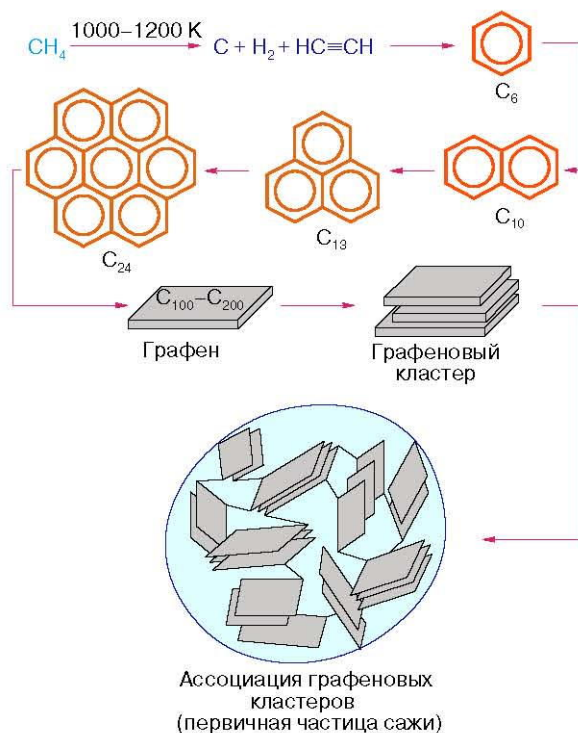
- углеродные кластеры и кристаллиты образуются в результате твердофазных плохо контролируемых превращений исходного углеродсодержащего сырья
- минеральные примеси, содержащиеся в исходном сырье, переходят в состав конечного углеродного материала.

Этих недостатков лишен 2 метод получения ПУМ – способ каталитического разложения газообразных углеводородов (рис. 4).



Рис. 4 Получение ПУМ каталитическим разложением углеводородов

Этот способ принципиально отличается от первого. Так, в традиционном синтезе идет карбонизация твердого образца, сопровождающаяся удалением части углерода, поэтому с течением синтеза пористость возрастает. Во втором же случае идет рост углеродного каркаса, поэтому с течением времени поры уменьшаются или даже полностью зарастают.



*Рис. 5 Последовательность газофазных процессов, ведущая к образованию из метана углеродного материала сажи*

Из-за более высокой молекулярной "однородности" газообразного углеводородного сырья и гораздо меньшего содержания в нем неуглеродсодержащих примесей ПУМ, полученные по второй схеме, отличаются гораздо более низким содержанием минеральных примесей, более высокой однородностью, узким распределением характеристик текстуры. В целом они обладают повышенной механической прочностью и химической стойкостью в агрессивных средах. Благодаря этим положительным свойствам ПУМ, полученные по каталитическому методу рассматриваются как чрезвычайно перспективные сорбенты и носители для современных адсорбционно-каталитических технологий.

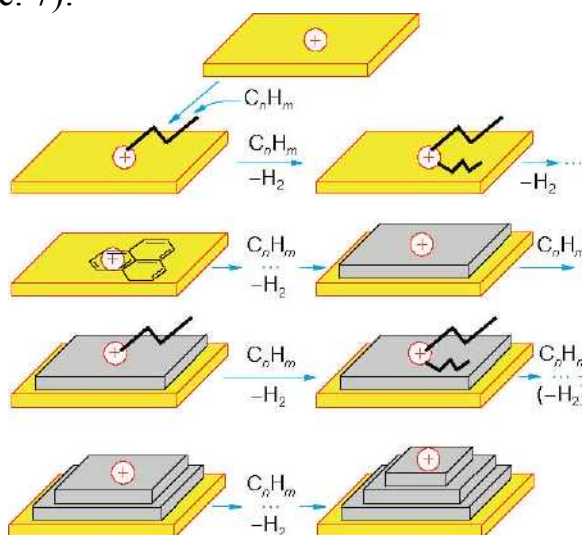
Ключевым моментом в формировании твердой углеродной фазы является образование плоских полиароматических молекул (рис. 5). Эти молекулы рассматриваются как первичные структурные элементы большинства ПУМ. В литературе для их обозначения используются разные названия, чаще всего их называют графенами.

Атомы углерода на периферии графенов ненасыщенны, обладают повышенной химической активностью и для компенсации свободной валентности могут связываться с фрагментами  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  и др. Такие фрагменты

могут приводить к образованию углеродных мостиков между торцами соседних графенов, приводя их к химической "сшивке" под разными углами. В то же время плоская форма графенов способствует их самопроизвольной ориентированной агрегации в плотноупакованные пачки (рис. 5), которые обычно называются графеновыми кластерами. При этом с точки зрения термодинамики наиболее выгодным является плоская упаковка графенов.

Хаотическое "сращивание" графеновых кластеров в ассоциаты, происходящее в газовой фазе, приводит к образованию сфероидальных частиц аморфного углерода (различного типа саж). В таких ассоциатах графеновые кластеры связаны друг с другом многочисленными связями, но при очень высоких температурах ( $\sim 3000$  K) имеют достаточную подвижность, чтобы из разупорядоченной ориентации относительно друг друга (возникшей при их хаотическом "слипании" и "сшивке" в газовой фазе) перейти в более термодинамически выгодную упорядоченную ориентацию, при которой ассоциат графеновых кластеров превращается в микрокристаллит графита.

Не вдаваясь в подробности, скажем лишь, что каталитическое образование графитов происходит по разным механизмам, в зависимости от типа катализатора (рис. 6, рис. 7):



*Рис. 6 Схема механизма образования слоев углерода при пиролизе углеводородов в присутствии твердого катализатора кислотно-основной природы.*

Значком + обозначен электрофильный центр (вакансия электронной пары), который взаимодействует с углеводородами (обозначены зигзагообразными линиями), дегидрируя и превращая их сначала в циклические олигомеры, а затем в графены, при этом электрофильный центр "переходит" на один из атомов углерода графена. Повторение стадий приводит к образованию второго, третьего и т.д. слоя графенов. При этом каждый раз электрофильный центр "перепрыгивает" на атомы углерода последнего слоя графена



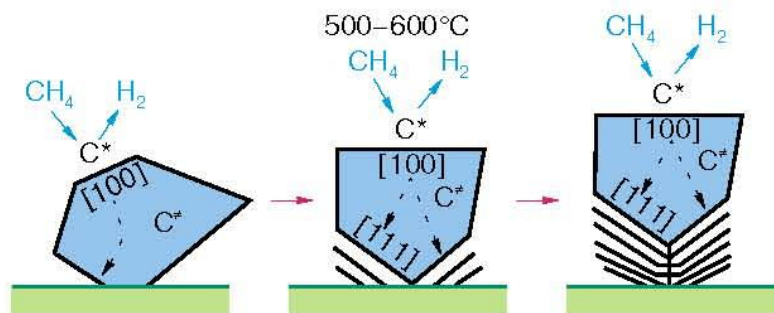


Рис. 7 Схема механизма образования слоев углерода при пиролизе углеводородов в присутствии металлических катализаторов (на примере кристалла Ni).

Значком  $C^*$  обозначен атом углерода, образовавшийся из молекулы метана и находящийся на поверхности кристалла металла на грани  $[100]$  (в плоскости этой грани произвольно взятый атом имеет четыре ближайших соседа). Значком  $C^*$  обозначен атом углерода, находящийся в объеме металла; графены образуются на грани  $[111]$  (в плоскости этой грани произвольно взятый атом  $Ni$  имеет шесть ближайших соседей). Область выделения графенов приблизительно совпадает с размером граней  $[111]$ ; полное покрытие поверхности грани  $[111]$  и продолжающаяся диффузия атомов углерода из объема приводит к отслоению графена и образованию нового. В целом результатом этого процесса является образование пачек ориентированно упакованных графенов.

Государственный стандарт требует называть сажу "углерод технический", однако, как правило, этот термин применяется только в технической литературе и документации. В научной литературе чаще используется термин "сажа". Частица сажи представляет собой набор отдельных кристаллитов, состоящих обычно из 3-5 параллельных слоев гексагонов. Структура кристаллитов сажи отличается от графитовой тем, что параллельные слои в ней смещены друг относительно друга не регулярно, как в графите, а хаотически, придавая кристаллитам не упорядоченную трехмерную структуру. Такая кристаллическая решетка называется двумерно упорядоченной или турбостратной, в которой слои развернуты вокруг вертикальной оси на некоторый угол.

Атомы углерода, находящиеся на краях плоскостей кристаллических решеток, имеют свободные валентности. По этим валентностям к ним присоединяются атомы отдельных плоских решеток углерода (одиночные слои, не входящие в кристаллит) и цепи атомов углерода, не ориентированные в кристаллическую систему. Эти цепи заполняют промежутки между кристаллитами, цементируя их в одно целое. Кроме того, к свободным валентностям атомов углерода присоединяются атомы  $H$ ,  $O$  и  $S$ . Форма частиц сажи обычно близка к шарообразной, причем поверхность их может быть как гладкой, так и шероховатой. Кристаллиты, расположенные в глубине сажевой частицы, ориентированы беспорядочно друг относительно друга, а находящиеся вблизи поверхности формируют сферическую оболочку.



Сажевые частицы объединяются в сажевые структуры, которые представляют собой более или менее разветвленные цепочки. Различают два вида структур сажи: первичные, очень прочные, связанные валентными связями, и вторичные, связанные сорбционными силами. Величина частиц сажи, а также удельная поверхность и степень структурности (разветвленность сажевых цепочек) зависят от условий их образования. Свойства сажи определяются главным образом этими характеристиками. Сажа является полидисперсным веществом: в образце сажи одного и того же вида имеются частицы различной величины. От степени дисперсности зависят многие свойства саж, в частности, удельная поверхность и цвет. Чем выше дисперсность саж, тем она имеет более черный цвет и большую удельную поверхность. Сажа с более высокой структурностью имеет более высокую электропроводность и меньшую кажущуюся плотность, чем сажа, не имеющая сложных структур.

Получение сажи основано на разложении углеводородов под действием высокой температуры. Образование сажи может происходить в пламени горящего сырья при ограниченном доступе воздуха, а также при термическом разложении сырья в отсутствие воздуха. Реакция термического разложения углеводородов может быть выражена уравнением:  $C_nH_m \rightarrow nC + m/2 H_2$ .

Углерод при этом выделяется в виде твердой фазы. Реакция является эндотермической, поэтому в процесс необходимо вносить тепло сжиганием либо части сырья, либо газообразного или жидкого топлива. Основное количество углеводородов разлагается с образованием сажи в реакционном объеме при температуре выше 1000°C. Скорость термического разложения углеводородов зависит от температуры процесса. Чем она выше, тем большее количество сажевых частиц будет сформировано за данный промежуток времени и, соответственно, меньше их диаметр при ограниченном количестве сырья. Следовательно, более дисперсная сажа будет получаться при более высокой температуре. Рост сажевых частиц может быть предотвращен также за счет снижения концентрации разлагаемого углеводорода и времени пребывания частиц в реакционной зоне.

Анизотропия различных графитов характеризуется отношением коэффициентов расширения образца в параллельном и перпендикулярном слоям направлениях. Это отношение меняется для различных графитов от 1 до 30.

При атмосферном давлении и высоких температурах графит сублимирует, не переходя в жидкое состояние, но в области высоких давлений и температур он плавится, что было установлено по скачку электросопротивления примерно при  $T=4000K$  и  $p=10MPa$ . Точка равновесия графит-алмаз-расплав находится в области  $T=4000-4200K$  и  $p=12,5-13,5GPa$ .

Пластическая деформация кристаллитов в ряде случаев сопровождается появлением видимых линий сдвигов и следов скольжения. Деформация осуществляется в определенных направлениях, а именно в плоскостях и направлениях с наименьшим сопротивлением сдвигу, то есть по плоскостям,

образованным гексагонально связанными атомами углерода, в направлении параллельном этим плоскостям.

Особенности кристаллической структуры графита и малая величина сил связи между его слоями обуславливают скольжение слоев относительно друг друга даже при малых значениях напряжений сдвига в направлении скольжения. Это позволяет использовать многие углеграфитовые материалы в качестве антифрикционных, работающих без смазки за счет низких сил сцепления между соприкасающимися поверхностями. С другой стороны, отсутствие прочных межслоевых связей в графите облегчает отделение его частиц от трущихся деталей, что приводит к увеличению их износа.

В направлении им перпендикулярном графит ведет себя как полупроводник, проводимость которого определяется положительными дырками. Естественно поэтому, что электропроводность графита в параллельном слоям направлении примерно на два-три порядка превышает проводимость в направлении ему перпендикулярном.

В поликристаллических углеродных материалах общая проводимость определяется двумя составляющими: электропроводностью кристаллитов, металлической по своему типу, и проводимостью аморфного углерода - полупроводника. Этим обусловлена экстремальная зависимость электропроводности многих углеграфитовых материалов от температуры: электросопротивление полупроводника с ростом температуры падает, а металла растет. Поэтому существует минимум температурной зависимости сопротивления, причем его положение смещается в область более низких температур при совершенствовании кристаллической структуры образца. Таким образом, по положению экстремума можно судить о степени приближения структуры к идеальной графитовой.

В монокристалле графита перенос тепла осуществляется, главным образом, вдоль слоев атомов углерода, что приводит к анизотропии теплопроводности. Фононная проводимость полностью определяет теплопроводность графита в направлении перпендикулярном слоям. В направлении параллельном слоям перенос тепла осуществляется, по-видимому, носителями заряда. Тогда коэффициент теплопроводности в этом направлении  $\lambda_a$  может быть представлен как  $\lambda_a = \lambda_e + \lambda_p$ .

Для анизотропного графита температурная зависимость теплопроводности имеет максимум, положение и уровень которого определяется рядом факторов, в частности, размером образца, величиной и ориентацией в нем кристаллитов и др. Положение максимума теплопроводности естественного графита находится в области  $T=120-200K$ . Существует установленная эмпирическим путем связь между теплопроводностью и электропроводностью графита. При температурах, близких к комнатным, она выражается уравнением:  $\lambda \rho = const$ , где  $\rho$  - электросопротивление.

В настоящее время синтезировано большое число СВГ, которые интенсивно исследуются. СВГ делятся на два широких класса: донорные и акцепторные. Перераспределение электронной плотности между молекулами интеркалята и атомами углерода в СВГ акцепторного типа приводит к

появлению дополнительного количества делокализованных дырок в графитовых слоях. В донорных соединениях внедренные вещества отдают свои валентные электроны, и проводимость осуществляется избыточными электронами в углеродных слоях. Акцепторные соединения образуются при внедрении таких веществ, как галогены, галогениды металлов, кислоты. Донорные соединения образуются при внедрении щелочных или щелочноземельных металлов в графитовую матрицу. Примерами соединений донорного типа являются  $C_4K$ ,  $C_8Li$ ,  $C_8Ca$  и другие. Акцепторные соединения имеют более сложный состав, например  $C_{16}Br_2$ ,  $C_{20}FeCl_3$ ,  $C_{16}ICl$ ,  $C_{24}^{+}HSO_4^{-}$   $2H_2SO_4$  и другие.

Кроме того, известны СВГ, в которых межслоевые пространства попеременно заняты двумя интеркалирующими агентами. Это так называемые гетеросоединения, типичным примером которых является СВГ с  $CuCl_2$  и  $ICl$ . Они еще более расширяют возможности получения новых материалов с уникальным набором физико-химических характеристик.

При интеркаливании всегда происходит значительное (в 2—3 раза) увеличение расстояния между графитовыми слоями и может нарушиться порядок чередования слоев, характерный для монокристаллического графита. Отличительной особенностью СВГ является наличие целого спектра соединений одного и того же интеркалята, различающихся составом и строением. Они называются ступенями. Номер ступени  $N$  равен числу графитовых сеток между ближайшими слоями внедренного вещества (рис. 8).

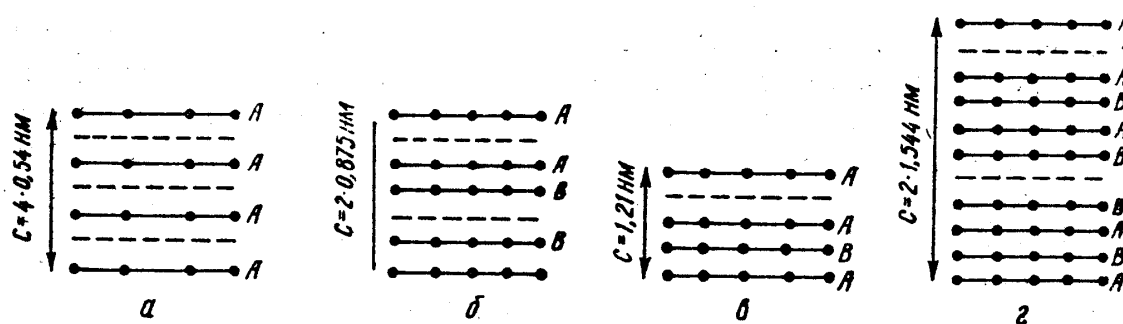
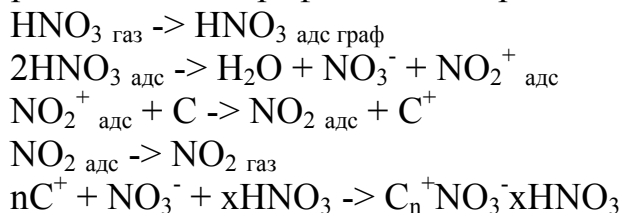


Рис. 8 Диаграмма упаковки СВГ стадий 1-4 (а-г). Точками показаны слои графена, пунктиром – слои интеркалята.

Наиболее полно описан синтез интеркалята азотной кислоты. Процесс внедрения  $HNO_3$  в графит можно представить в следующем виде:



Как можно видеть, протекание реакций внедрения  $HNO_3$  в графит обусловлено образующимися в системе ионами нитрония  $NO_2^+$ , которые выступают в роли окислителя графитовой матрицы, а в межслоевые

пространства макрокатиона графита внедряются нитрат-ионы  $\text{NO}_3^-$  и молекулы  $\text{HNO}_3$ .

Практически эксперимент достаточно прост: к чешуйчатому графиту добавляется азотная кислота, в течение 10-600 минут производится перемешивание и периодическое удаление  $\text{NO}_2$ . При этом в зависимости от концентрации азотной кислоты, от отношения количества графита к количеству кислоты и от времени синтеза образуются соединения различных ступеней. Нужно сказать, что условия синтеза для получения интеркалята нужной ступени подбираются экспериментально.

Интеркаляты графита обнаруживают типично металлические свойства, обладают высокой электропроводностью, а некоторые из них являются сверхпроводниками. При этом монокристаллы обнаруживают анизотропию электропроводности (если в графите отношение проводимостей вдоль и перпендикулярно слоям составляет  $\sim 10^4$ , то в СВГ -  $\sim 10^5 - 10^6$ ).

Своеобразие физических и химических свойств этих веществ позволяет найти им широкое практическое применение (СВГ используются для производства инфракрасных поляризаторов, монохроматоров для низкоэнергетических нейтронов, оптических фильтров, настраиваемых на определенную длину волны, электрохимических устройств в оптических дисплеях, систем теплозащиты).

Помимо прочего, СВГ (в особенности, нитраты и сульфаты) используются для получения пенографита.

Соединения интеркалирования графита неустойчивы на воздухе и постепенно превращаются в так называемые остаточные соединения. Концентрация интеркаланта в таких соединениях очень низка и зависит от температуры десорбции. Если СВГ подвергнуть быстрому нагреванию (термоудару), то испарение, а также разложение интеркаланта приводит к сильному «разбуханию» частиц графита. Этот эффект наблюдается для СВГ с разнообразными интеркалантами — кислотами, хлоридами металлов, галогенами, однако наиболее сильно он выражен для солей графита с анионами минеральных кислот, молекулы которых легко образуют газо- и парообразные продукты. Условия и продукты превращения СИГ таковы (рис. 9):

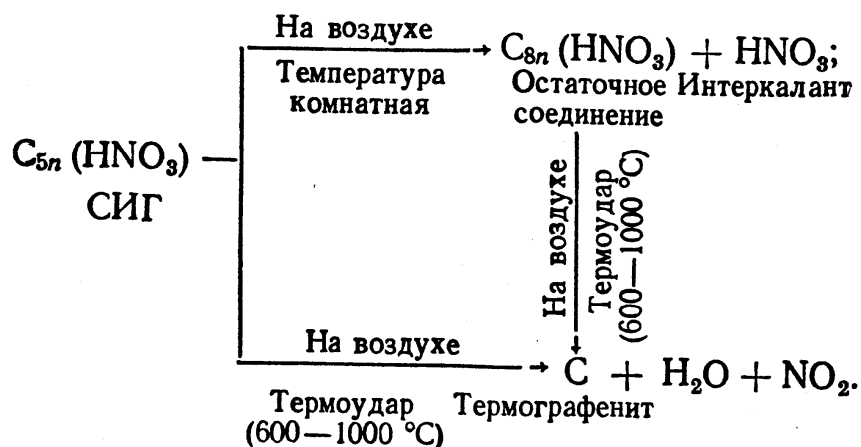


Рис. 9 Условия и продукты превращения СВГ

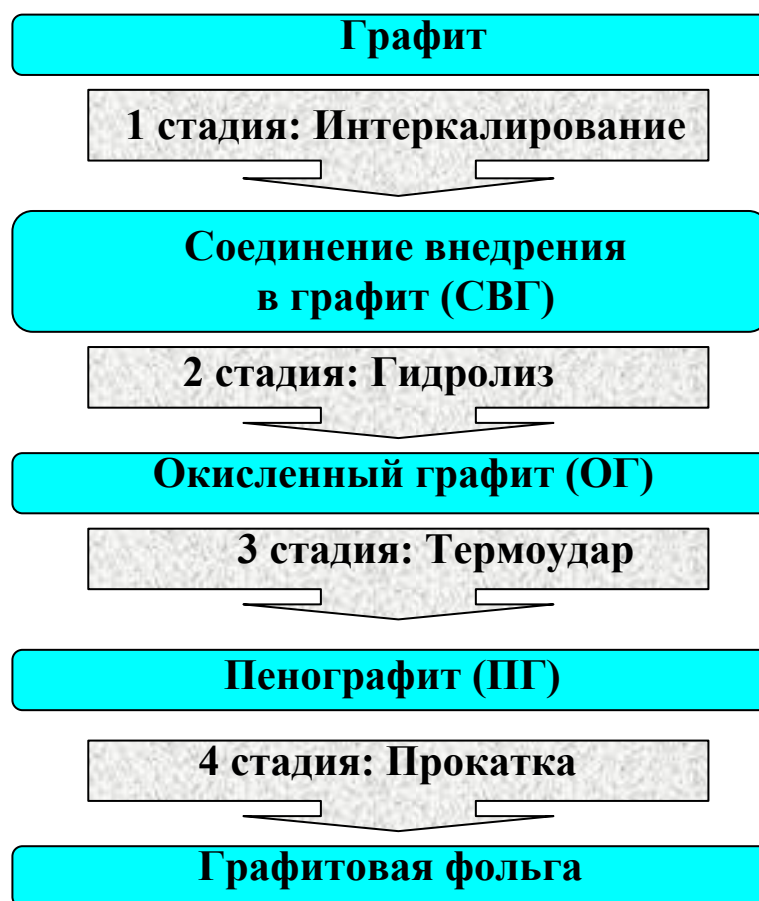
Пенографит (ПГ) является хорошо изученным материалом применяемым в промышленности и технике. Получают его очень быстрым нагреванием (термоудар) соединений внедрения в графит (СВГ) различной природы. В массовом промышленном производстве используются соединения внедрения с серной и азотной кислотами, которые получают химическим или электрохимическим окислением порошка природного графита. После термоудара образуется продукт, состоящий из червеобразных частиц углерода, своеобразный “черный снег”. Одним из важнейших свойств данного продукта, является способность прессоваться без связующего, что позволяет изготавливать на его основе графитовые материалы различной плотности: от низкоплотных препрегов, до высокоплотных фольг. Оба типа материалов имеют ряд действительных и потенциальных применений: уплотнители, сорбенты, экранирующие электромагнитные волны материалы, термоизоляторы и т.д.

Как и другие слоистые вещества, например вермикулит, некоторые халькогениды переходных металлов, графит обладает способностью к вспениванию. Для этого в его межслоевом пространстве должно содержаться какое либо внедренное вещество, поэтому корректнее говорить о способности к вспениванию соединений внедрения в графит. Нагревание СВГ приводит к закипанию вещества в межслоевом пространстве и его испарению. Испарение происходит в ограниченном размерами образца объеме, давление в межслоевом пространстве в какой-то момент превышает критическое и образец “взрывается” как перегретый паровой котел. В силу слоистой структуры расширение образца происходит вдоль оси “с”, поэтому частицы ПГ имеют червеобразную форму.

Процесс вспенивания часто характеризуется коэффициентом термовспенивания, который принимается как отношение плотности исходного графита к плотности пенографита. Коэффициент термовспенивания увеличивается с ростом температуры и при некотором её значении выходит на насыщение (для СВГ с серной кислотой температура насыщения  $\sim 1100^{\circ}\text{C}$ ). Степень вспенивания увеличивается с понижением номера ступени. исходного СВГ.

Существует термодинамическая модель вспенивания, согласно которой существует некая критическая температура ниже которой вспенивание не наблюдается при любой скорости нагрева, выше данной температуры интеркалат в СВГ становится нестабильным по сравнению с чистым интеркалатом. Установлено, что критические температуры термического вспенивания уменьшаются с понижением номера ступени и максимальный эффект термического вспенивания достигается при высоких температурах.

Все СВГ обладают способностью к вспениванию, однако вследствие низкой цены и эффективности производства в промышленности ПГ в основном получают на основе СВГ с серной кислотой, так называемого бисульфата графита. Также используют СВГ с азотной кислотой, коинтеркалированные СВГ с серной и уксусной кислотами. На рисунке 10 представлены основные стадии получения графитовых материалов. На первой стадии происходит окисление графитовой матрицы сильным окислителем, например



*Рис. 10. Блок-схема получения графитовых материалов.*

концентрированной азотной, хромовой кислотой, перманганатом калия, электрическим током.

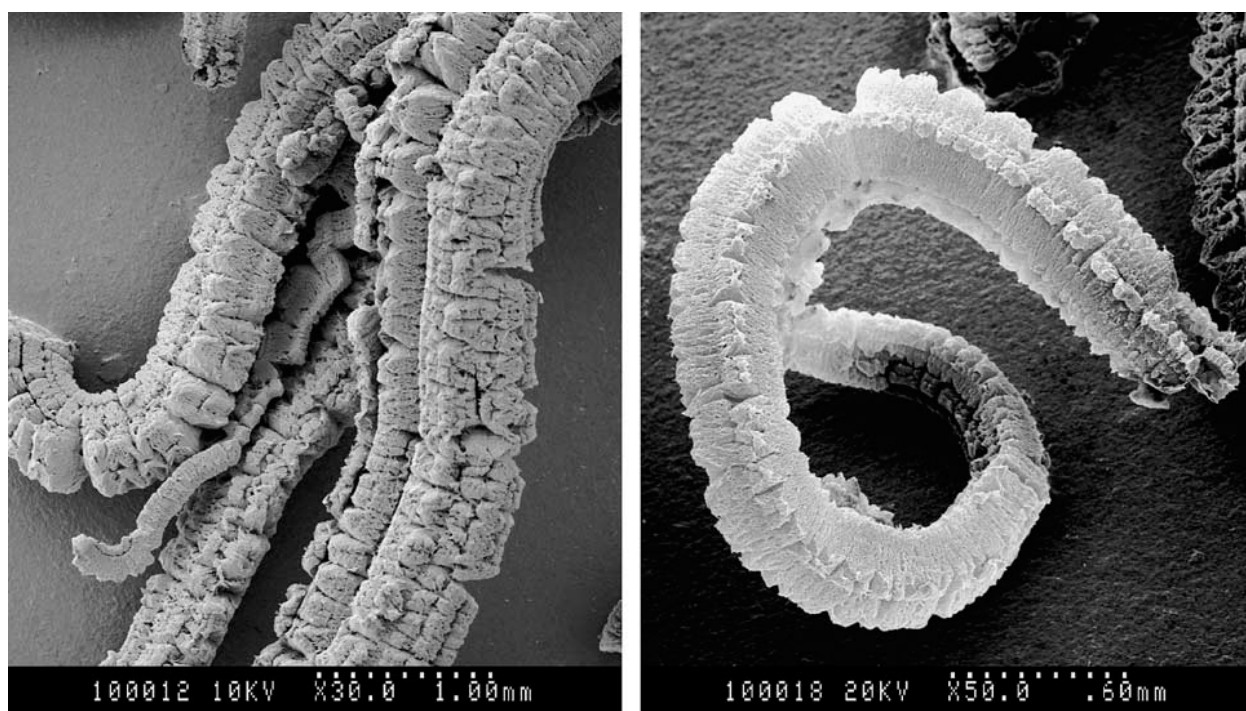
Получающееся СВГ, содержащее по массе до 120% внедренной кислоты, подвергают гидролизу. При гидролизе часть молекул серной кислоты вымывается, часть замещается на молекулы воды. Получают окисленный графит, который обладает пониженным содержанием серной кислоты и не теряет способности к вспениванию. Понижение на данном этапе количества серной кислоты является важным технологическим приёмом, так как при этом понижается количество серы в конечном продукте. Присутствие коррозионноактивной остаточной серы приводит к ухудшению эксплуатационных характеристик изделия. Чистота конечного продукта является одной из ключевых характеристик изделия к улучшению которой стремятся все производители.

Далее проводят вспенивание ОГ резким вбрасыванием в печь или пламя горелки. Существуют и альтернативные методики в которых в качестве нагревателя используется инфракрасное, микроволновое или лазерное излучение. Образуется ПГ из которого в дальнейшем либо формуют изделия нужной формы, либо прокатывается рулон фольги из которого изделия вырезаются.

Пенографит, полученный из акцепторных и донорных СВГ, имеет разную морфологию частиц. Так пенографит на основе акцепторных СВГ в основном

образован объемными червеобразными частицами, а пенографит на основе донорных СВГ имеет небольшие объемные частицы с чередующимися разупорядоченными графитовыми слоями. В данной главе рассмотрится морфология ПГ на основе акцепторных СВГ на примере ПГ, полученного из бисульфата графита.

Окисленный графит, как и исходное СВГ имеет пластинчатую структуру. При этом необходимо, чтобы размеры хлопьев ОГ превышали некоторое критическое значение, иначе интеркалят будет преимущественно сорбироваться по краям и вспенивания при термоударе не произойдет. Если это условие выполнено, то в результате термообработки частицы окисленного графита претерпевают сильное направленное расширение, образуя червеобразные структуры. На рисунке 11 представлен характерный вид частиц пенографита.



*Рис. 11. Фотографии индивидуальных частиц пенографита, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM).*

Видно, что они представляют собой длинные пористые цилиндры. Их длина в 100-300 раз превышает толщину исходной частицы, при этом их поперечные размеры остаются неизменными. Отношение длины “червя” к толщине невспененного образца, степень вспенивания, является одной из характеристик ПГ.

Структуру каждой частицы можно описать на трех различных уровнях организации: индивидуальная частица, блоки графеновых слоев, из которых она состоит, и слоистая структура каждого блока.

Рассмотрение структуры графита на каждом из уровней очень важно, так как пористость препрегов и фольг зависит не только от условий механической обработки, но и от свойств пенографита (структура, степень вспенивания),



структурные фрагменты сохраняют свое строение в прессованных материалах. Конечно же, в умеренно запрессованных материалах преобладает разупорядоченное расположение “червей”, сами материалы проявляют анизотропные свойства, которые не зависят от микроструктуры индивидуальных частиц. Однако с увеличением плотности происходит некоторое структурное упорядочение, приводящее к переходу от анизотропных к изотропным свойствам.

Размеры, количество и распределение блоков слоев зависит главным образом от количества внедренного в исходный графит вещества и его дефектности. На рисунке 11 можно видеть, что поперечные размеры блоков меньше, чем исходной графитовой частицы. Глубокие продольные линии, наблюдаемые вдоль “червя”, свидетельствуют о присутствии дислокаций в исходном графите. Само разбитие на блоки определяется слабыми местами в структуре, то есть присутствующими в графите дефектами: турбостратными, клещевидными, дырочными и т.д.

На низшем уровне организации, сканирующая электронная микроскопия показывает, что структура состоит из разориентированных сеток графита. Такая структурная организация объясняет, например, почему спрессованный пенографитовый материал имеет отрицательный коэффициент Пуассона (блок пенографита становится тоньше при растягивании).

Структуру графитовых материалов можно представить и объяснить на примере простого опыта. В цилиндр помещается заданное количество исходного пенографита, затем поджимается туго входящим поршнем до получения материала определенной толщины. При этом происходит слипание графитовых частиц, прессовка в отсутствие какого-либо связующего. Образуется графитовый материал.

Прессовка графитовых “червей” приводит к ориентации материала, при которой каждый графитовый слой стремится ориентироваться перпендикулярно плоскости приложенного напряжения. Каждый блок графитовых слоев проявляет анизотропные свойства в силу слоистой структуры, поэтому логично ожидать анизотропных свойств и от материала. В материале, как и в исходном графите, различают два направления : в плоскости упаковки слоев – ось “а” и перпендикулярной плоскости – ось “с”.

Рассмотрим процесс, происходящий при сжатии, поэтапно (рис 12).

Исходный материал представляет собой высокопористую пену, в которой различают два типа пор: между частицами и внутри них. Как только материал начинают подпрессовывать, частицы пенографита начинают уменьшаться, при этом возрастает ориентация графитовых слоев, и упаковываться более компактно. Происходит переориентация частиц в пространстве, в отсутствие взаимодействий между ними. При достижении определенной плотности происходит переход от непроводящего к проводящему состоянию. Он говорит об образовании массивной графитовой структуры за счет слипания отдельных частиц. Материал при переходе в проводящее состояние остается изотропным до тех пор, пока плотность не достигнет следующего критического значения. Данное значение плотности, называемое порогом неэластичности,

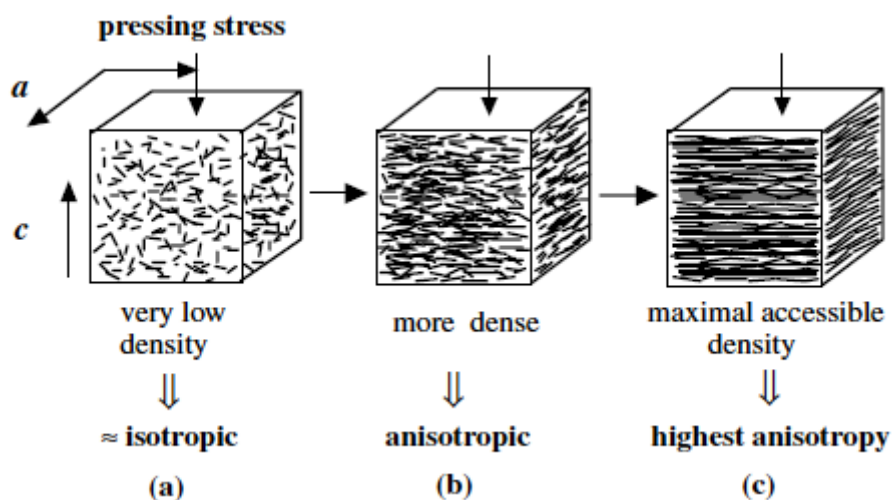


Рисунок 5 Схема, процесса формирования графитового материала.

характеризует переход системы в “жесткое” состояние. Следует заметить, что термин “жесткое” означает не недеформируемое состояние, а состояние с ненулевым модулем Юнга. До достижения порога неэластичности спрессовывание материала происходит главным образом за счет уменьшения пор между частицами. При дальнейшем сжатии уменьшение объема идет уже за счет уменьшения пористости внутри частиц, анизотропия физических свойств возрастает, получают трансверсально-изотропный материал.

Так как пенографит является высокоразориентированным материалом, состоящим из хаотически расположенных частиц, поведение его физических свойств может быть описано с помощью нескольких теорий разработанных для пористых материалов, таких как спеченная керамика, аэрогели и др. Однако данные теории применимы только до тех пор, пока материал остаётся изотропным. Плотность отвечающая порогу перехода в анизотропное состояние достаточно мала. В остальном диапазоне более высоких плотностей пользуются законами полученными эмпирическим путем. Все эти законы могут быть выражены общим отношением

$$C \sim \Pi^\alpha, \quad (1)$$

где  $C$  — изучаемое свойство,  $\Pi$  — плотность материала,  $\alpha$  — показатель экспоненты. Хотя данные отношения хорошо описывают поведение физических свойств, зачастую они не имеют под собой теоретического обоснования. Ниже приведены некоторые из таких зависимостей.

На рисунке 13 представлены данные по измерению коэффициента теплопроводности, полученные различными авторами. Найдены следующие показатели экспоненты: 1,50; 1,45; 1,50 (вдоль оси  $a$ ) и 1,58 (вдоль оси  $c$ ). Зависимость коэффициента теплопроводности от плотности выражается отношением

$$\lambda \propto d^{-1,5} \quad (2)$$

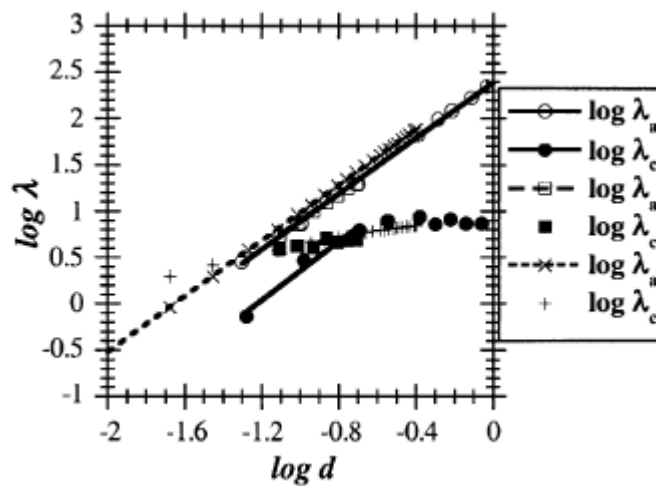


Рис. 13. Зависимость логарифма коэффициента теплопроводности от логарифма плотности ( $\lambda$  – Вт/(м\*К),  $d$  – г/см<sup>3</sup>).

Видно, что соотношение 2 выполняется во всем диапазоне плотностей только для коэффициента теплопроводности, измеренного вдоль оси а. Коэффициент теплопроводности, измеренный вдоль оси с практически не изменяется в области малых плотностей. Отношение  $\lambda_a/\lambda_c$  равно 1 при малых плотностях, при повышении плотности отношение  $\lambda_a/\lambda_c$  начинает увеличиваться, что характеризует проявление анизотропных свойств.

Зависимость коэффициента электропроводности от плотности выражается отношением вида:

$$\sigma \propto d^{1,5} \quad (3)$$

Показатель экспоненты в данном случае также равен 1,5. Как и в предыдущем случае на графике зависимости (рис. 14) можно видеть, что соотношение 3 выполняется во всем диапазоне плотностей только для коэффициента электропроводности, измеренного вдоль оси а.

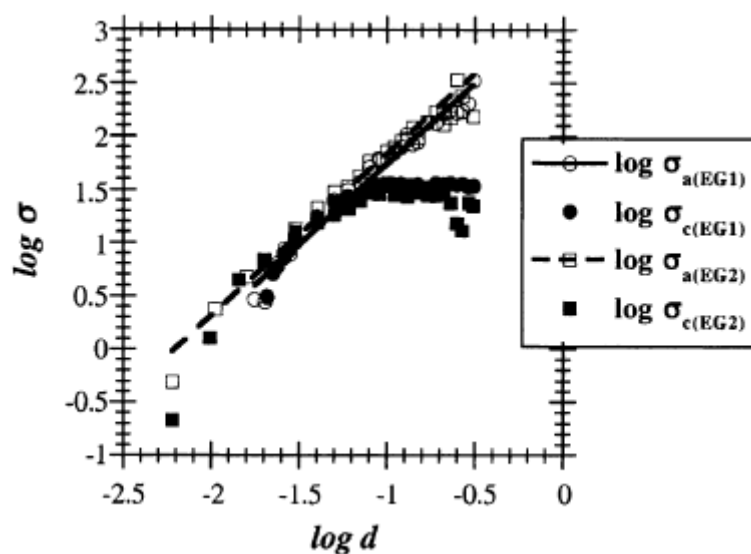


Рис. 14.. Зависимость логарифма коэффициента электропроводности от логарифма плотности ( $\sigma$  – См/см,  $d$  – г/см<sup>3</sup>).

Коэффициент электропроводности, измеренный вдоль оси с при достижении определенной плотности материала выходит на стационарное значение.

В заключение, стоит заметить, что соотношение 2 также было обнаружено для кремниевых аэрогелей, по-видимому, в силу их высокопористой структуры.

Зависимость механических свойств от пористости для пористых хрупких твердых тел, в частности углеродных материалов можно описать несколькими моделями поведения. В частности в широком диапазоне плотностей можно пользоваться уравнением вида

$$E \propto d^{-\nu} \quad (4)$$

При этом показатель экспоненты связывают с типом воздействия сил на графитовые сетки (рис. 15) при деформации.

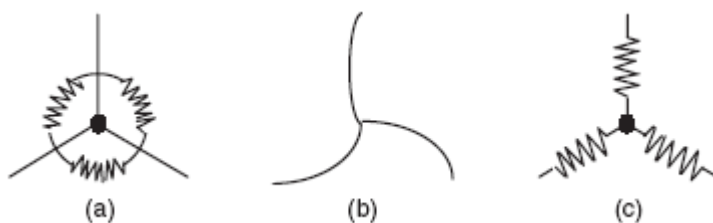


Рис. 15. Модели сил деформирующих графитовые сетки. а) изгиб связей, б) деформация перпендикулярно приложенными силами, с) растягивание связей.

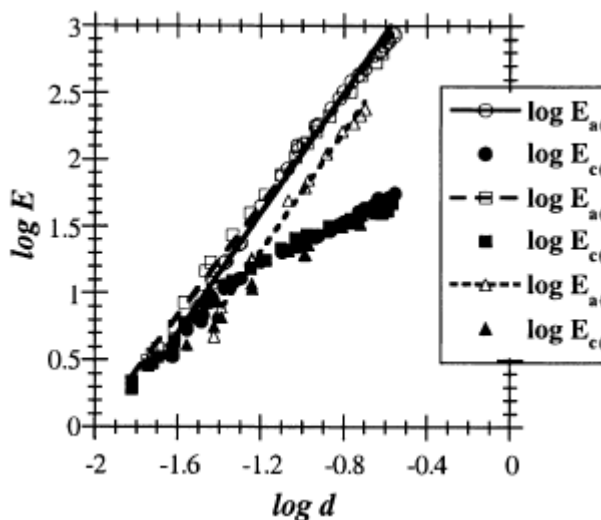


Рис. 16. Зависимость логарифма модуля Юнга от логарифма плотности ( $E$  – МПа,  $d$  – г/см<sup>3</sup>).

В случае деформации графитового материала на основе пенографита  $\nu = 2$  (рис. 16) во всем диапазоне плотностей для модуля упругих деформаций, измеренного вдоль оси а и для модуля упругих деформаций, измеренного вдоль оси с. В контексте рассмотренной модели это говорит о том, что при воздействии сил в низкоплотном образце силы в основном приложены перпендикулярно графитовым сеткам, как бы сжимают пенографитовые

“гармошки”. В более плотном образце при приложении нагрузок вдоль оси а сил в основном стремятся изогнуть графитовые шестиугольники. Поведение плотных образцов при их деформации вдоль оси с данной моделью не описывается. Исследование механических свойств еще раз показывает структурное упорядочение материала под действием давления.

Любую пористую среду можно представить как упаковку зерен сферической формы с одинаковым диаметром. Хотя эта модель очень грубо представляет реальную структуру пенографита, с её помощью можно вполне адекватно описывать низкоплотные материалы. Используя её можно, в частности, получить зависимость максимального диаметра пор от плотности.

$$\delta \propto d^{-\frac{4}{3}} \quad (5)$$

$\delta_c$  – величина, получаемая из экспериментов по определению пористости с помощью ртутного порозиметра.

На рисунке 17 представлены результаты реальных экспериментов, получены следующие значения экспоненты: -1,35; -1,40; -1,52; -1,20; -1,33. Все значения находятся вблизи рассчитанного теоретически -1,33.

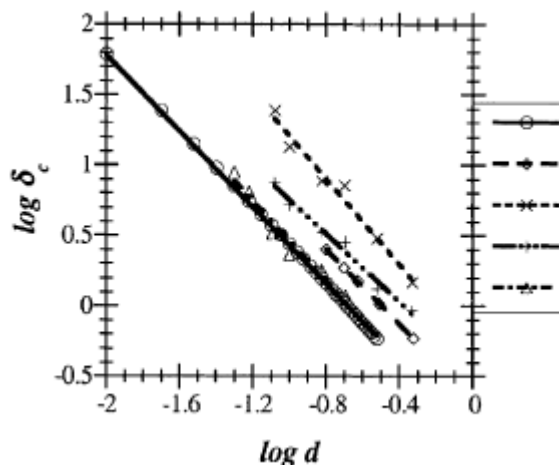


Рис. 17. Зависимость логарифма  $\delta_c$  от логарифма плотности.

Площадь поверхности  $S_p$  определяется не только внешней, видимой поверхностью, но и внутренней.  $S_p$ , как и другие величины, описывающие графитовый материал, является функцией плотности (рис. 18). Также можно провести корреляции между  $S_p$  и углом взаимной разориентации графитовых частиц. Пользуясь приближением  $d \rightarrow 0$  можно вывести еще одну энергетическую зависимость

$$S_p \propto d^{-0,12} \quad (6)$$

которая удовлетворительно описывает поведение материал при плотностях  $0,01 < d < 0,1 \text{ г/см}^3$ . При более высоких плотностях показатель экспоненты становится функцией плотности.

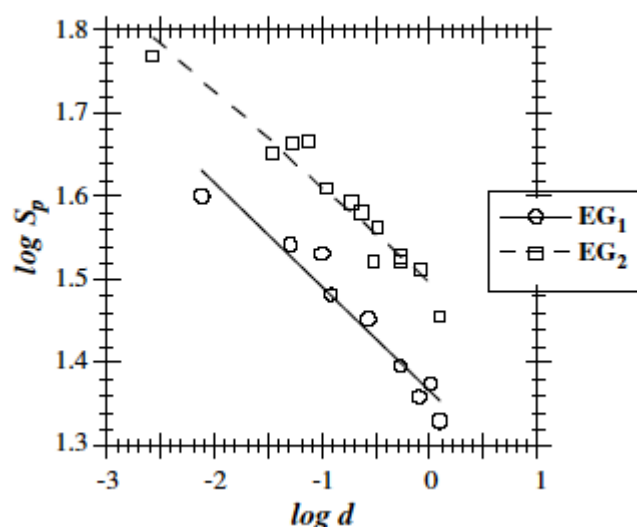


Рис. 18. Зависимость логарифма  $S_p$  от логарифма плотности ( $S_p - \text{м}^2/\text{г}$ ,  $d - \text{г}/\text{см}^3$ ).

Данные по зависимости открытой пористости представлены на рисунке 19.

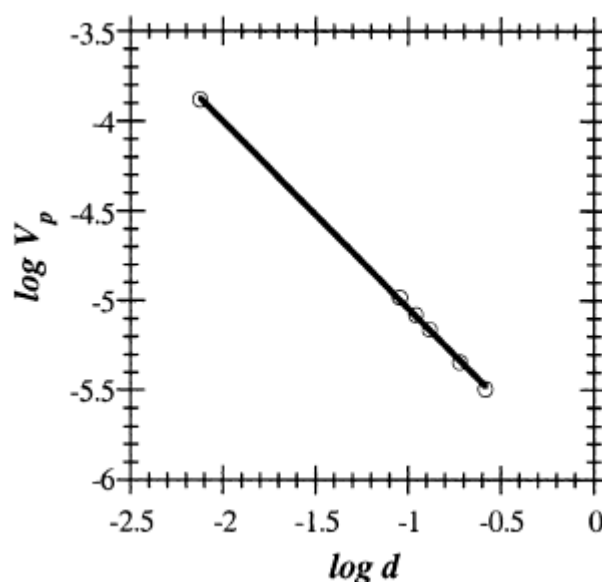


Рис. 19. Зависимость логарифма  $V_p$  от логарифма плотности ( $V_p - \text{см}^3/\text{г}$ ,  $d - \text{г}/\text{см}^3$ ).

Таким образом, все свойства материалов на основе пенографита являются функциями от его плотности. Механическая обработка является не менее важным этапом в производстве пенографита, чем вспенивание. Используя сжатый до состояния фольги или, наоборот, не подвергавшийся механическому воздействию пенографит, можно получить материалы с различными свойствами.

Пенографит и материалы на его основе находят практическое применение в различных областях науки и техники. Впервые ряд СВГ использовался при производстве стали. На расплав металла, находящегося в литейной форме, вбрасывается горсть способного к вспениванию ОГ или СВГ. Металл обладает

достаточной температурой, поэтому происходит вспенивание и расплав быстро покрывается низкоплотным инертным теплоизолирующим слоем.

На свойстве ОГ и СВГ образовывать термоизолирующую “шубу” при нагревании основано еще одно применение, в качестве пассивных огнезащитных средств. При нагреве или при коротком замыкании полумиллиметровый слой краски, состоящий из нового материала, вспучивается, образуется “шуба”, которая и защищает кабель от дальнейшего горения. Во-первых, не горит сама пена, во-вторых, она закрывает очаг возгорания от дальнейшего доступа кислорода, в-третьих, пена обладает термоизолирующими свойствами. Похожее происходит и с покрашенными красками на основе графитовых соединений металлоконструкциями. При 500 градусах металлические фермы теряют свои несущие свойства и прогибаются, и, к примеру, крыша, которую они держат, может обрушиться. Чтобы этого не произошло, обычно поверхность металла покрывают пятисантиметровым слоем асбеста. Краски на основе ОГ нужно нанести слоем всего в миллиметр толщиной. И даже за несколько часов металл не прогревается до пятисот градусов.

Собственно пенографит, обладает большой поверхностью и пористостью, вследствие этого используется как достаточно эффективный сорбент. На его основе изготавливают фильтры для очистки вод от нефтяных загрязнений, фильтры для очистки газов. Существуют образцы паст и других твердых смазок на основе пенографита.

Большая область исследований и применений касается батарей, в том числе и аккумуляторных. Например, смешивание оксида магния с небольшим количеством порошка пенографита приводит к повышению проводимости оксидного блока. Это приводит к более высокой плотности энергии и мощности батарей.

Однако самым обширным является применение пенографита для производства уплотнительных материалов на основе графитовых фольг. Главное их достоинство - упругость. Поскольку углерод - высокотемпературный материал (его температура плавления превышает 3500°C), то пористая структура не релаксирует: при используемых энергетиками температурах и давлении с материалом ничего не происходит. И не только при высоких температурах, но и при низких, гелиевых. Лишь излучение от радиоактивных отходов, контейнеры для хранения которых одно время хотели делать из пористого графита, изменяет структуру материала, да и то небыстро.

Из гибкого, упругого графита можно либо вырезать прокладки разной формы, либо сплести нити в жгуты и делать так называемые набивки. Уплотнительные материалы используются в автомобильной, нефтедобывающей и энергетической промышленности.



## Пироуглерод

Пироуглерод - пленки углерода, образующиеся на нагретых поверхностях в результате термодеструкции углеродсодержащих веществ. Процесс образования пироуглерода можно рассматривать как кристаллизацию из газовой фазы на твердой поверхности (подложке). При  $t \sim 1700^\circ\text{C}$  получается двумерно упорядоченный пироуглерод, при  $t > 1800^\circ\text{C}$  образуется упорядоченный трехмерно пирографит. Размер кристаллита определяется числом зародышей, а оно тем больше, чем выше температура, соответственно, при более высокой температуре кристаллиты мельче.

В процессе разложения газообразного углеводорода образуются термодинамически устойчивые при этих температурах водород и углерод, как и в реакции сажеобразования. Экспериментально установлено, что газообразный водород значительно тормозит накопление пироуглерода, поэтому при достаточно большой длине изделия свойства поверхности пироуглерода на ней могут меняться за счет повышения концентрации  $\text{H}_2$  в реакционной массе. Образование пироуглерода на твердой поверхности происходит одновременно с сажеобразованием, протекающим в объеме газовой фазы. Эти реакции протекают параллельно и являются конкурирующими. Существует некоторая пороговая концентрация углеводорода ( $\sim 3\text{-}15$  об.%), выше которой выход пироуглерода снижается, и возрастает выход сажи. Значение этой концентрации снижается с уменьшением поверхности отложения пироуглерода, увеличением времени пребывания реагента и реакционного объема. При нагревании пироуглерода до  $2500^\circ\text{C}$  и выше он переходит в пирографит.

При обсуждении синтеза углерода из газовой фазы речь шла о формировании упорядоченных структур из полностью неструктурированной системы. Однако при высоких температурах газофазного синтеза процесс формирования кристаллитов проследить практически невозможно. Лучше изучено это явление на примере жидкофазного синтеза углеродистых тел в связи с тем, что он идет при более низких температурах за более длительное время. Хотя практически используют тяжелые остатки нефтеперегонки или угле- и нефтепереработки, содержащие высокоуглеродистые соединения, в принципе не исключено, что возможно образование графитоподобных структур на основе углеводородного сырья легких фракций нефти. В легких фракциях нефти содержатся преимущественно парафиновые, нафтеновые и моноциклические ароматические углеводороды, в которых атомы С находятся в состоянии  $sp^2$  и  $sp^3$ -гибридизации. Для перевода этих атомов в состояние преимущественно  $sp^2$ -гибридизации, характерной для графита, необходимо проводить дегидроциклизацию углеводородов легких фракций. Этот процесс осуществляют в области термодинамической стабильности ароматических углеводородов.

В высокотемпературной области термодинамически более устойчивы высококонденсированные арены, состоящие из нескольких ароматических колец и имеющие общую делокализованную электронную систему. Такие

конденсированные ароматические углеводороды можно рассматривать, как зародыши графитоподобных плоскостей.

Коксы с развитой текстурой, образованной крупными кристаллитами, и низкой долей аморфной фазы, при температуре 1800-2000°C приобретают структуру совершенного графита и называются графитирующимися. Коксы, образованные мелкими кристаллитами с прочными поперечными связями между ними, и с высокой долей аморфной фазы не приобретают трехмерной упорядоченности даже при 3000°C. Такие материалы принято считать неграфитирующимися.

Взаимосвязь степени графитации и размеров кристаллита ярко выражена, но не линейна. До степени графитации 0,5-0,6 размер кристаллита практически не меняется, а затем быстро нарастает. Это значит, что с ростом степени графитации сначала происходит устранение дефектов внутри кристаллитов без изменения их линейных размеров. После образования графитоподобной структуры пакетов они начинают объединяться в более обширные формирования, на порядки превышающие свои размеры по сравнению с первоначальными.

Такая картина характерна для хорошо графитирующихся материалов, графитация которых происходит как непрерывное совершенствование и расширение участков графитоподобной структуры за счет практически полного исчерпания аморфной фазы. Эта разновидность графитации названа гомогенной.

В трудно графитирующихся телах вследствие малых размеров кристаллитов, жестко фиксированных поперечными связями аморфной фазы, не удастся изменить взаимную ориентацию областей упорядоченности с их последующим слиянием. Совершенствование кристаллической решетки происходит только в границах участков турбостратного углерода почти без увеличения их линейных размеров. Соответственно, значительные количества аморфной фазы сохраняются в веществе наряду с графитированными кристаллитами даже при температурах порядка 3000°C. Этот вид графитации носит название гетерогенной.

Таким образом, в интервале температур 2000-3000°C внутри кристаллитов образуется графитоподобная упорядоченность слоев как в графитирующихся, так и в неграфитирующихся материалах, а доля аморфной фазы снижается до минимума для каждого материала. Как и в случае карбонизации, различие в их структурах носит количественный характер, и граница между ними размыта. Графитированный материал - искусственный графит - по своим физическим свойствам и структуре почти не отличается от природных образцов.

## **Стеклоуглерод**

Стеклоуглерод - углеродный материал, отличающийся высокой прочностью, и практически газонепроницаемый. Кроме того, он химически инертен, особенно в восстановительной атмосфере. Стеклоуглерод хрупок,

обладает почти бездефектной внешней поверхностью, чем напоминает неорганическое стекло. Стеклоуглерод - продукт термической переработки сетчатых полимеров, в первую очередь, фенолформальдегидной смолы, а также целлюлозы. Это вещества, структура которых не содержит графитоподобных элементов, но включает большое количество связей С-О и изолированных циклов. Первой стадией получения изделия из стеклоуглерода является формование, а затем отверждение материала при  $t \leq 200^\circ\text{C}$ , не связанное с его деструкцией. В ходе дальнейших превращений форма изделия практически не меняется. При термодеструкции, например, отвержденной фенолформальдегидной смолы происходят реакции дегидратации с замыканием циклов и значительным снижением содержания кислорода в материале при  $300-400^\circ\text{C}$  (рис. 20):

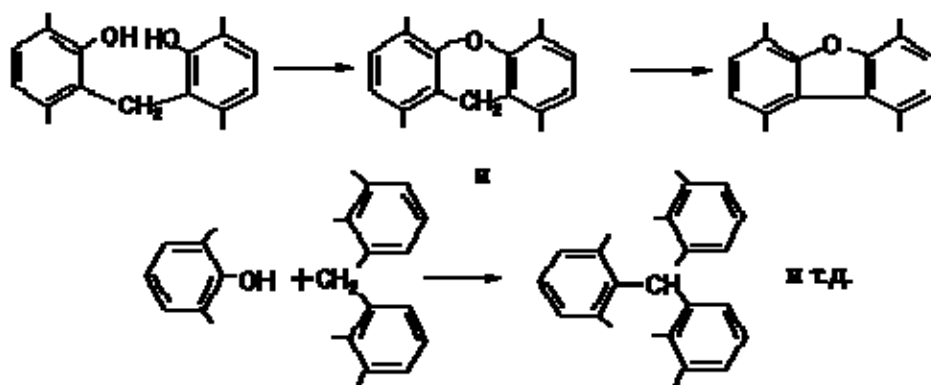


Рис. 20. Реакции дегидратации, происходящие при термодеструкции смолы.

В газообразных продуктах деструкции обнаружены легкие углеводороды, оксид углерода и пары воды. Выше  $600^\circ\text{C}$  происходит, по-видимому, раскрытие фурановых циклов и последующая ароматизация. Рост гексагональных слоев происходит непрерывно с  $700$  до  $3000^\circ\text{C}$ , сопровождаясь реакциями дегидрирования. Рентгенография стеклоуглерода показывает, что размеры образующихся турбостратных кристаллитов крайне малы, и очень велика доля аморфного углерода, атомы которого находятся в  $sp$ ,  $sp^2$  и  $sp^3$  состояниях. Структура стеклоуглерода представляет собой клубок беспорядочно переплетенных углеродных лент, состоящих из микрокристаллитов, сшитых углеродными связями различной кратности. Эта структура, унаследованная от исходного полимера, не поддается графитации даже при  $3000^\circ\text{C}$  с длительной выдержкой.

### Углеродные волокна

Углеродные волокна первоначально получали по принципам, аналогичным применяемым при синтезе стеклоуглерода. Наиболее распространенным способом и сейчас является пиролиз и последующая высокотемпературная обработка полимерных волокон. В последнее время разработаны методы получения углеродных волокон из более дешевого пекового сырья. В обоих случаях волокнистую форму изделия придают на

стадии предварительной обработки, а при пиролизе эта форма уже не изменяется.

Волокна из полимерных материалов получают путем выдавливания через отверстия фильеры с вытяжкой, при этом отдельные структурные элементы полимера, первоначально имеющие, как правило, спиральную или глобулярную форму, приобретают форму фибрилл - нитевидных образований, длина которых на порядок и более превышает их диаметр.

Следующей стадией является стабилизация волокна, обычно окислительная, сводящаяся к приданию ему неплавкости при последующей обработке. Понятно, что при этом формирование структуры твердого углеродистого тела происходит в твердой фазе, и возможности ее приближения к идеальной графитовой ограничиваются, как и в случае стеклоуглерода. Наиболее часто используемое полимерное сырье для получения углеродных волокон - полиакрилонитрил (ПАН) и гидратцеллюлоза (ГЦ). Основное отличие между ними - наличие кислородных атомов в основной цепи полимера ГЦ. Это осложняет создание непрерывной ароматизированной структуры карбонизованного материала и, соответственно, последующую графитацию. Упрощенная схема карбонизации макромолекулы ПАН может быть представлена следующим образом (рис. 21):

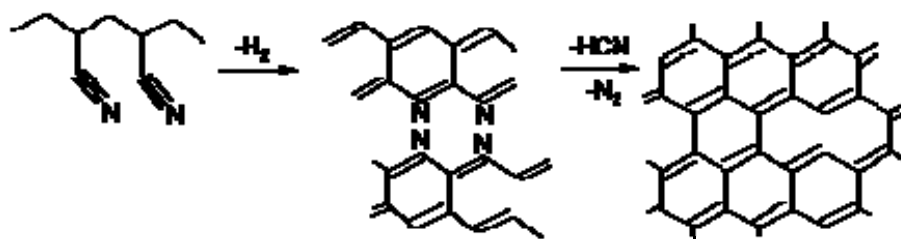
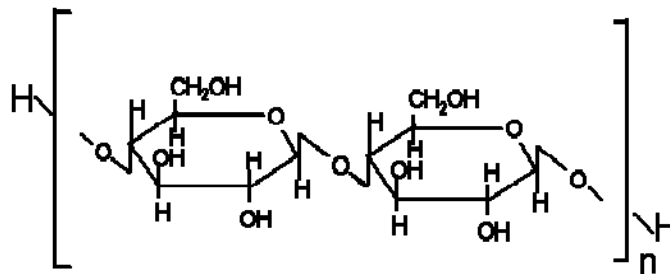


Рис. 21. Схема карбонизации макромолекулы ПАН.

В данном случае формирование упорядоченной графитоподобной сетки происходит достаточно легко. Более сложные процессы карбонизации ГЦ-волокна не позволяют создать однозначную схему последовательных реакций удаления неуглеродных атомов целлюлозы. В общем, из исходной макромолекулы



образуется высокоуглеродистый остаток, сохраняющий форму волокна, и набор газообразных и жидких продуктов деструкции сложного состава. Карбонизация ПАН- и ГЦ-волокон происходит в интервале температур 400-900°C, графитация - 1800-2500°C. Как и следовало ожидать, лучшая графитируемость наблюдается у волокон, полученных на основе ПАН.

Пековые волокна бывают двух типов - изотропные и анизотропные. Сырье для анизотропных волокон требует предварительной обработки. Изотропные волокна при карбонизации и графитации, как и другие изотропные углеграфитовые материалы плохо графитируются. Фибриллы анизотропных волокон представляют собой вытянутые в длину, хорошо взаимно ориентированные турбостратные слои атомов углерода, образующие вытянутые области. Подобные структуры создаются при вытягивании волокна из расплава пека.

Анизотропные пековые волокна хорошо графитируются, фибриллы графитированного материала построены из кристаллитов, имеющих структуру графитовой решетки, которые соединены короткими цепочками неупорядоченного углерода. Последние придают волокну упругость и эластичность наряду с высокой прочностью.

Из изложенного выше следует, что твердофазный синтез углерода из природных или искусственных полимеров может приводить к структурам, способным или неспособным к графитации. Графитируемость материала при этом целиком обусловлена строением исходного полимера и степенью упорядоченности его структуры. Как и в случае пековых коксов, после затвердевания исходного вещества термообработка материала не приводит к образованию обширных областей упорядоченности и развитой текстуры.

### **Углеродная керамика**

Используют также и другую технологию углеродных материалов. Она включает смешение измельченной твердой фазы (наполнителя) с находящимся в вязкопластичном состоянии связующим, придание получающейся смеси нужной формы и последующую термообработку. В качестве наполнителей применяют достаточно большой набор твердых углеродистых веществ: каменноугольные, нефтяные и сланцевые коксы, термообработанный антрацит, сажу и т.д. Выбор связующего намного более ограничен, это, как правило, нефтяные и каменноугольные пеки. В композиции наполнитель-связующее применяется твердая фаза, уже прошедшая стадию карбонизации. В связи с этим процесс получения углеродного материала на ее основе есть процесс карбонизации связующего в присутствии порошка наполнителя.

Опыт показывает, что для получения прочного материала необходимо наличие лиофильных (смачиваемых) и лиофобных (несмачиваемых) участков поверхности частиц наполнителя. Леофильные участки обеспечивают контакт поверхности со связующим, лиофобные - взаимный контакт твердых частиц. Соотношение смачиваемых и несмачиваемых поверхностей должно быть близко к 0,3-0,5, но может изменяться для конкретного материала. Как леофильность, так и лиофобность поверхности могут быть изменены при ее обработке растворителями, газообразными реагентами или в результате термообработки.

Прочность спекания характеризуется критерием спекаемости  $\Delta K$  (величина

всегда положительная), который отражает свойства пека и поверхности наполнителя:

$$\Delta K = \frac{K_H - K_0}{K_0} \cdot 100\%, \quad (7)$$

где  $K_H$  - коксовый остаток пека в присутствии наполнителя, г;  $K_0$  - коксовый остаток пека без наполнителя, г.

Существует связь между прочностью углеграфитового материала (пределом прочности материала на сжатие  $\sigma_{сж}$ ) и критерием спекаемости. Для данного наполнителя эта связь линейна, а тангенс угла наклона прямой зависит от природы наполнителя. В процессе подготовки наполнителя он подвергается прокалке при температурах 1100-1300°C, поэтому при обжиге его композиции со связующим структура вещества наполнителя до этих температур практически не меняется, тогда как вещество связующего проходит все стадии, связанные с процессом карбонизации. При повышении температуры карбонизованный продукт спекания связующего с наполнителем претерпевает изменения, аналогичные происходящим при графитации других углеродистых веществ. Возможности совершенствования структуры спекшегося материала обусловлены свойствами и связующего, и наполнителя.

Практически прочность получающихся искусственных графитов ограничена прочностью графитированного кокса из связующего. Она, как правило, определяется долей пор в материале кокса. Плотность его оказывается ниже, чем у природного графита, в основном, за счет образования пор при выделении летучих веществ и усадке материала. Отчасти влияние эффекта порообразования может быть устранено за счет пропитки карбонизованного материала, например, низковязким пеком с последующим обжигом. Такой процесс повторяется до достижения постоянной массы изделия. Более эффективно уплотнение пироуглеродом, осаждающимся из газовой фазы. Это позволяет повысить плотность и прочность материала, но не дает возможности улучшить собственно кристаллическую структуру искусственного графита до почти идеальной гексагональной упаковки естественного.

Эту задачу удалось решить, используя явление ползучести графита под действием механической нагрузки при высоких температурах (метод термомеханической обработки - ТМО). Добавки металлов-катализаторов (карбидообразователей) позволили ускорить процесс совершенствования структуры графита под давлением. Этот способ графитации был назван термомеханохимической обработкой (ТМХО). Продукт графитации под давлением получил название рекристаллизованного графита. Уплотнение материала за счет ползучести происходит благодаря пластической деформации отдельных элементов углеродного тела без нарушения его сплошности.

Механизм ползучести включает разрыв периферийных связей С-С, которыми соединены между собой отдельные кристаллиты, и скольжение последних относительно друг друга с последующим восстановлением связей при новом положении кристаллитов, образующих укрупненные области упорядоченности.

В присутствии карбидообразующих элементов (Ti, Zr, Si, B, Mo, Ni) почти

идеальная кристаллическая решетка искусственного графита образуется в некоторых случаях из одного порошка углеродистого материала в отсутствие связующего и за меньшее время, чем без катализатора. Каталитическая графитация протекает как жидкофазный процесс, в котором имеет место перекристаллизация аморфного углерода в графит через расплав в металле.

Кроме того, происходит опережающая диффузия атомов металла в межкристаллитное пространство. Это, по-видимому, облегчает взаимную переориентацию кристаллитов и диффузию неупорядоченных атомов углерода в плоскость кристаллической решетки. Принято считать, что перекристаллизация через расплав играет основную роль при формировании кристаллической структуры наиболее трудно графитирующихся веществ (например, стеклоуглерода), а опережающая диффузия облегчает графитацию тел с высокоупорядоченным расположением углеродных слоев и развитой текстурой. За счет действия повышенного давления и каталитического эффекта металла удается практически полностью ликвидировать в рекристаллизованном графите пористость и значительные дефекты решетки, доведя тем самым его плотность и прочность на сжатие почти до теоретических значений.

### ***Материалы на основе алмаза***

Алмаз со времен возникновения цивилизации привлекал особое внимание людей. Его оптические свойства интересовали Исаака Ньютона. В XIX в. было обнаружено, что алмаз представляет собой одну из форм существования элементарного углерода. В 1952г. Кастерс обнаружил среди кристаллов алмаза южноафриканских месторождений полупроводниковые алмазы. Алмаз представляет собой один из наиболее простых гомеополярных кристаллов; его ближайшими родственниками являются монокристаллы германия, кремния и "серого олова". Атомы углерода в алмазе чрезвычайно прочно связаны друг с другом, и равновесная растворимость большинства примесей в нем, за исключением азота и бора, ничтожно мала. Алмаз - самый твердый материал из всех ныне известных, и в наименьшей степени, чем какой-либо другой материал, поддается сжатию. Алмаз обладает также большой теплопроводностью при комнатной температуре, и если в нем нет дефектов и посторонних включений, это один из самых прозрачных для видимого света материал.

Известно, что природные кристаллы алмаза отличаются индивидуальностью. Неизбежное наличие в них примесей, в первую очередь азота, присутствующего не только в атомарном состоянии, но и в виде разнообразных комплексов и включений, вызывает необходимость тщательной сортировки природных кристаллов до их дальнейшей механической обработки.

Алмаз — одно из простейших по своей структуре кристаллических веществ — с давних пор привлекал и привлекает к себе внимание людей с крайне различающимися интересами. В течение нескольких последних десятилетий алмаз стал не только объектом фундаментальных исследований, но и ценнейшим техническим материалом. Развитие методов химической кристаллизации алмазных пленок из газовой плазмы низкого давления,



содержащей ионы углерода, позволяет считать, что уже в ближайшее время, помимо ставших традиционными применений алмаза для механической обработки твердых материалов, алмаз станет важным материалом в твердотельной электронике.

Первоначально предпринимались попытки получения алмаза из графита с использованием высоких давлений, исходя из принципа Ле-Шателье (плотность алмаза  $3,51 \text{ г/см}^3$ , графита  $2,25 \text{ г/см}^3$ , поэтому реакция графит-алмаз идет с уменьшением мольного объема). Однако эти попытки оказались неудачными, и опыты возобновились только после создания фазовой диаграммы углерода, согласно которой равновесие графит-алмаз осуществляется в области давлений, превышающих 1000 МПа. При этом увеличение температуры процесса требует и возрастания давления синтеза. Казалось бы, при умеренных температурах синтез алмаза возможен при более низких давлениях. Однако температуру процесса приходится повышать для увеличения скорости перестройки связей между атомами. Синтез алмазов с приемлемой скоростью оказался возможным при  $T > 1400\text{--}1500 \text{ К}$  и  $p > 1,5\text{--}6,0 \text{ ГПа}$ . Существуют фазовые равновесия с алмазом и для других углеродистых веществ, однако вследствие большей термодинамической устойчивости графита, они также дают графитовую фазу при структурных переходах.

Превращение графита в алмаз происходит путем полиморфного перехода "твердое-твердое" с изменением типа связи  $sp^2 - sp^3$ . Под действием высокого давления графит сжимается по оси, перпендикулярной слоям. Наблюдается их сдвигка и уменьшение расстояния между слоями. После этого плоские слои атомов углерода гофрируются, превращаясь в структуру алмаза с образованием связей между слоями. Размеры получающихся кристаллов, как правило, существенно меньше, чем природных, и прямой связи между ними и условиями процесса пока не установлено. Можно предположить, что, как и в случае формирования графитовой фазы, эти размеры определяются числом зародышей кристалла, продолжительностью процесса и выбором температуры и давления. Например, при синтезе алмаза взрывом в условиях кратковременного резкого скачка температуры и давления образуется сажеобразная алмазная пыль с частицами микроскопических размеров.

Получение алмаза принципиально возможно не только из природного или искусственного графита, но и из углеродсодержащих веществ, таких как углеводороды, (антрацен, нафталин), углеводы и др. Однако следует иметь в виду, что выбор сырья для получения алмазов играет определяющую роль в повышении их качества. Чем ближе структура исходного углеродистого тела к кристаллической решетке идеального графита, тем выше прочность и больше средний размер кристаллов синтезируемого алмаза. Процесс такого получения алмаза до сих пор относительно слабо изучен, что не позволяет предсказывать в каждом конкретном случае количество и качество целевых продуктов. Давление и температура синтеза могут быть заметно снижены путем применения катализаторов процесса. Как правило, это металлы переменной валентности - карбидообразователи и их сплавы (Mn, Cr, Ta, Ni, Mg-Cu, Mg-Sn, Al-Cu). Каталитическое действие металла пытаются объяснить по аналогии с

катализом графитации карбонизованных углеродистых веществ. Например, предполагается более высокая растворимость графита в расплаве металла, чем алмаза. Тогда даже ненасыщенный по графиту раствор будет пересыщен по алмазу, и последний выделится в твердую фазу. Иногда к объяснению алмазообразования привлекают представления о промежуточном образовании карбидов, в которых атомы углерода оказываются в  $sp^3$ -гибридном состоянии, облегчающем формирование алмазной решетки. Эти гипотезы объясняют многие наблюдаемые при синтезе алмаза явления, но существуют и факты катализа, им противоречащие.

Наиболее крупные и совершенные монокристаллы синтетического алмаза были выращены методом повторной кристаллизации, когда в качестве исходного материала в камере высокого давления используют не графит, а мелкий алмазный порошок. Некоторые из кристаллов, выращенные в присутствии бора, по своим электрическим свойствам были идентичны южно-африканским алмазам типа IIb. Однако распределение бора в таком синтетическом алмазе неоднородно.

В 1956 г. достаточно неожиданно было показано, что рост пленок алмаза возможен в довольно просто осуществляемых условиях без одновременного применения очень высоких давлений и высокой температуры. В течении последних лет специалисты разработали немало технологических приемов осаждения алмазных пленок толщина которых лежит от сотен ангстрем до нескольких миллиметров. Возможно, что в самое ближайшее время алмазные пленки на различных подложках станут материалом, необходимым для многих областей приложения. Напомним, что поликристаллические пленки кремния стали оптимальным материалом для солнечных батарей и ряда других применений. Границы между микрокристаллами могут не представлять собой барьеры для процессов переноса неравновесных носителей заряда и их рекомбинации.

Тонкие алмазные пленки привлекают к себе все большее внимание благодаря таким уникальным свойствам, как чрезвычайно высокая твердость, высокая теплопроводность, прозрачность в широком оптическом диапазоне, большое удельное сопротивление. Кроме того, алмазные пленки со специально введенными примесями могут использоваться в качестве полупроводниковых материалов. В большинстве случаев специфические свойства пленок обуславливаются различными типами дефектов, многие из которых могут быть обнаружены с помощью ЭПР.

Пленки алмаза могут быть получены в условиях, когда скорость роста алмаза много больше скорости роста графита. Это возможно в присутствии травителя, который не действует на алмаз, но газифицирует зародыши графита. Показано, что таким травителем может быть атомарный водород.

Одним из методов получения алмазных пленок является рост эпитаксиальных полупроводниковых слоев алмаза на алмазной изолирующей подложке при разложении углеводородов в плазме. Кроме того, в плазму во время осаждения алмазной пленки можно ввести различные соединения для изменения характеристик пленки (например, при введении соединений,

содержащих бор, можно вырастить слои р-типа). В настоящее время удается наращивать пленки алмаза на различные подложки в установках, где для создания газовой плазмы используют накалинные металлические нити и явление ионизации на их поверхности, СВЧ-разряд или даже факел пламени. Площадь пленки ограничена лишь размерами установки.

Существует три разновидности методики осаждения алмазных пленок: химическая транспортная реакция, электрическая и термическая активации газовой фазы. Общим для всех трех методов является сходный состав газовой фазы, включающей как ростовые, так и травящие компоненты: углеводородные частицы (молекулы, ионы, радикалы) и водород (атомарный и молекулярный). Такими методами можно выращивать как эпитаксиальные пленки, так и поликристаллические пленки, например, на подложках, как Mo, Ni и Si. Температура подложек в разных случаях составляет от 600 до 1200 °С, а давление в газовой фазе не превышает 1 атм. Максимум скорости роста пленки с возрастанием давления смещается в область более высоких температур. Атомарный водород не только газифицирует неалмазные формы углерода, но и благоприятствует образованию на растущей поверхности адсорбционных комплексов с тетраэдрической координацией атомов.

Можно получить легированные бором пленки р-типа, а также легированные фосфором пленки n-типа. Бор при содержании менее 1 ат. % входит преимущественно в узлы решетки алмаза, а при больших концентрациях — и в тетраэдрические междоузлия. Минимальное удельное сопротивление таких пленок на несколько порядков меньше, чем сопротивление аналогичных нелегированных пленок.

В настоящее время также ведутся работы по созданию керамики на основе алмаза. Основные черты технологии ее получения включают нагрев до 2000 °С при гидростатическом сжатии в 7-8 ГПа. Алмазная керамика представляет собой трехкомпонентную систему алмаз - проводящая фаза - поры, заполненные воздухом. Пористость составляет 2 - 8 %. Локальное воздействие лазерного излучения приводит к возникновению проводящих дорожек заданной геометрии и электрического сопротивления, устойчивых относительно дальнейших температурных режимов в широких пределах. Природа таких дорожек окончательно не установлена. Вероятнее всего, в них присутствуют как аморфный углерод, так и нанокристаллы (кластеры) со структурами алмаза и графита.

Полезными также являются алмазные материалы с различными примесями, определяющими, например, их полупроводниковые свойства. В настоящее время одной из наиболее используемых примесей является бор. Общеизвестным является представление о том, что замещающие углерод атомы бора представляют собою устойчивые акцепторные центры. Введение примеси бора в процессе роста алмаза и такие методы, как ионная имплантация, позволяют осуществлять легирование бором до пределов, когда доминирует прыжковая проводимость. Таким образом, проблему создания алмаза р-типа с использованием бора в качестве акцептора можно признать решенной. Для

получения полупроводниковых алмазов р-типа можно в качестве легирующей добавки использовать мышьяк.

Для создания алмазного полупроводника n-типа используют в качестве легирующей компоненты  $P_2O_5$ , например, при получении на кремниевых подложках ориентации (100) поликристаллических алмазных пленок. Причем, считается, что на границах зерен не возникает высоких потенциальных барьеров.

Одним из методов легирования алмазов является ионная имплантация. Использование ионной имплантации применительно к алмазу представлялось естественным уже сравнительно давно. В первых опубликованных работах сообщалось о возникновении проводящих слоев на поверхности облученных кристаллов; однако интерпретация результатов не была однозначной из-за возможностей фазовых переходов углерода в другие его модификации. Впоследствии были выяснены условия, при которых происходит практически полное восстановление структуры алмазной решетки, сильно нарушенной при имплантации ионов примесей. В настоящее время существует возможность создавать области необходимой геометрии с дырочной проводимостью, используя внедрение ионов бора по заданным программам. Особое внимание привлекает имплантация ионов с большими (в несколько мегаэлектронвольт) энергиями. Основные характеристики алмазных материалов приведены в табл. 1.

*Таблица 1.*

*Основные характеристики алмазных материалов.*

Общая характеристика	Геометрия кристаллов, пленок, керамики	Наличие примесных центров. Дефекты
Природный алмаз	Кристаллы размером ~ 5 мм не очень дороги. Обработка трудная	Чаще всего азот. Кристаллы типа IIb (полупроводниковые). Очень редки. Включение примеси распределено неоднородно
Синтетические монокристаллы алмаза	Размеры и 6 мм воспроизводимы. Есть сообщение об очень крупных кристаллах. Стоимость очень высока	В легированных при выращивании кристаллах примеси распределены неравномерно. Совершенство иногда велико
Эпитаксиальные пленки алмаза	Пока выращены только на алмазной ориентированной подложке, что ограничивает площадь	Описаны пленки, легированные бором

Поликристаллические пленки алмаза	Выращены на различных подложках (Si, металлы). Площадь 90 x 50 см <sup>2</sup>	Описаны пленки n-типа, легированные фосфором
Алмазная керамика	Размеры ограничены объемом камеры пресса	Пористость 1-8%. Иногда включения проводящей фазы
Алмазоподобные углеродные пленки	Любые площади	

*Таблица 2.*

*Возможные области применения алмазных материалов.*

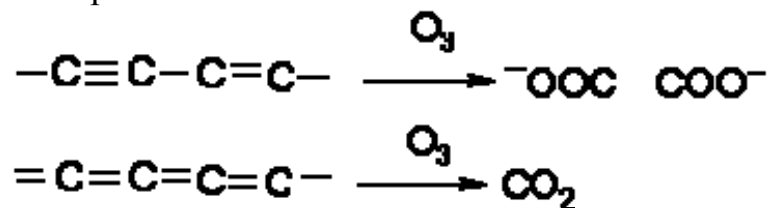
Техническое применение	Тип алмазного материала
Износостойкие покрытия	Алмазные или алмазоподобные пленки
Теплоотводы	Монокристаллы, поликристаллы, пленки
Диоды, транзисторы	Синтетический алмаз, эпитаксиальные пленки
Детекторы частиц и квантов, дозиметры	Природный и синтетический алмазы, пленки будут применяться
Лавинно-пролетные диоды	Необходимы кристаллы высокого совершенства
Ультрафиолетовые излучатели	Монокристаллы и пленки
Инфракрасные детекторы	Все виды алмазов
Термисторы	Применяются монокристаллы малых размеров

Помимо чисто научного интереса необычные свойства алмаза делают его весьма полезным для технических целей. Этот драгоценный камень широко используется как абразив в промышленности, как режущий инструмент в хирургии и как теплоотвод в электронных приборах, перспективно его использование в микроэлектронике. Были получены автоэмиссионные катоды (холодные эмиттеры) на нанокристаллических углеродных и наноалмазных пленках. Стоимость природных кристаллов алмаза размером 2-4 мм невелика, что делает их доступными для использования в таких приборах, как дозиметры или фотоэлементы для анализа ультрафиолетового излучения Солнца. Методом ионной имплантации были созданы матрицы униполярных транзисторов и диодов на пластинах природного алмаза. Некоторые другие варианты применения алмазных материалов, в частности в электронике, приведены в табл. 2.

### **Карбин**

Кристаллическая форма карбина состоит из параллельно ориентированных цепочек углеродных атомов с sp-гибридизацией валентных

электронов в виде прямолинейных макромолекул полиинового (  $-C\equiv C-C\equiv C-\dots$  ) или кумуленового (  $=C=C=C=...$  ) типов. Эти модификации различаются по составу продуктов озонирования:



Облучение пучком электронов секундной длительности тонких аморфных пленок углерода, выращенных распылением графита ионным пучком, приводит к кристаллизации карбина. Обращают внимание эксперименты, в которых удалось получить монокристаллические пленки карбина распылением ионным пучком графита в условиях ионного облучения наращиваемой пленки.

Карбин конденсируется в виде белого углеродного осадка на поверхности при облучении пирографита лазерным пучком света, обладает полупроводниковыми свойствами и наличием ширины запрещенной зоны  $\sim 1$  эВ, а при сильном нагревании переходит в графит. Под действием света электропроводность карбина сильно увеличивается. На этом свойстве основано первое практическое применение карбина - в фотоэлементах. Карбин не утрачивает фотопроводимости при температуре до  $500^\circ\text{C}$ .

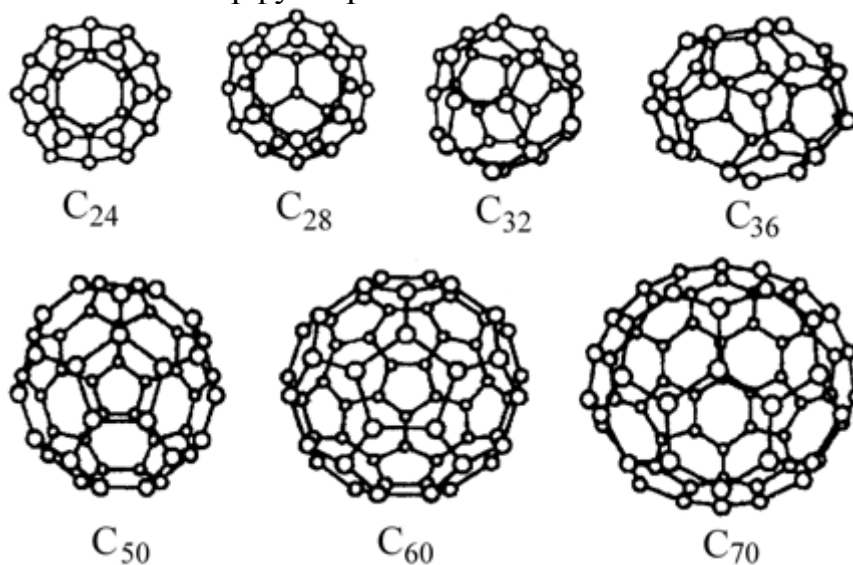
В настоящее время исследуется ударно-волновая кристаллизация аморфного карбина (аморфного линейно-цепочечного углерода) и рентгено-аморфного двумерно-упорядоченного линейно-цепочечного углерода; лазерный синтез кристаллического карбина из пиролитического графита и рентгено-аморфного двумерно-упорядоченного линейно-цепочечного углерода; ударно-волновой синтез кристаллического карбина из пиролитического графита. Обсуждаются различные механизмы полиморфного превращения графит-карбин, проблема существования области термодинамической стабильности карбина на фазовой диаграмме углерода, гипотетическое участие карбина (в качестве промежуточного продукта) в стимулированном ударной волной полиморфном превращении высокоориентированного графита в алмаз.

Углеродные волокна, сверхпрочный конструкционный материал последних лет также может состоять из поликристаллического карбина. Углеродные волокна получают термической обработкой полимерных волокон в среде благородных газов. Это сверхпрочные нити, обладающие проводниковыми свойствами. Из них в настоящее время изготавливают пуленепробиваемые жилеты, конструкционные элементы самолетов, ракет, сами ракетные двигатели, костюмы, обогреваемые электричеством и многое другое.

### Фуллерены

В настоящее время понятие "фуллерены" применяется к широкому классу многоатомных молекул углерода  $C_n$ , где  $n$  - 60 и более, и твердым телам на их

основе (рис. 21). Термин «фуллерен» берет свое начало от имени американского архитектора Бакминстера Фуллера, который применял такие структуры при конструировании куполов зданий. По этой причине молекулу  $C_{60}$  часто называют бакминстерфуллереном.



*Рис. 21. Многообразие молекул фуллеренов.*

История современных исследований фуллеренов началась с работы (1985 г.), в которой молекула  $C_{60}$  была зарегистрирована как кластер с магическим числом атомов в нем. Второй этап исследования фуллеренов связан с созданием в 1990 г. относительно простой эффективной технологии производства фуллеренов в макроскопических количествах. Эта технология позволяет перерабатывать графит в  $C_{60}$  с производительностью порядка 1 г/ч, что обеспечивает практически все потребности исследований. Производительность синтеза  $C_{70}$  оказывается примерно на порядок ниже, однако и этого достаточно для исследования не только тонких пленок, но и поликристаллов, изготовленных из молекул данного сорта.

Наиболее эффективный способ получения фуллеренов основан на термическом разложении графита. Используется как электролитический нагрев графитового электрода, так и лазерное облучение поверхности графита. На рис. 22 показана схема установки для получения фуллеренов. Распыление графита осуществляется при пропускании через электроды переменного тока в атмосфере гелия. Осажденную графитовую сажу выдерживают в течение нескольких часов в кипящем толуоле, при этом получается темно-бурая жидкость. При выпаривании получается мелкодисперсный порошок, вес его составляет не более 10% от веса исходной графитовой сажи, в нем содержится до 10% фуллеренов  $C_{60}$  (90%) и  $C_{70}$  (10%). Описанный дуговой метод получения фуллеренов получил название «фуллереновая дуга».



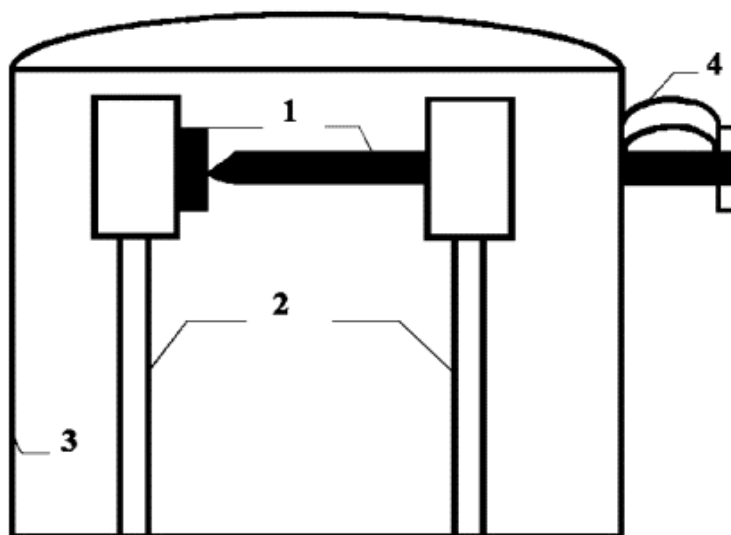


Рис. 22. Схема установки для получения фуллеренов: 1 – графитовые электроды; 2 – охлаждаемая медная шина; 3 – медный кожух; 4 – пружины.

Наиболее удобный и широко распространенный метод экстракции фуллеренов из продуктов термического разложения графита, а также последующей сепарации и очистки фуллеренов, основан на использовании растворителей и сорбентов. На первой стадии фуллерен-содержащая сажа обрабатывается с помощью неполярного растворителя, в качестве которого используются бензол, толуол и другие вещества. При этом фуллерены, обладающие значительной растворимостью в указанных растворителях, отделяются от нерастворимой фракции, содержание которой в фуллерен-содержащей фазе составляет обычно 70-80 %. Типичное значение растворимости фуллеренов в растворах, используемых для их синтеза, составляет несколько десятых долей мольного процента. Выпаривание полученного таким образом раствора фуллеренов приводит к образованию черного поликристаллического порошка, представляющего собой смесь фуллеренов различного сорта. Типичный масс спектр подобного продукта показывает, что экстракт фуллеренов на 80 - 90 % состоит из  $C_{60}$  и на 10 -15% из  $C_{70}$ . Кроме того, имеется небольшое количество (на уровне долей процента) высших фуллеренов, выделение которых из экстракта представляет довольно сложную техническую задачу. Экстракт фуллеренов, растворенный в одном из растворителей, пропускается через сорбент, в качестве которого может быть использован алюминий, активированный уголь либо оксиды ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ) с высокими сорбционными характеристиками. Фуллерены собираются этим металлом, а затем экстрагируются из него с помощью чистого растворителя. Эффективность экстракции определяется сочетанием сорбент-фуллерен-растворитель и обычно при использовании определенного сорбента и растворителя заметно зависит от типа фуллерена. Поэтому растворитель, пропущенный через сорбент с сорбированным в нем фуллереном, экстрагирует из сорбента поочередно фуллерены различного сорта, которые тем самым могут быть легко отделены друг от друга. Дальнейшее развитие описанной технологии получения сепарации и очистки фуллеренов, основанной на

электродуговом синтезе фуллерено-содержащей сажи и её последующем разделении с помощью сорбентов и растворителей, привело к созданию установок, позволяющих синтезировать  $C_{60}$  в количестве одного грамма в час.

Металл-фуллереновые плёнки обычно получают методом термического распыления в вакууме. Поскольку фуллерены начинают сублимировать при температурах ниже 700 К, а температура испарения металлов значительно выше, то для получения плёнок используют два испарителя.

Концентрация фуллеренов в плёнках определяется скоростями поступления компонентов (атомов и молекул), которые регулируются температурой испарителей и их расположения относительно подложки. Температуры испарителей выбираются по экспериментальным зависимостям скорости испарения от температуры.

Для получения толстых металлических плёнок с небольшим (менее 1 %) содержанием фуллеренов может использоваться метод электрохимического осаждения, при котором порошок фуллерита или раствор фуллеренов смешивается с электролитом. Для повышения однородности электролита используется ультразвуковой вибратор. Технологическими параметрами являются состав электролита, плотность и режим тока, мощность, длительность импульсов и частота сопутствующего лазерного излучения.

Полимер-фуллереновые материалы получают следующими способами:

- 1) совместное распыление и осаждение компонентов;
- 2) смешиванием порошка фуллерита с расплавом полимера и последующим охлаждением полученной смеси;
- 3) смешиванием раствора фуллеренов с раствором полимеров и последующей сушкой.

В зависимости от температуры, типа растворителя, соотношения количеств полимера, фуллерена, растворителя, степени перемешивания могут образовываться материалы разного типа. От режима сушки зависят пористость, внутренние механические напряжения, адгезия, размер фуллереновых ассоциатов и места их закрепления в полимерных цепочках.

Образование эндофуллеренов возможно несколькими способами:

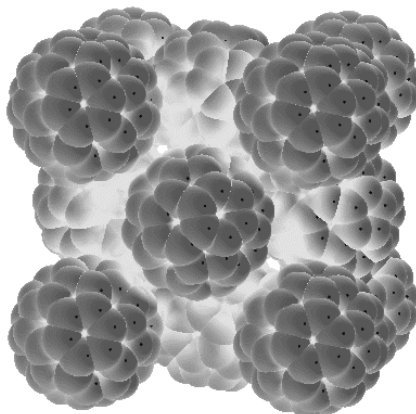
- 1) внедрение ионов чужеродных атомов при ионной имплантации;
- 2) проникновение внутрь фуллеренов мелких частиц (протонов, дейтронов) с последующим присоединением электронов;
- 3) захват фуллеренами чужеродных ионов или атомов при больших амплитудах колебаний атомов молекулы фуллерена.

Метод ионной имплантации эффективен при получении эндофуллеренов  $N@C_{60}$ ,  $Li@C_{60}$ ,  $K@C_{60}$ ,  $Rb@C_{60}$ ,  $Na@C_{60}$ ,  $La@C_{60}$ . Для получения ионов обычно используют стандартный ионный источник либо тлеющий разряд. Зависимости отношения количества эндофуллеренов к количеству полых фуллеренов от энергии ионного пучка имеют явно выраженный максимум при некоторой энергии ионов, что указывает на существование «энергетического окна» для образования эндофуллеренов. Наличие максимума легко объяснить, исходя из простых физических соображений. При малых энергиях ионам не удается преодолеть энергетический барьер, препятствующий их

проникновению внутрь фуллерена. При очень больших энергиях столкновение иона с молекулой фуллерена приводит к ее разрушению. Для ионов большего радиуса энергия, необходимая для проникновения внутрь молекулы, больше, поэтому энергия, соответствующая максимуму выхода фуллеренов, больше.

Гидрирование и дейтерирование кристаллического фуллерена может проводиться в стандартной установке высокого давления при давлении 1,0—2,5 МПа и температуре порядка 673 К. Предварительная дегазация фуллерена осуществляется при его нагревании до 500 К в вакууме ( $\sim 1$  Па). Для более полного гидрирования и получения образцов с гомогенным распределением компонентов процесс проводится в циклическом термическом режиме, т. е. образец под давлением водорода нагревается до 673 К, выдерживается при этой температуре, затем реакционная смесь охлаждается до комнатной температуры, и цикл повторяется несколько раз.

Если для получения чистого  $C_{60}$  в макроколичествах требуется только использование электродугового разрядника, то получение высших фуллеренов требует последующей сложной и дорогой процедуры экстракции, основанной на идеях жидкостной хроматографии. Этот способ позволяет не только отделить, но и накопить более редко встречающиеся фуллерены  $C_{76}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{90}$ , и  $C_{94}$ . Эти процессы идут параллельно получению  $C_{60}$ , отделение которого позволяет обогатить смесь высшими фуллеренами. Необходимо отметить, что массовая доля высших фуллеренов  $C_{76}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{90}$  и  $C_{94}$  в углеродном конденсате, который используется для получения  $C_{60}$  и  $C_{70}$  не превышает 3-4%. Данный метод позволяет вымыть из конденсата  $C_{60}$  и  $C_{70}$  и получить таким способом экстракт, содержащий высшие фуллерены определенного состава в миллиграммовых количествах.



*Рис. 23. Кристаллическая структура фуллерита*

Кристаллические фуллерены и пленки представляют собой полупроводники с шириной запрещенной зоны 1,2-1,9 эВ и обладают фотопроводимостью. При облучении видимым светом электрическое сопротивление кристалла фуллерита уменьшается. Фотопроводимостью обладают не только чистый фуллерит, но и его различные смеси с другими веществами. Фуллерены в кристаллах характеризуются относительно невысокими энергиями связи, поэтому в таких кристаллах уже при комнатной температуре наблюдаются фазовые переходы, приводящему к

ориентационному разупорядочению и размораживанию вращения молекул фуллеренов. Кристаллы  $C_{60}$ , легированные атомами щелочных металлов обладают металлической проводимостью, и переходят в сверхпроводящее состояние в диапазоне от 19 до 55 К в зависимости от типа щелочного металла. Еще более высокая температура сверхпроводящего перехода (вплоть до 100К) ожидается для сверхпроводников на основе высших фуллеренов.

При нормальном давлении фуллериты  $C_{60}$  представляют собой мягкие кристаллы со слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием между молекулами с плотностью около  $1,6 \text{ г/см}^3$  и объемным модулем сжатия  $B \sim 18 \text{ ГПа}$  (рис. 23). При обработке фуллеритов высокими давлениями и температурами удастся синтезировать целый спектр кристаллических и разупорядоченных фаз углерода с плотностями, лежащими в диапазоне от "фуллеритных" до "алмазных" и с высокими механическими характеристиками.

Молекулы фуллеренов, в которых атомы углерода связаны между собой как одинарными, так и двойными связями, являются трехмерными аналогами ароматических структур. Обладая высокой электроотрицательностью, они выступают в химических реакциях как сильные окислители. Присоединяя к себе радикалы различной химической природы, фуллерены способны образовывать широкий класс химических соединений, обладающих различными физико-химическими свойствами. Так, недавно получены пленки полифуллерена, в которых молекулы  $C_{60}$  связаны между собой не ван-дер-ваальсовским, как в кристалле фуллерита, а химическим взаимодействием. Эти плёнки, обладающие пластическими свойствами, являются новым типом полимерного материала. Интересные результаты достигнуты в направлении синтеза полимеров на основе фуллеренов. При этом фуллерен  $C_{60}$  служит основой полимерной цепи, а связь между молекулами осуществляется с помощью бензольных колец. Такая структура получила образное название "нить жемчуга".

Фуллерены отличаются высокой химической инертностью по отношению к процессу мономолекулярного распада. Так, молекула  $C_{60}$  сохраняет свою термическую стабильность вплоть до 1700К, а константа скорости мономолекулярного распада в температурном диапазоне 1720-1970К измеряется в пределах  $10\text{-}300 \text{ сек}^{-1}$ , что соответствует значению энергии активации распада  $4.0 \pm 0.3 \text{ эВ}$ . Однако в присутствии кислорода, окисление этой формы углерода до СО и  $\text{CO}_2$  наблюдается уже при существенно более низких температурах - порядка 500К. Процесс, продолжающийся несколько часов, приводит к образованию аморфной структуры, в которой на одну молекулу  $C_{60}$  приходится двенадцать атомов кислорода, при этом молекула фуллерена практически полностью теряет свою форму. Дальнейшее повышение температуры до 700К приводит к интенсивному образованию СО и  $\text{CO}_2$  и приводит к окончательному разрушению упорядоченной структуры фуллеренов. Как следует из экспериментальных данных, энергия присоединения атома кислорода к молекуле  $C_{60}$  составляет примерно 90 ккал/моль, что примерно вдвое превышает соответствующее значение для графита.

При комнатной температуре окисление  $C_{60}$  происходит только при условии облучения фотонами с энергией в диапазоне 0.5-1200 эВ, что объясняется необходимостью образования ионов  $O^{2-}$ , обладающих повышенной реакционной способностью.

Поскольку молекулы фуллеренов обладают сродством к электрону, в химических процессах они могут проявлять себя как слабые окислители. Данное свойство фуллеренов обнаружилось уже в одном из первых экспериментов по их химическому превращению, где была осуществлена гидрогенизация  $C_{60}$ . Продуктом этой реакции стала молекула  $C_{60}H_{36}$ . Такой результат представляется достаточно удивительным, так как молекула  $C_{60}$  обладает 30 двойными связями, каждая из которых могла бы присоединять два атома водорода. По-видимому некоторые из двойных связей в структуре фуллерена остаются нереакционноспособными. Предполагается, что между двумя связями, присоединившими водород, имеется одна не прореагировавшая.

Присоединение к  $C_{60}$  радикалов, содержащих металлы платиновой группы, позволяет получить ферромагнитные материалы на основе фуллерена. В настоящее время известно, что более трети элементов периодической таблицы могут быть помещены внутрь молекулы  $C_{60}$ . Имеются сообщения о внедрении атомов лантана, никеля, натрия, калия, рубидия, цезия, атомов редкоземельных элементов, таких как тербий, гадолиний и диспрозий (рис. 24).

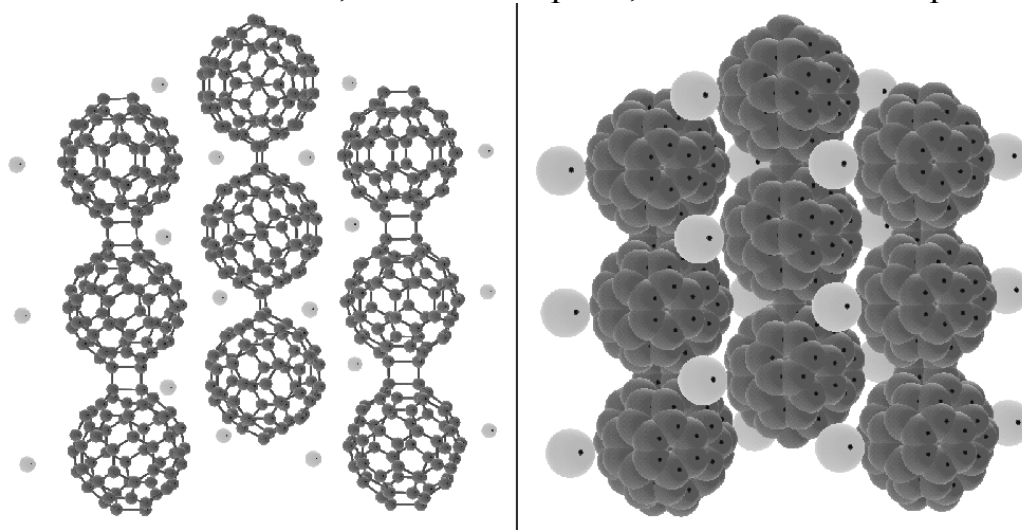


Рис. 24. Структура интеркалированного рубидием фуллерита.

В настоящее время в научной литературе обсуждаются вопросы использования фуллеренов для создания фотоприемников и оптоэлектронных устройств, катализаторов роста алмазных и алмазоподобных пленок, сверхпроводящих материалов, а также в качестве красителей для копировальных машин. Фуллерены применяются для синтеза металлов и сплавов с новыми свойствами.

Фуллерены планируют использовать в качестве основы для производства аккумуляторных батарей. Эти батареи, принцип действия которых основан на реакции присоединения водорода, во многих отношениях аналогичны широко распространенным никелевым аккумуляторам, однако, обладают, в отличие от

последних, способностью запасать примерно в пять раз больше удельное количество водорода. Кроме того, такие батареи характеризуются более высокой эффективностью, малым весом, а также экологической и санитарной безопасностью по сравнению с наиболее продвинутыми в отношении этих качеств аккумуляторами на основе лития. Такие аккумуляторы могут найти широкое применение для питания персональных компьютеров и слуховых аппаратов.

Растворы фуллеренов в неполярных растворителях (сероуглерод, толуол, бензол, тетрахлорметан, декан, гексан, пентан) характеризуются нелинейными оптическими свойствами, что проявляется, в частности, в резком снижении прозрачности раствора при определенных условиях. Это открывает возможность использования фуллеренов в качестве основы оптических затворов-ограничителей интенсивности лазерного излучения.

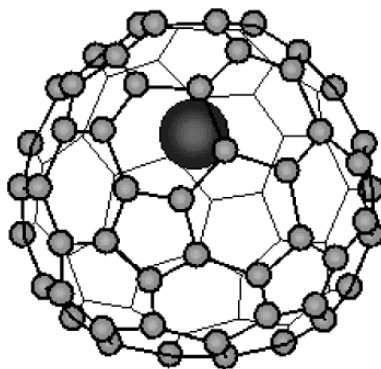
Возникает перспектива использования фуллеренов в качестве основы для создания запоминающей среды со сверхвысокой плотностью информации. Фуллерены могут найти применение в качестве присадок для ракетных топлив, смазочного материала.

Большое внимание уделяется проблеме использования фуллеренов в медицине и фармакологии. Обсуждается идея создания противораковых медицинских препаратов на основе водо-растворимых эндоэдральных соединений фуллеренов с радиоактивными изотопами. Найдены условия синтеза противовирусных и противораковых препаратов на основе фуллеренов. Одна из трудностей при решении этих проблем – создания водорастворимых нетоксичных соединений фуллеренов, которые могли бы вводиться в организм человека и доставляться кровью в орган, подлежащий терапевтическому воздействию.

Пленка  $C_{76}$  является эффективным катализатором при нанесении искусственных алмазных покрытий из углеродной плазмы. Превращение кристаллического фуллерена в алмаз происходит при значительно более мягких условиях, чем в случае традиционно используемого для этой цели графита. При комнатной температуре указанное превращение наблюдается при давлении 20 ГПа, в то время как для аналогичного превращения графита его необходимо подвергнуть давлению в 35 - 40 ГПа при температуре около 900К. Давление, требуемое для превращения фуллерена в алмаз снижается с ростом температуры.

Механические свойства фуллеренов позволяют использовать их в качестве высокоэффективной твердой смазки. По ряду устных свидетельств, под давлением были синтезированы и объемно-прошитые ковалентными связями образцы фуллеренов. Утверждается, что такой материал царапает алмаз.

Другими уникальными соединениями фуллеренов являются эндоэдральные комплексы (рис. 25).



*Рис. 25. Пример структуры эндоэдрального комплекса.*

В этих соединениях, уже синтезируемых в макроколичествах, один или несколько атомов металлов, неметаллов или даже отдельных молекул помещаются внутрь углеродной сферы. В частности, ожидается, что на основе эндоэдральных комплексов в будущем будут созданы высокоэффективные лекарства против рака. Так, нетрудно представить себе, что внутрь такой сферы можно поместить атом высокоактивного нуклида, а на сферу поместить органические хвосты, делающие подобное соединение специфичным тем или иным структурам или органам (например - раковой опухоли) организма. Таким образом можно будет добиться того, что, будет проводится селективная радиотерапия без повреждения соседствующих органов и тканей.

Получение динамических голограмм на основе фуллеренов показали их перспективность для использования в устройствах обработки оптической информации, обращения волнового фронта. Высокая степень нелинейности среды с фуллеренами может быть использована для сжатия оптического импульса в наносекундной области длительности. Фуллеренсодержащие материалы могут использоваться в устройствах восстановления изображения, удвоения и утроения частоты падающего излучения.

Фуллериты обладают фотопроводимостью в спектральном диапазоне, оптимальном для создания солнечных элементов. Спектр фотопоглощения фуллеритовых плёнок лежит в диапазоне длин волн от 280 до 680 нм, а квантовый выход, представляющий собой вероятность образования электрон-ионной пары при поглощении одного фотона, составляет 0,9.

Полимеризация фуллеренов под действием светового излучения и образование нерастворимой в органических растворителях плёнки позволяет использовать фуллерены в качестве нового материала для фоторезистивных масок. С помощью маски из полимеризованной плёнки  $C_{60}$  достигнуто высокое разрешение (примерно 20 нм) при травлении кремния электронным пучком.

Исследования коэффициента трения между парой титановая игла—поверхность стекла показали снижение коэффициента трения при использовании в качестве граничной смазки раствора фуллеренов в толуоле. Уменьшение коэффициента трения связано с присутствием в толуоле молекул фуллерена (использовался ненасыщенный раствор  $C_{60}$ ). Таким образом, молекулы фуллеренов выступают в роли молекулярного подшипника. Косвенное подтверждение этому выводу дают сведения общего характера о

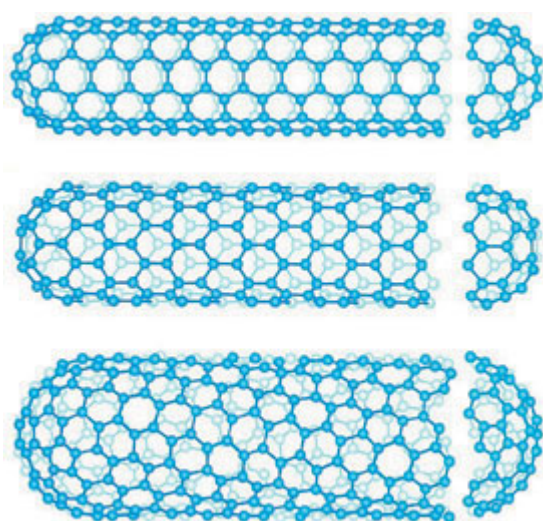
свойствах  $C_{60}$ , а именно их высокая упругость и прочность, низкая поверхностная энергия, слабые межмолекулярные взаимодействия, квазисферическая форма.

В настоящее время для изготовления эндопротезов широко используются нержавеющая сталь, сплавы кобальта с хромом, титан и его сплавы. Однако несоответствие жесткости (твердости, упругости) материала протеза и кости ведет к изменению напряжения скелета, что приводит к резорбции имплантата и выходу его из строя. Кроме того, материал протеза подвержен и коррозионному разрушению в достаточно агрессивной среде. Углерод является основным элементом в живых организмах и широко используется в биомедицинских целях, не вызывая существенных отрицательных реакций. Исследования *in vitro* с использованием мышинных тканей и тесты *in vivo* на овцах показали очень хорошую биосовместимость углеродных плёнок. При взаимодействии углеродных кластеров с живой тканью и кровью в отличие от металлов не происходит проникновения активных ионов в организм. Даже при отделении от имплантата достаточно крупных углеродных частиц не возникает вредных побочных реакций иммунной системы.

Результаты проведенных исследований структуры, фазового состава, химической устойчивости в кислотных и щелочных средах композиционных титанфуллереновых покрытий, а также структурно-морфологические характеристики клеток крови при их взаимодействии с фуллеренами свидетельствуют о возможности применения фуллеренсодержащих материалов в биомедицине, в частности титанфуллереновых плёнок — для покрытий эндопротезов.

## Нанотрубки

Впервые углеродные нанотрубки были открыты в лабораториях компании NEC японским исследователем Симио Иияма (Simio Iijama), который 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 составляет от одного до нескольких микрон. Сумев разрезать тонкую трубочку вдоль продольной оси, исследовательская группа Симио Иияма, вверенная ему руководством компании, обнаружила, что та состоит из одного или нескольких слоев, каждый из которых представляет собой гексагональную сетку графита, а ее основу формируют

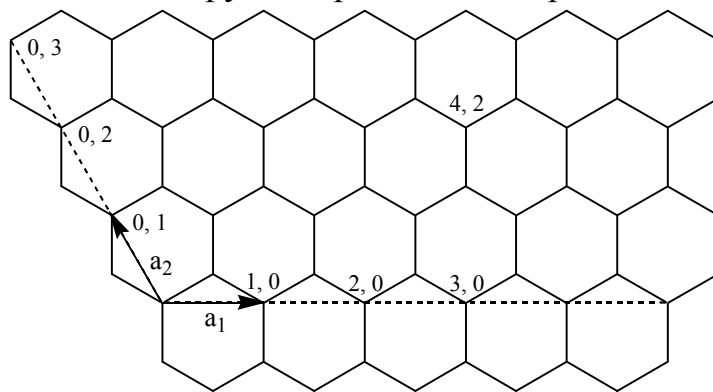
Рис. 26. Углеродные нанотрубки



шестиугольники с расположенными в вершинах углов атомами углерода. Во всех случаях расстояние между слоями составляло 0,34 нм, то есть такое же, как и между слоями в кристаллическом графите. Также первые исследования новых углеродных соединений показали, что верхние концы трубочек закрыты многослойными полусферическими крышечками — их каждый слой составлен из шестиугольников и пятиугольников, напоминающих структуру половинки молекулы фуллерена (рис. 26).

Протяженные структуры, состоящие из свернутых гексагональных сеток с атомами углерода в узлах, впоследствии получили название нанотрубок. Открытие нанотрубок вызвало большой интерес у исследователей, занимающихся созданием материалов и структур с необычными физико-химическими свойствами. Возникший интерес у исследователей не утихает и сегодня, благо надежды, возложенные на новый материал, сбываются.

Идеальная нанотрубка - это цилиндр, полученный при свертывании плоской гексагональной сетки графита без швов. Взаимная ориентация гексагональной сетки графита и продольной оси нанотрубки определяет очень важную структурную 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. 27, где показана часть гексагональной графитовой сетки, свертывание которой в цилиндр приводит к образованию однослойных нанотрубок с различной хиральностью.



*Рис. 27. Часть графитовой плоскости, свертывание которой определяет хиральность нанотрубки.*

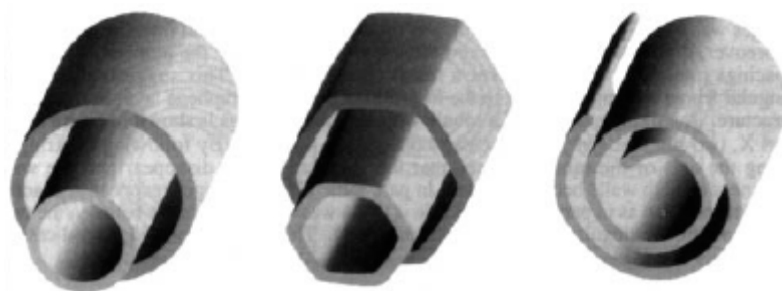
Хиральность нанотрубки может быть также однозначно определена углом  $\alpha$ , образованным направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону. Эти направления также показаны на рис. 27. Имеется очень много вариантов свертывания нанотрубок, но 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  $(2n, n)$ .

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. 5. Первая структура, представленная на рис 28, получила название русской матрешки. Она представляет собой коаксиально вложенные друг в друга однослойные цилиндрические нанотрубки. 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.38. Многослойные нанотрубки*

Наиболее широко распространен метод получения нанотрубок, использующий термическое распыление графитового электрода в плазме дугового разряда, горящей в атмосфере He. В дуговом разряде между анодом катодом при напряжении 20-25 В стабилизированном постоянном токе дуги 50-100А, межэлектродном расстоянии 0.5-2 мм и давлении He 100-500 Торр, происходит интенсивное распыление материала анода. Часть продуктов распыления, содержащая графит, сажу, и фуллерены осаждается на охлаждаемых стенках камеры, часть, содержащая графит и многослойные углеродные нанотрубки (МСНТ), осаждается на поверхности катода. На выход нанотрубок влияет множество факторов. Наиболее важным является давление

Не в реакционной камере, которое в оптимальных, с точки зрения производства нанотрубок, условиях составляет 500 Торр, а не 100-150 Торр, как в случае фуллеренов. Другим не менее важным фактором является ток дуги: максимальный выход нанотрубок наблюдается при минимально возможном токе дуги, необходимым для ее стабильного горения. Эффективное охлаждение стенок камеры и электродов также важно во избежание растрескивания анода и его равномерного испарения, что влияет на содержание нанотрубок в катодном депозите. Использование автоматического устройства поддержания межэлектродного расстояния на фиксированном уровне способствует увеличению стабильности параметров дугового разряда и обогащению нанотрубками материала катодного депозита.

В 1995 году появилось сообщение о получении углеродных нанотрубок методом распыления графитовой мишени под воздействием импульсного лазерного излучения в атмосфере инертного (He или Ar) газа. Графитовая мишень находится в кварцевой трубке при температуре 1200°C, по которой течет буферный газ. Фокусирующийся системой линз лазерный пучок сканирует поверхность графитовой мишени для обеспечения равномерного испарения материала мишени. Получающийся в результате лазерного испарения пар попадает в поток инертного газа и выносится из высокотемпературной области в низкотемпературную, где и осаждается на охлаждаемой водой медной подложке. Сажа, содержащая нанотрубки, собирается с медной подложки, стенок кварцевой трубки и обратной стороны мишени. Также как и в дуговом методе получается несколько видов конечного материала:

- в экспериментах, где в качестве мишени использовался чистый графит, получались многослойные углеродные нанотрубки, которые имели длину до 300 нм и состояли из 4-24 графеновых цилиндров. Структура и концентрация таких нанотрубок в исходном материале главным образом определялись температурой. При 1200°C все наблюдаемые нанотрубки не содержали дефектов и имели шапочки на окончаниях. При понижении температуры синтеза до 900°C в нанотрубки появлялись дефекты, число которых увеличивалось с дальнейшим понижением температуры, и при 200°C образование нанотрубок не наблюдалось.
- при добавлении в мишень небольшого количества переходных металлов, в продуктах конденсации наблюдались одностенные нанотрубки. Однако в процессе испарения мишень обогащалась металлом, и выход нанотрубок снижался.

Для решения этой проблемы стали использовать две облучаемые одновременно мишени, одна из которых состоит из чистого графита, а другая – из сплавов металлов. Процентный выход нанотрубок резко меняется в зависимости от катализатора. Так, например, высокий выход нанотрубок получается на катализаторах Ni, Co, смеси Ni и Co с другими элементами. Получаемые однослойные нанотрубки имели одинаковый диаметр и были объединены в пучки диаметром 5-20 нм. На окончаниях одностенных

нанотрубок, свободных от частиц катализатора, наблюдались сферические шапочки. В качестве разновидности получил распространение метод, где вместо импульсного лазерного излучения используется сфокусированное солнечное излучение. Данный метод использовался для получения фуллеренов, а после доработки и для получения нанотрубок. Солнечный свет, попадая на плоское зеркало и отражаясь, формирует плоскопараллельный пучок, падающий на параболическое зеркало. В фокусе зеркала расположена графитовая лодочка, заполненная смесью графитового и металлического порошков. При хорошей юстировке температура на композитной мишени достигает 300°K. Лодочка находится внутри графитовой трубки, которая играет роль теплового экрана. Вся система помещена в камеру, заполненную инертным газом. В качестве катализаторов были взяты различные металлы и их смеси. В зависимости от выбранного катализатора и давления инертного газа получались разные структуры. Используя никель-кобальтовый катализатор при низком давлении буферного газа, синтезированный образец состоял в основном из бамбукообразных многослойных нанотрубок. При повышении давления появлялись и начинали доминировать одностенные нанотрубки диаметром 1-2 нм, одностенные углеродные нанотрубки были объединены в пучки диаметром до 20 нм с поверхностью свободной от аморфного углерода.

Широко используемый способ получения углеродных нанотрубок основан на использовании процесса разложения ацетилена в присутствии катализаторов. В качестве катализаторов использовались частицы металлов Ni, Co, Cu и Fe размером несколько нанометров. В кварцевую трубку длиной 60 см, внутренним диаметром 4 мм, помещается керамическая лодочка с 20-50 мг катализатора. Смесь ацетилена C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (2,5-10%) и азота прокачивается через трубку в течение нескольких часов при температуре 500-1100°C. После чего система охлаждается до комнатной температуры. На эксперименте с кобальтовым катализатором наблюдались четыре типа структур:

- аморфные слои углерода на частицах катализатора;
- закапсулированные графеновыми слоями частицы металлического катализатора;
- нити, образованные аморфным углеродом;
- многослойные углеродные нанотрубки.

Наименьшее значение внутреннего диаметра этих многослойных нанотрубок составляло 10 нм. Наружный диаметр свободных от аморфного углерода нанотрубок находился в пределах 25-30 нм, а для трубок, покрытых аморфным углеродом – до 130 нм. Длина определялась временем протекания реакции и изменялась от 100 нм до 10 мкм. Выход и структура зависела от типа катализатора – замена Co на Fe дает меньшую концентрацию нанотрубок и количество бездефектных нанотрубок сокращается. При использовании никелевого катализатора большинство нитей имело аморфную структуру, иногда встречались нанотрубки с графитизированной бездефектной структурой. На медном катализаторе формируются нити с нерегулярной формой и аморфной структурой. В образце наблюдаются закапсулированные в

графеновые слои частицы металла. Получаемые нанотрубки и нити принимают различные формы – прямые; изогнутые, состоящие из прямых участков; зигзагообразные; спиральные. В некоторых случаях шаг спирали имеет псевдопостоянную величину. В настоящее время возникла необходимость получить массив ориентированных нанотрубок, что продиктовано использованием таких структур в качестве эмиттеров. Существует два пути получения массивов ориентированных нанотрубок: ориентация уже выросших и выращивание ориентированных трубок с использованием каталитических методов. Было предложено использовать в качестве подложки для роста углеродных нанотрубок пористый кремний, поры которого заполнены наночастицами железа. Подложка помещалась в среду буферного газа и ацетилена, находящихся при температуре 700°C, где железо катализировало процесс термического распада ацетилена. В результате, на площадях в несколько мм<sup>2</sup>, перпендикулярно подложке, формировались ориентированные многослойные углеродные нанотрубки. Аналогичный метод – использование в качестве подложки анодированного алюминия. Поры анодированного алюминия заполняются кобальтом, подложка помещается в проточную смесь ацетилена и азота при температуре 800°C. Получаемые ориентированные нанотрубки имеют средний диаметр 50.0±0.7 нм с расстоянием между трубками 104.2±2.3 нм. Средняя плотность была определена на уровне 1.1x10<sup>10</sup> НТ/см<sup>2</sup>. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) нанотрубок выявила хорошо графитизированную структуру с расстоянием между графеновыми слоями 0.34 нм. Сообщается, что, изменяя параметры и время обработки алюминиевой подложки можно менять как диаметр нанотрубки, так и расстояние между ними. Метод, протекающий при более низких температурах (ниже 660°C) также описан в статьях. Низкие температуры в процессе синтеза позволяют использовать в качестве подложки стекло с нанесенной пленкой никеля. Никелевая пленка служила катализатором для роста нанотрубок методом осаждения из газовой фазы в активированной плазме с горячей нитью. В качестве источника углерода использовался ацетилен. Меняя условия эксперимента можно менять диаметр трубок от 20 до 400 нм и их длину в пределах 0.1-50 мкм. Получаемые многослойные нанотрубки большого диаметра (>100 нм) прямые и их оси направлены строго перпендикулярно подложке. Наблюдаемая плотность нанотрубок по данным растровой электронной микроскопии составляет 107 НТ/мм<sup>2</sup>. Когда диаметр нанотрубок становится меньше 100 нм преимущественная ориентация, перпендикулярная плоскости подложки, исчезает. Ориентированные массивы многослойных нанотрубок могут создаваться на площадях в несколько см<sup>2</sup>.

Основная идея электролитического синтеза состоит в том, чтобы получить углеродные нанотрубки, пропуская электрический ток между графитовыми электродами, находящимися в расплавленной ионной соли. Графитовый катод расходуется в процессе реакции и служит источником атомов углерода. В результате формируется широкий спектр наноматериалов. Анод представляет собой лодочку, сделанную из высоко чистого графита и заполненную хлоридом

лития. Лодочка нагревается до температуры плавления хлорида лития ( $604^{\circ}\text{C}$ ) на воздухе или в атмосфере инертного газа (аргона). В расплавленный хлорид лития погружается катод и в течение одной минуты между электродами пропускается ток 1-30 А. За время пропускания тока погруженная в расплав часть катода эродирует. Далее расплав электролита, содержащий частицы углерода, охлаждается до комнатной температуры. Для того чтобы выделить частицы углерода, получившиеся вследствие эрозии катода, соль растворялась в воде. Осадок выделялся, растворялся в толуоле и диспергировался в ультразвуковой ванне. Продукты электролитического синтеза исследовались с помощью ПЭМ. Выявлено, что они состоят из закапсулированных частиц металла, «луковиц» и углеродных НТ различной морфологии, включая спиральные и сильно изогнутые. В зависимости от условий эксперимента диаметр нанотрубок образованных цилиндрическими графеновыми слоями колебался от 2 до 20 нм. Длина многослойных углеродных нанотрубок достигала 5 мкм. Найдены оптимальные условия по току – 3-5 А. При высоком значении тока (10-30 А) образуются только закапсулированные частицы и аморфный углерод. При низких значениях тока ( $<1$  А) образуется только аморфный углерод.

В методе квазисвободной конденсации пара, углеродный пар образуется в результате резистивного нагрева графитовой ленты и конденсируется на подложку из высокоупорядоченного пиролитического графита, охлаждаемую до температуры  $300^{\circ}\text{C}$  в вакууме 10-8 Торр. ПЭМ-исследования полученных пленок толщиной 2-6 нм показывают, что они содержат углеродные нанотрубки диаметром 1-7 нм, длиной до 200 нм, большинство из которых заканчивается сферическими окончаниями. Содержание нанотрубок в осадке превышает 50%. Для многослойных нанотрубок расстояние между образующими их графеновыми слоями составляет 0.34 нм. Трубки располагаются на подложке практически горизонтально.

Метод конструктивного разрушения был разработан исследователями лаборатории IBM. Как было сказано ранее, нанотрубки обладают как металлическими, так и полупроводниковыми свойствами. Однако для производства ряда устройств на их основе, в частности транзисторов и, далее, процессоров с их использованием, нужны только полупроводниковые нанотрубки. Ученые из IBM разработали метод так называемого «конструктивного разрушения», который позволил им разрушить все металлические нанотрубки и при этом оставить неповрежденными полупроводниковые. То есть они либо последовательно разрушают по одной оболочке в многостенной нанотрубке, либо выборочно разрушают металлические одностенные нанотрубки. Вот как вкратце описывается этот процесс:

- Слипшиеся «канаты» из металлических и полупроводниковых трубок помещают на подложку из окисла кремния;
- Затем на подложку проецируется литографическая маска для формирования электродов (металлических прокладок) поверх нанотрубок.

Эти электроды работают как переключатели для включения/выключения полупроводниковых нанотрубок;

- Используя саму кремниевую подложку как электрод, ученые «выключают» полупроводниковые нанотрубки, которые просто блокируют прохождение любого тока через себя;
- Металлические нанотрубки остались незащищенными. После чего к подложке прикладывается подходящее напряжение, разрушающее металлические нанотрубки, в то время как полупроводниковые нанотрубки остаются изолированными. В результате остается плотный массив неповрежденных работоспособных полупроводниковых нанотрубок – транзисторов, которые можно использовать для создания логических цепей – т. е. процессоров.

Теперь рассмотрим эти процессы подробнее. Различные оболочки многослойных углеродных нанотрубок могут иметь различные электрические свойства. В результате электронная структура и механизмы переноса электронов в многослойных нанотрубках различны. Эта сложность структуры позволяет выбирать и использовать только одну оболочку МСНТ: ту, что имеет желанные свойства. Разрушение многостенных нанотрубок происходит в воздухе при определенном уровне мощности, посредством быстрого окисления наружных углеродных оболочек. Во время разрушения ток, текущий через многослойную структуру, изменяется пошагово, причем эти шаги с удивительной постоянностью совпадают с разрушением отдельной оболочки. Контролируя процесс удаления оболочек одну за другой, можно создавать трубки с желаемыми характеристиками внешней оболочки, металлической или полупроводниковой. Выбирая диаметр внешней оболочки, можно получить желаемую ширину запрещенной зоны.

Если для создания полевого транзистора используются «канаты» с одностенными нанотрубками, то в них нельзя оставлять металлические трубки, т. к. они будут доминировать и определять транспортные свойства устройства, т.е. не дадут осуществить полевой эффект. Эта проблема также решается путем выборочного разрушения.

В отличие от многослойной нанотрубки, в тонком «канате» каждая однослойная нанотрубка может подсоединяться по отдельности к внешним электродам. Таким образом, «канат» с многослойными углеродными нанотрубками можно представить как независимые параллельные проводники. Кроме того, множество однослойных углеродных нанотрубок в «канате» контактируют с воздухом – потенциально окисляющей средой – поэтому множество трубок может быть разрушено одновременно, в отличие от случая с многослойными нанотрубками. И, наконец, одностенные нанотрубки в маленьком «канате» не защищают друг друга электростатически столь же эффективно, как концентрические оболочки многослойных нанотрубок.

В результате, управляющий электрод можно использовать для эффективного уменьшения переносчиков электрического тока (электронов или дырок) в полупроводниковых одностенных трубках в «канате». Это превращает

полупроводниковые трубки в изоляторы. В этом случае окисление, вызванное током, можно направить только на металлические нанотрубки в «канате».

Производство массивов полупроводниковых нанотрубок осуществляется просто: путем помещения «канатов» из одностенных нанотрубок на окисленную подложку кремния, а затем набор из источника тока, заземления и изолированных электродов размещается литографическим способом на вершине «канатов». Концентрация трубок предварительно выбрана таким образом, что в среднем только один «канат» замыкает источник и землю. При этом специальной ориентации нанотрубок не требуется. Нижний затвор (сама кремниевая подложка) используется для запираания полупроводниковых трубок, а затем прикладывается избыточное напряжение для разрушения металлических трубок в «канате», что и создает полевой транзистор.

Применяя эту технологию выборочного разрушения, можно контролировать размер углеродной нанотрубки, что позволяет строить нанотрубки с заранее заданными электрическими свойствами, отвечающими требуемым характеристикам электронных устройств. Нанотрубки можно использовать как провода с наноразмерами или активные компоненты в электронных устройствах: например, как полевые транзисторы. Понятно, что в отличие от полупроводников на основе кремния, требующих создания проводников на основе алюминия или меди для соединения полупроводниковых элементов внутри кристалла, в этой технологии можно обойтись только углеродом.

Сегодня производители процессоров для увеличения частоты пытаются уменьшить длину каналов в транзисторах. Технология, предложенная IBM, позволяет успешно решить эту проблему при использовании углеродных нанотрубок в качестве каналов в транзисторах.

Возможны два варианта заполнения углеродистых нанотрубок: в процессе синтеза и после получения трубок. Для заполнения в процессе синтеза важное значение имеют добавки веществ, предотвращающих закрытие канала трубки. К таким веществам, например, относится бор. Внутренние полости трубок удастся заполнить фуллеренами  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , подобные материалы представляют интерес как композиты. Интересно, что в продуктах лазерно-термического синтеза после их отжига в вакууме при  $1100^{\circ}\text{C}$  обнаружены структуры типа «наностручка». В таких структурах диаметр трубки (1,4 нм) вдвое превышает диаметр молекулы  $C_{60}$  (0,7 нм) и молекулы фуллерена могут перемещаться и формировать пары. Хорошо известно, что при синтезе нанотрубок как дуговым методом, так и лазерным испарением, наряду с нанотрубками образуется большое количество фуллеренов и других форм углерода. Обычно они удаляются путем очистки или специальной обработки. В очень редких случаях, как показывают данные просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, фуллерены захватываются в полости нанотрубок, проникая через дефекты в стенках или через открытый конец. Это наблюдение стимулировало работу японских исследователей по целенаправленному синтезу нанотрубок, заполненных фуллеренами. Такие системы и были получены ими в простой парофазной реакции. Допирование



нанотрубок фуллеренами ( $C_{60}$ , более высокие фуллерены и даже эндоэдральные металлофуллерены) осуществлялось после специальной предварительной обработки нанотрубок. Фуллерены так регулярно выстраиваются в полостях одностенных углеродных нанотрубок, что их можно рассматривать как одномерный фуллереновый кристалл. Как показывают теоретические исследования, высокая стабильность систем с инкапсулированными  $C_{60}$ , обусловлена слабым взаимодействием между  $C_{60}$  и углеродными нанотрубками.

Очевидно, физические и химические свойства нанотрубок, заполненных фуллереновым горохом, будут сильно отличаться от обычных нанотрубок. Японские ученые продолжают исследования и рассчитывают скоро представить неожиданные и интересные данные.

В литературе описаны углеродные нанотрубки, внутрь которых помещена целая цепочка из фуллеренов с уже внедренными в них атомами гадолиния! (рис. 29) Ранее было известно, что металл передает часть своих электронов углероду, изменяя тем самым электрические свойства  $C_{82}$ . В новых опытах планировалось выяснить, как этот эффект скажется на свойствах нанотрубок.

В электрическом поле под высоким давлением были созданы нанотрубки, заполненные по своей длине металлофуллеренами с одинаковым интервалом - 1.5 нм. Подобные нанотрубки являлись фактически одномерными кристаллами. На рисунке 29 схематично показана структура такой нанотрубки и приведен снимок, полученный

исследователями с помощью электронной микроскопии. Электрические свойства такой необычной структуры сильно

отличались как от свойств простой, полый нанотрубки, так и от свойств нанотрубки с пустыми фуллеренами внутри. Вычисления, проведенные S.Okada для цепочек внутри  $(n,n)$  нанотрубок ( $n=8,9,10$ ), показывают, что "гороховый стручок"  $(10,10)$  является металлом с так называемыми мультиносителями, распределенными вдоль нанотрубки или вдоль цепочки  $C_{60}$ . Процесс внедрения  $C_{60}$  в нанотрубку  $(10,10)$  является экзотермическим, а для нанотрубок  $(8,8)$  и  $(9,9)$  – эндотермическим из-за больших структурных деформаций как фуллеренов, так и нанотрубок. В результате, наименьший диаметр нанотрубок, способных заключать в себя фуллерены - 0.64 нм. Данные работы D.Luzzi и B.Smith также подтверждают, что заполнение нанотрубок связано с их диаметром - в их экспериментах заполнялись "стручки" только

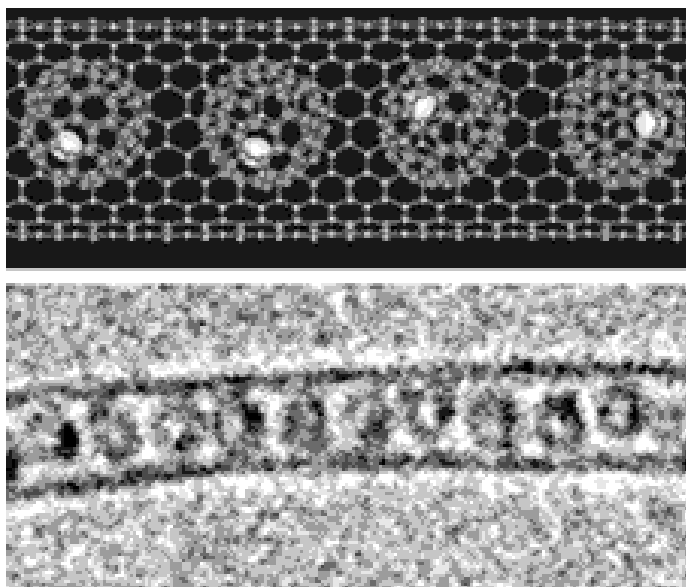


Рис.29.  $Gd@C_{60}@SWNT$ , т.е. "Gd внутри  $C_{60}$  внутри однослойной нанотрубки (Single Wall NanoTube)"

диаметром 1.3-1.4 нм. Любопытные превращения с инкапсулированными в полостях нанотрубок фуллеренами происходят и дальше: при воздействии электронного пучка (100 кэВ) или просто при определенной термической обработке фуллерены превращаются в одностенные нанотрубки внутри исходных. Таким образом, образуются углеродные нанотрубки, инкапсулированные углеродными нанотрубками.

Концы нанотрубок обычно закрыты 5- или 6-углеродными циклами, причем 5-членные циклы менее устойчивы к окислению. Для заполнения полученных трубок необходимо раскрытие их концов, например, при помощи селективного окисления, которое может быть проведено такими газообразными реагентами, как кислород, воздух, диоксид углерода, или водными растворами. Возможна обработка и кислотами, при этом наиболее часто используется азотная кислота. Механизм окисления окончательно не выяснен.

Заполнение внутренних полостей можно осуществлять в жидких средах, в частности, расплавленными оксидами различных металлов. При этом, если диаметр трубок менее 3 нм, образуется стекловидная, а не кристаллическая фаза. Интересные результаты получены при включении в нанотрубки расплава соли кристаллов йодистого калия. В трубке диаметром 1,6 нм кристалл KI в сечении содержал всего 9 атомов и был сжат вдоль оси (001) на 0,695-0,705 нм по сравнению с компактным веществом. Координационные числа атомов сжатого кристалла составляли на гранях 5, а на ребрах 4. Так как доля таких атомов велика, то можно ожидать, что различия в геометрии будут сказываться на электронных свойствах веществ. Например, типичные металлы могут превратиться в диэлектрики.

Вещества, вводимые в полости каналов углеродных нанотрубок, могут участвовать в различных химических реакциях. При термическом разложении оксидов и их восстановлении были получены трубки, содержащие металлы, и осуществлено внутритрубочное превращение оксида калия в его сульфид.

Большой и важный раздел нанохимии углеродистых трубок составляет получение различных функциональных групп на их боковых поверхностях. Подобный процесс можно осуществить при длительной обработке трубок кислотами, при этом поведение однослойных нанотрубок зависит от способа их получения. При окислении в растворах поверхность нанотрубок покрывается карбоксильными ( $-\text{COOH}$ ), карбонильными ( $-\text{CO}$ ) и гидроксильными ( $-\text{OH}$ ) группами, соотношение между которыми составляет примерно 4:2:1. Эти группы можно заменять на другие, «прививать» желаемые и придавать тем самым сравнительно инертным молекулам химическую индивидуальность.

Пионерская работа в этом направлении была проведена в университете штата Кентукки (США): на кончики укороченных однослойных нанотрубок сначала «посадили» карбоксильные группы, затем взаимодействием с тионилхлоридом  $\text{SOCl}_2$  и октадециламидом  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{CONH}_2$  заменили карбоксильные группы на длинные цепочки амида. Оказалось, что такие нанотрубки в отличие от обычных способны растворяться. Получены их растворы в хлороформе,

дихлорметане, ароматических веществах, в  $\text{CS}_2$ . Отсюда – путь и к простому способу очистки, и к дальнейшим химическим превращениям.

С поверхности трубки функциональные группы можно удалить нагреванием, начиная с температуры выше 623 К.

Присоединение функциональных групп к боковым поверхностям углеродистых трубок используют для придания различных функций зондам атомно-силовых микроскопов. При этом наилучшие результаты получаются при использовании газов. Схема процесса представлена на рисунке 30. Используется разряд в среде  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  и смесей  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$ . При модификации в атмосфере азота его атомы входят в состав гетероциклов кончика трубки. Модифицированные подобным образом зонды можно применять для изучения поверхности слоев с гидроксильными группами.

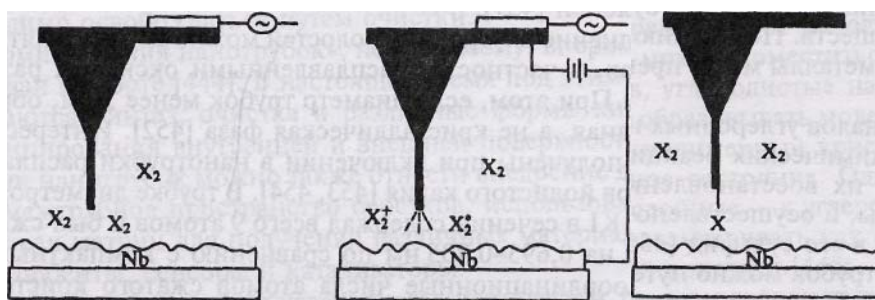


Рис. 30. Схема функционализации кантилевера атомно-силового микроскопа: а — сканирование поверхности с напыленным ниобием колеблющимся зондом из нанотрубок в атмосфере газа  $X_2$ ; б — создание разряда между нанотрубкой и поверхностью; в — зонд с нанотрубкой, содержащей X

Для модификации боковых поверхностей трубки активно используют фторирование. Обнаружено, что фторирование углеродных трубок при температуре  $T < 325^\circ\text{C}$  обратимо. При взаимодействии фторированных трубок с безводным гидразином атомы фтора удаляются и первоначальная структура трубки восстанавливается. Если фторирование проводят при температуре  $400^\circ\text{C}$ , то структура не восстанавливается.

При длительном, до семи суток, фторировании парами  $\text{WgP}_3$  многослойных трубок и наночастиц, полученных с использованием дуги, образуются частицы  $\text{C}_2\text{P}$  трубчатой или квазисферической формы. С увеличением глубины фторирования диаметр трубок и межслоевые расстояния растут, и при достижении некоторой критической глубины внешние слои разворачиваются и образуются многослойные плоские частицы.

Интеркалирование однослойных и многослойных трубок различно. В многослойных трубках интеркалируемые частицы располагаются между отдельными слоями, в однослойных — проникают в межтрубное пространство сростков.

Интеркалирование нанотрубок отличается от аналогичного процесса в фуллеренах. Фуллерены, например  $\text{C}_{60}$ , образуют комплексы с переносом заряда только с донорами электронов. По данным спектроскопии комбинационного рассеивания и измерений проводимости, сростки

однослойных трубок проявляют двойственность: они могут взаимодействовать и с донорами и с акцепторами. Кристаллические сростки однослойных трубок обнаруживают металлические свойства. В таких трубках наблюдается положительный температурный коэффициент. Внедрение брома или калия уменьшает сопротивление трубок при температуре 300 К в 30 раз и увеличивает область положительного температурного коэффициента. Этот факт указывает на то, что трубки, легированные бромом или калием, можно отнести к синтетическим металлам.

Адсорбция газов нанотрубками может осуществляться на внешних и на внутренних поверхностях и в межтрубном пространстве. Так, экспериментальное изучение адсорбции азота при 77 К на многослойных трубках с мезопорами шириной  $4,0 \pm 0,8$  нм показало, что адсорбция имеет место на внутренней и внешней поверхностях трубки. При этом на внешней поверхности адсорбируется в 5 раз больше частиц, чем на внутренней, и изотермы этих процессов имеют различный вид. Адсорбция в мезопорах согласуется с классической теорией капиллярной конденсации, и вычисленный диаметр пор равен 4,5 нм. Некоторая специфика процесса связана с тем, что трубки открыты только с одного конца.

Сростки однослойных нанотрубок хорошо адсорбируют азот. Исходные неочищенные трубки имели внутреннюю удельную поверхность  $233 \text{ м}^2/\text{Д}$ , а внешнюю —  $143 \text{ м}^2/\text{Д}$ . При этом обработка нанотрубок соляной и азотной кислотами увеличивала суммарную удельную поверхность и повышала адсорбционную емкость по бензолу и метанолу.

Согласно проведенным в Пенсильванском университете исследованиям, углеродные нанотрубки, возможно, являются лучшими среди известных проводников тепла.

Как известно, тепло переносится звуковыми волнами (фононами). Ранее считалось, что звуковые волны в нанотрубках рассеиваются во всех направлениях и поэтому теплопроводность нанотрубок невелика. Однако, J.E.Fischer и A.T.Johnson обнаружили, что звук распространяется строго вдоль нанотрубок со скоростью 10 км/с и очень эффективно переносит тепло. Особенно замечательно то, что тепло хорошо передается даже вдоль многих соединенных между собой нанотрубок. Данное свойство можно использовать для эффективного отвода тепла от элементов микросхем.

В 2003 г. P. Avouris и его коллеги из исследовательского центра компании IBM в Нью-Йорке обнаружили эффект свечения углеродных нанотрубок, через которые пропускался электрический ток. Свечение возникало при рекомбинации в узком поперечном слое потоков электронов и дырок (электронных вакансий), движущихся навстречу друг другу. Той же группой исследователей выполнен новый эксперимент, в котором с помощью микроскопа и инфракрасной камеры можно было следить за положением светящегося пятна, а с помощью управляющего электрода удавалось перемещать это пятно вдоль нанотрубки. Ток через нанотрубку длиной около 50 мкм пропускался посредством двух электродов, прикрепленных к ее концам. Третий управляющий электрод или затвор был отделен от нанотрубки тонким

слоем изолятора, так что в целом устройство напоминало полевой транзистор. На затвор подавалось напряжение величиной от 0 до 40 вольт. Поскольку распространение электронов и дырок от концов нанотрубок происходит диффузионным путем, то потенциал затвора влияет на положение той области, в которой встречаются заряды и происходит рекомбинация, сопровождаемая свечением. Изменяя потенциал, удавалось перемещать светящееся пятно вдоль всей длины нанотрубки между электродами. T.Hertel предлагает использовать данную методику для изучения дефектов на поверхности нанотрубок, наблюдая прохождение светящегося пятна через дефекты.

Светоизлучающая нанотрубка имеет диаметр всего 1,4 нм, то есть в 50 тысяч раз тоньше человеческого волоса. Это самое миниатюрное в истории твердотельное светоизлучающее устройство. Его создание стало результатом программы изучения электрических свойств углеродных нанотрубок, проводящейся в IBM в течение нескольких последних лет.

М.Соеу и его коллеги из Trinity College (Дублин, Ирландия) установили, что углеродные нанотрубки приобретают магнитные свойства, будучи приведенными в контакт с ферромагнитными материалами. Данное свойство углеродных нанотрубок ранее было теоретически предсказано M.Ferreira и S.Santivo. В основе эффекта лежит обмен поляризованными электронами между ферромагнитным материалом и нанотрубками. Главной сложностью эксперимента стало выделение слабого магнитного момента нанотрубок на фоне сильного магнитного момента ферромагнитного образца. Образец, используемый в эксперименте, представлял собой тонкую пленку кобальта или оксида железа и был однородно намагничен строго в одном направлении. С помощью магнитного силового микроскопа обнаружены слабые возмущающие магнитные поля, создаваемые нанотрубками на поверхности образца. Согласно измерениям, намагниченность нанотрубок составляет 0,1 магнетон Бора в пересчете на один атом углерода, находящийся в контакте с пленкой. Контрольные эксперименты показали, что углеродные нанотрубки в контакте с немагнитными веществами, такими как кремний или золото, магнетизмом не обладают.

В ряде теоретических работ предсказывалось изменение проводимости углеродных нанотрубок при механическом воздействии как следствие изменения ширины запрещенной зоны в энергетическом спектре электронов. В зависимости от ориентации гексагональной сетки графита по отношению к оси нанотрубки проводимость могла бы уменьшиться, либо увеличиться. В экспериментах T.W.Tombler и его коллег в 2000 г. действительно было зафиксировано уменьшение проводимости деформированных нанотрубок более чем на порядок величины, однако оставалось невыясненным, было ли это уменьшение связано с величиной энергетической щели или же имело другие причины. E.D.Minot и его коллеги из Корнельского университета выполнили новый эксперимент, в котором нанотрубки, к концам которых были прикреплены электроды, деформировались (растягивались и изгибались) иглой атомного силового микроскопа. В некоторых случаях наблюдалось не только уменьшение, но и увеличение проводимости. Игла микроскопа одновременно

служила затвором, через который регулировался потенциал центральной части нанотрубки и текущий через нанотрубку ток. По зависимости сопротивления нанотрубки от электрического напряжения установлено, что основной причиной изменения проводимости нанотрубок является изменение величины энергетической щели.

В Пеннсильванском университете впервые получен образец жидкокристаллического материала из одностенных углеродных нанотрубок. По сути, этот гель - огромное множество нанотрубок полумикронной длины, уложенных в полимерную матрицу и ориентированных вдоль некоторого направления. Образец проявляет характерные для нематических жидких кристаллов свойства, в том числе двулучепреломление и специфические дефекты топологии. Особенности анизотропии геля из нанотрубок и ее зависимость от качества растворителя открывают принципиально новые возможности технического применения этого вещества. К примеру, гель может быть осмотическим или электрическим преобразователем, в котором изменения концентрации определенных солей или величины и ориентации внешнего электрического поля приводят к объемным эффектам (стрикции или расширению) или изменению формы. За счет использования поверхностно-активных веществ и последующего прессования плотность изолированных углеродных нанотрубок оказалась выше значений, достижимых в обычных водных суспензиях.

Сущность электромеханического эффекта в индивидуальных нанотрубках состоит в значительном изменении электрической проводимости нанотрубки даже при небольшом изгибе. Детальные исследования электромеханических характеристик нанотрубок выполнены группой исследователей из ряда лабораторий Атланты (Джорджия, США). В эксперименте использовали индивидуальные многослойные углеродные нанотрубки, полученные стандартным электроразрядным методом. К нанотрубке прикрепляли тонкую золотую проволоку, на расстоянии от 5 до 20 мкм от конца нанотрубки размещали контрэлектрод, ориентированный под некоторым углом к ней. При подаче на нанотрубку внешнего потенциала она испытывала притяжение к контрэлектроду и изгибалась на некоторый угол, т.е. нанотрубка оказалась способна преобразовывать механическую энергию в электрическую и обратно.

P. Sheng и его коллеги из Гонконгского Университета наук и технологий впервые зарегистрировали собственную сверхпроводимость углеродных нанотрубок при температуре ниже 20K. Ранее наблюдалась лишь так называемая "слабая сверхпроводимость", которая возникала за счет туннельного эффекта у нанотрубок, помещенных в узком зазоре между двумя сверхпроводниками. Гонконгские ученые зафиксировали 3 эффекта собственной проводимости нанотрубок: сверхток, эффект Мейснера и энергетическую щель.

Углеродные нанотрубки можно применять в виде массивных изделий и в виде миниатюрных устройств. В первом случае используется множество трубок в качестве наполнителей для композитов, источников тока, адсорбентов или аккумуляторов газов. Во втором случае нанотрубки применяют для изготовления различных электронных устройств, полевых эмиттеров электронов, сверхпрочных зондов микроскопов, сенсоров. Различные области применения быстро расширяются, все охватить сложно, поэтому приведены лишь некоторые примеры.

Нанотрубки демонстрируют удивительное сочетание прочности и эластичности, обладая способностью обратимым образом реагировать даже на очень сильные внешние воздействия. По своей прочности нанотрубки превосходят сталь в 50–100 раз (хотя и имеют в шесть раз меньшую плотность). Модуль Юнга у нанотрубок в среднем вдвое выше, чем у углеродных волокон. Трубки не только прочные, но и гибкие, напоминают по своему поведению не ломкие соломинки, а жесткие резиновые трубки.

Эксперименты по изучению жесткости нанотрубок очень сложны. Действительно, не так-то просто изготовить качественные, не содержащие дефектов нанотрубки, да еще и умудриться при этом посжимать их и порастягивать. Согласно теоретическим расчетам, критический уровень деформации одностенных нанотрубок составляет (5-6)%. В принципе это согласуется с немногочисленными имеющимися на сегодня экспериментальными данными. Однако есть все основания ожидать, что истинный предел прочности нанотрубок на самом деле гораздо выше. Дело в том, что, с одной стороны, в экспериментах качество образцов не контролировалось должным образом. С другой стороны, в теоретических расчетах основное внимание уделялось равновесным (в термодинамическом смысле) характеристикам деформированных нанотрубок, то есть выяснялось, при каком уровне деформации становится термодинамически выгодным образование топологических дефектов (энергия недеформированной нанотрубки минимальна в отсутствие дефектов, тогда как при деформации свыше критического уровня бездефектное состояние становится метастабильным). А при появлении дефектов нанотрубка под внешним воздействием разрушается быстрее.

Но наряду с равновесными характеристиками дефектных и бездефектных нанотрубок очень важна и динамика образования дефектов. Для возникновения дефекта не достаточно, чтобы энергия содержащей дефект нанотрубки была ниже, чем у бездефектной. Необходимо еще и преодолеть активационный барьер  $E_{act}$ , отделяющий состояние без дефекта от состояния с дефектом. Если величина  $E_{act}$  достаточно велика, то даже при превышении критического уровня деформации нанотрубка будет сохранять свою структуру, хотя и окажется при этом в термодинамически метастабильном состоянии.

Детальные расчеты активационного барьера  $E_{act}$  в нанотрубках различной хиральности были выполнены американскими физиками из North Carolina State University. Они сделали это для так называемого "дефекта 5-7-7-5", который образуется в результате поворота одной ковалентной связи на 90° (при этом в

"шестиугольной структуре" стенки нанотрубки появляются два пятиугольника и два семиугольника). Авторы использовали различные расчетные методики, включая методы *ab initio*, а также полуэмпирические и эмпирические методы. Показано, что хотя  $E_{act}$  и уменьшается при деформации, но довольно медленно и остается очень большой даже при превышении "термодинамического предела" (5-6)%. Так, например, в "armchair" нанотрубке (5,5) при деформации 15 % величина  $E_{act}$  составляет 2 эВ, а в "zigzag" нанотрубке (9,9) - и того больше - 4 эВ! Таким образом, гексагональная стенка углеродных нанотрубок характеризуется беспрецедентной устойчивостью и в состоянии выдерживать огромные механические нагрузки, на порядки превосходя по прочности все известные материалы.

По этой причине нанотрубки рассматриваются как наиболее перспективный кандидат для нового поколения чрезвычайно легких и суперпрочных волокон. Нить диаметром 1 мм, состоящая из нанотрубок, могла бы выдержать груз в 20 т, что в несколько сотен миллиардов раз больше ее собственной массы.

Ещё в 1996г было обнаружено, что отдельные углеродные нанотрубки могут самопроизвольно свиваться в канатики из 100- 500 волокон-трубочек, причём они в 10- 12 раз прочнее и в 6 раз легче стали. Вот из таких-то ниточек и можно получить сверхпрочные тросы большой длины. В этом смысле можно помечтать и о возможности использования нанотрубок для создания космической трассы или "космического лифта", или хотя бы чего-то наподобие уходящего от Земли на многие километры кабеля, описанного в своё время Артуром Кларком. И такой проект, как известно, существует. В чём же его суть? Если говорить предельно просто и кратко, то замысел состоит в том, чтобы, во-первых, запустить на околоземную орбиту космическую обитаемую станцию, которая должна как бы зависнуть над одной и той же точкой Земли. А во-вторых, протянуть от неё к Земле наипрочнейшие канаты, по ним пустить лифты, в которых мы будем переправлять людей и грузы.

Зачем это надо? А затем, что в космос (да и обратно) нам приходится доставлять немалое количество всяческих грузов. Это делается, как известно, при посредстве ракетносителей, а потому обходится чрезвычайно дорого. Чтобы вывести даже и на низкую орбиту всего 1 кг груза, нужно потратить примерно от 2,5 до 8 тысяч долларов. А у спутников и космических кораблей вес изрядный, так что всякий запуск - весьма дорогое удовольствие. Другое дело - "космический мост". Или "космический лифт". В этом случае большую космическую станцию нужно будет вывести на геостационарную орбиту, т.е. она должна будет совершать оборот вокруг нашей планеты за сутки вместе с Землёй и, таким образом, окажется как бы неподвижно висящей где-то над одной точкой.

В сфере практического применения углеродных и иных нанотрубок дело, однако, тормозится стоимостью. В настоящее время один грамм нанотрубок оценивается в 100 долларов. Зато новая технология наверняка найдёт применение в тех областях, где деньги не очень-то считают. Например, в



агентстве НАСА и иных щедро субсидируемых аэрокосмических или военных ведомствах.

Группа ученых из Кембриджского университета объявила о создании первых в мире "веревки" из нанотрубок (рис. 31). Предполагается, что результаты исследований в будущем будут использованы при разработке так называемого космического лифта - троса длиной в несколько десятков тысяч километров, соединяющего орбитальную космическую станцию с размещенной посреди океана платформой. Кроме того, канаты из нанотрубок найдут применение и на Земле. К примеру, они могли бы лечь в основу гигантского подвесного моста над Гибралтарским проливом, соединяющего Испанию и Марокко.



*Рис. 31. «Веревка» из нанотрубок.*

В процессе создания веревок отдельные углеродные нанотрубки, вытягиваемые из печи, навивались на крошечные штыри, формируя при этом нити. Толщина, длина и прочность таких нитей пока оставляют желать много лучшего. В частности, в ходе экспериментов ученым удалось получить, максимум, двадцатисантиметровые "канаты". При этом нити все еще намного тоньше человеческого волоса, а их прочность оказалась даже несколько ниже, чем у отдельных нанотрубок.

Тем не менее, в перспективе исследователи рассчитывают усовершенствовать технологию, подняв показатели прочности, как минимум, в десять раз. Правда, для этого придется найти способы получения отдельных нанотрубок, длина которых будет сопоставима с длиной целого каната.

Чтобы создать «космический подъемник», надо проделать немалый путь, а вот прочные композиционные материалы с матрицами из пластмасс или металлов и наполнителями из нанотрубок можно делать сегодня, и первые образцы уже сделаны. Области применения таких композиционных материалов очень широки – от деталей космических устройств до автомобильных шин и теннисных ракеток.

Международная группа ученых показала, что нанотрубки можно использовать для создания искусственных мускулов, которые при одинаковом объеме могут быть втрое сильнее биологических, не боятся высоких температур, вакуума и многих химических реагентов.

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. В целях повышения безопасности военнослужащих армия США уже приступила к разработке военной формы нового поколения, в которой будут применяться нанотрубки, которые хорошо пропускают воздух, но защищают от действия химического и биологического оружия.

Из полиметилметакрилата, наполненного ориентированными нанотрубками, получены очень прочные волокна.

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  $600 \text{ м}^2/\text{г}$ . Столь высокая удельная поверхность открывает возможность их использования в фильтрах и других аппаратах химических технологий.

В числе первых коммерческих применений будет добавление нанотрубок в краски или пластмассу для придания этим материалам свойств электропроводности. Это позволит заменить в некоторых изделиях металлические детали полимерными. Продукт на основе нанотрубок, который CNI выпустит в этом году, по существу представляет собой проводящий полимер.

Производители микросхем подошли к пределу дальнейшего уменьшения размеров электрических проводников, соединяющих друг с другом различные компоненты одного кремниевого чипа. Стало ясно, что необходимо использовать принципиально новые технологии. Решение проблемы подсказали нанотрубки. В настоящее время электрические соединения в чипах обеспечиваются с помощью тончайших медных проводников. При высокой плотности электрического тока, проходящего по ним, 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. Ученые из исследовательского центра НАСА им. Эймса в г. Моффетт-Филд (Калифорния) под руководством Юн Ли (Jun Li) научились выращивать вертикальные нанотрубки на требуемом участке кремниевой подложки, а затем окружать их изолирующим слоем из двуокиси углерода, в результате чего образуется электропроводящий канал. У компактного пакета из нанотрубок размером 250 на 500 нанометров сопротивление оказалось малым - вполне достаточным для того, чтобы обеспечить надежный электрический контакт. Переход от используемых в настоящее время микрометровых размеров (0,1-1,0 мкм) к нанометровым (1-10 нм) связан с изменением свойств материалов. В нанохимии отдельный атом или молекула является пределом миниатюризации, однако к таким частицам трудно присоединять контакты. В этой связи в электронике уделяется большое внимание углеродным нанотрубкам, которые в зависимости от строения обладают металлической или полупроводниковой проводимостью.

Цилиндрические неизогнутые нанотрубки образуются из повторяющихся углеродных шестиугольников. Если углеродный шестиугольник заменить, например, на пятиугольник, семиугольник или на два таких дефекта, как показано на рис.6, нанотрубка изогнется. С разных сторон относительно изгиба ориентация углеродных шестиугольников оказывается различной. Но с изменением ориентации шестиугольников по отношению к оси нанотрубки

меняется ее электронный спектр, положение уровня Ферми, ширина оптической щели и т.п. В частности, для приведенного на рисунке 32 случая, слева относительно изгиба нанотрубка должна быть металлической, а справа - полупроводниковой. Таким образом, эта изогнутая нанотрубка должна представлять собой молекулярный гетеропереход металл-полупроводник.

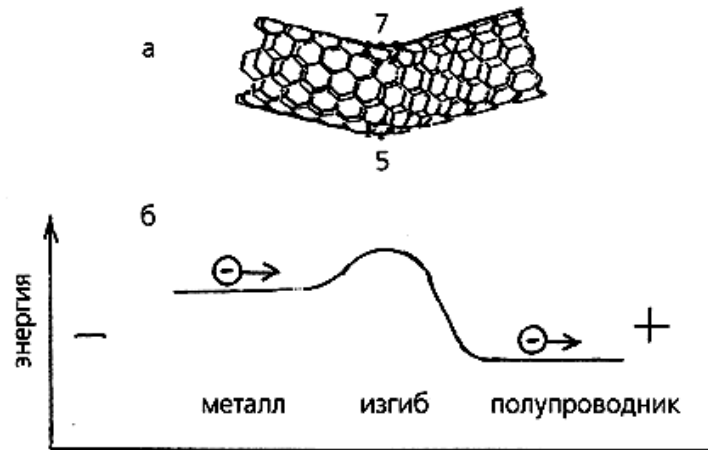


Рис. 32. Влияние дефекта семиугольник-пятиугольник на геометрию нанотрубки (а) и энергию подвижных электронов (б).

Если рассматривать данные куски нанотрубки изолированно, с разных сторон относительно изгиба электроны на уровне Ферми обладают разной энергией. В единой системе выигрыш в энергии приводит к перетеканию заряда и образованию потенциального барьера. Электрический ток в таком переходе течет только в том случае, если электроны перемещаются из области нанотрубки с большей энергией Ферми в область с меньшей. Иначе говоря, ток может течь только в одном направлении. “Одностороннее” прохождение тока через нанотрубку с изгибом используется для создания выпрямляющего диода - одного из основных элементов электронных схем (рис.33).

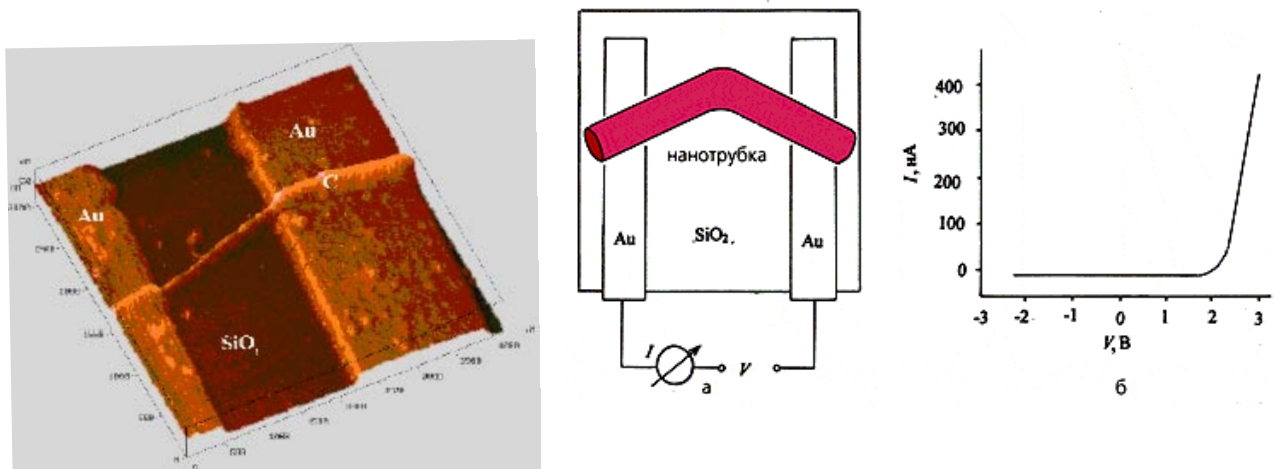


Рис.33. Выпрямляющий диод на изогнутой нанотрубке.

Нанотрубка лежит на непроводящей (кварцевой) подложке в контакте с двумя сверхтонкими проводами (а); вольт-амперная характеристика для такой системы

На основе полупроводниковой нанотрубки удалось сделать полевые транзисторы, работающие при комнатной температуре. Полевые транзисторы (триоды) - электронные устройства, на перенос заряда через которые оказывает сильное влияние внешнее (управляющее) электрическое поле, что используется в усилителях электрического сигнала, переключателях и т.п.

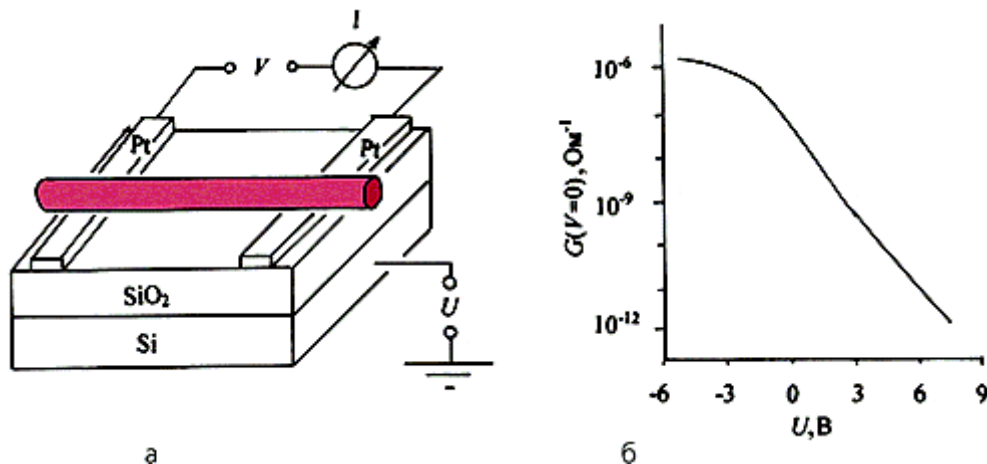


Рис.34. Полевой транзистор на полупроводниковой нанотрубке. Нанотрубка лежит на непроводящей (кварцевой) подложке в контакте с двумя сверхтонкими проводами, в качестве третьего электрода (затвора) используется кремниевый слой (а); зависимость проводимости в цепи от потенциала затвора (б).

В транзисторе на полупроводниковой нанотрубке электрическое поле управляет концентрацией носителей в зонах делокализованных состояний (рис.34). В полупроводниковой нанотрубке состояния валентной зоны отделены от состояний зоны проводимости энергетической щелью - запрещенной зоной. Из-за наличия этой щели при обычных условиях концентрация носителей в зонах мала и нанотрубка обладает высоким сопротивлением. При подаче на третий электрод (затвор) электрического потенциала  $U$  в области нанотрубки возникает электрическое поле и изгиб энергетических зон изменяется. При этом концентрация дырок в валентной зоне (и соответственно электропроводность) возрастает по экспоненциальному закону со смещением края зоны относительно уровня Ферми. При потенциале затвора около  $-6$  В концентрация дырок достигает максимального значения, сопротивление - минимального, а нанотрубка становится металлической.

Различные нанотранзисторы существуют с 2001 года, когда IBM представила первый одноэлектронный транзистор. С тех пор было сделано много инноваций в технологии одноэлектронных транзисторов на основе нанотрубок.

Однако, недавно исследователи смогли интегрировать такие устройства с обычными полупроводниковыми устройствами. Тем самым, был открыт путь к применению нанотранзисторов в обычной электронике.

Рассмотрим детально одну из моделей нанотранзистора, разработанную исследователями в Delft University of Technology, Нидерланды. Исследователи

из этого университета представили изящную конструкцию нанотранзистора на основе нанотрубок. Особенность нанотранзистора этой модели — хорошая емкостная связь между нанотрубкой и затвором, усиливающая донорство как электронов, так и дырок (*p- донорство и n- донорство*), а также — распространение заряда вдоль нанотрубки на большие (для наноэлектроники) расстояния. Изготовленные университетскими исследователями устройства продемонстрировали высокую частоту переключений ( $\text{on/off} > 10^5$ ), коэффициент усиления  $> 10$ , работая при комнатной температуре. Ученые собрали на основе новых нанотранзисторов одно- двух- и трехтранзисторные логики. Затем исследователи сконструировали на основе новых устройств инвертор, логическое не-ИЛИ (при этом напряжения логической 1 было -1,5В; а 0 - 0В), а также мультивибратор.

На модели и микрофотографиях можно увидеть, насколько проста архитектура этого транзистора. Благодаря такой архитектуре можно легко конструировать различные логики и объединять их в сложные цепи. Учитывая то, что на сегодняшний день существуют многочисленные новые методы интеграции полупроводниковой техники в пластиковые покрытия, а также созданы полупроводниковые светодиодные матрицы из нанотрубок, — можно смело утверждать, что компьютеры недалекого будущего будут представлять собой гибкие массивы из нанотранзисторов и дисплеев на основе нанотрубок. Недаром в настоящее время открываются заводы по их производству и инвестируются деньги в исследования свойств многослойных нанотрубок. Но пока не совсем понятно, как создать нужный нанотранзистор из многослойной нанотрубки, сконструированной определенным образом. Такие проекты существовали в 2000–2001 годах, но они остались не реализованными в массовом производстве из-за сложностей в производстве таких транзисторов.

Вполне возможно, что через определенное время, при развитии подобной технологии, микросхемы и платы можно будет печатать на специальном принтере высокого разрешения, заправив его полотном из нанотрубок в качестве бумаги. Тот же принтер напечатает и светодиодную матрицу. Фактически, можно будет печатать компьютеры целиком. Новая технология, предложенная исследователями из Duke University, проста в изготовлении и имеет перспективы интеграции в современную кремниевую электронику.

Однако в этих конструкциях, в том числе и в конструкции, представленной IBM на конференции *IEDM'2001*, для управления каналом транзистора использовался нижний затвор из слоя сильно легированного кремния. Большая толщина надзатворного диэлектрика не обеспечивала хорошей емкостной связи между затвором и каналом транзистора (нанотрубкой). Даже когда удалось уменьшить толщину диэлектрика ( $\text{SiO}_2$ ) до 2-5 нм, воздушное окружение (диэлектрическая проницаемость равна 1) нанотрубки все равно препятствовала хорошему управлению. Компания IBM T.J. Watson Research Center предложила еще один вид транзисторов. Главное отличие от предыдущих структур состоит в том, что используется верхний затвор, как в современном кремниевом полевом транзисторе (*MOSFET*).

Берется кристаллическая кремниевая подложка *p*- или *n*-типа покрывается слоем термического окисла кремния толщиной 120 нм. На поверхность из раствора осаждаются нанотрубки, полученные путем лазерной абляции. Плотность нанотрубок на поверхности подложки оказывается такой, что на один транзистор приходится одна или несколько нанотрубок. После этого формируются титановые электроды стока и истока. Подзатворный диэлектрик осаждается из смеси  $\text{SiH}_4$  и  $\text{O}_2$  и имеет толщину 15-20 нм. Затвор формируется из титана или алюминия с помощью электронно-лучевой литографии и взрыва. Расстояние между истоком и стоком 0.2-0.3 мкм. Приемы пассивации поверхности нанотрубок и создания хорошего контакта с ними те же, что и раньше.

Авторы сравнили статические параметры своего транзистора (подпороговую характеристику и крутизну) с лучшими на сегодняшний день транзисторами на нанотрубках. Их транзистор оказался еще лучше.

Однако, главным конкурентом является транзистор на подложке "кремний на изоляторе" (*SOI*) с тонким слоем кремния. Авторы и с ним сравнились. Если нормировать характеристики на ширину канала, что обычно и делается, а она принималась равной диаметру нанотрубки (1.5 нм), то их транзистор и здесь выигрывает. Это говорит о высокой удельной проводимости вещества нанотрубок. Но тут следует вспомнить, что в реальных транзисторах важны абсолютные значения. Конечно же, ток, переносимый одной или несколькими нанотрубками, гораздо меньше тока в более широком транзисторе на *SOI*. Пока транзисторы на нанотрубках не могут конкурировать с транзисторами на *SOI*. Может быть, преимущество перейдет на сторону нанотрубок, когда научатся формировать канал транзистора из их массивов.

Большие усилия направлены на изучение и возможное использование эмиссионных свойств углеродных нанотрубок. Нанотрубки перспективны как эмиссионный материал благодаря большому отношению длины к диаметру, малому радиусу кривизны кончика, высокой проводимости, теплопроводности и химической устойчивости. В работах по полевой эмиссии трубок имеется еще много неясных проблем, противоречий. Для использования нанотрубок в производстве дисплеев необходимо снизить их себестоимость и создавать технологии получения больших поверхностей с однородными и воспроизводимыми характеристиками.

Рассмотрим углеродную нанотрубку, закрепленную на катоде и ориентированную в направлении анода. Если на электроды подать напряжение соответствующей полярности, нанотрубка заряжается отрицательно, линии электрического поля вблизи заряженной нанотрубки искривляются и в окрестности острия нанотрубки напряженность поля становится огромной, причем тем больше, чем тоньше нанотрубка. Такое локальное поле может вырывать электроны из нанотрубки. Под действием внешнего поля летящие электроны формируются в пучок. Этот эффект, называемый автоэлектронной эмиссией, кроме дисплеев, используется для создания выпрямителей. В обоих случаях берут два плоских электрода, один из которых покрывают слоем из углеродных нанотрубок, ориентированных перпендикулярно ко второму. Если

на электроды подается такое напряжение, что нанотрубка заряжается отрицательно, из нанотрубки на второй электрод излучается пучок электронов: ток в системе идет. При другой полярности нанотрубка заряжается положительно, электронная эмиссия из нее невозможна и ток в системе не идет. Чтобы с помощью автоэлектронной эмиссии получить изображение, на аноде закрепляют люминофор. Электронный удар возбуждает молекулы люминофора, которые затем переходят в основное состояние, излучая фотоны. Например, при использовании в качестве люминофора сульфида цинка с добавками меди и алюминия наблюдается зеленое свечение, а при добавлении серебра - синее. Красный цвет получают с помощью легированного европием оксида иттрия.

В настоящее время американская компания Applied Nanotech (ANI) и ведущие японские производители комплектующих для дисплеев образовали группу для создания первого в мире полноцветного дисплея на нанотрубках. Предполагается наглядно продемонстрировать, что нанотехнологии уже сейчас могут быть использованы в широкомасштабном серийном производстве принципиально новой аппаратуры.

Поставленная перед группой цель - создание первого в мире прототипа полноцветного дисплея с диагональю 25 дюймов, выполненного с использованием углеродных нанотрубок (технология CNT TV) в режиме полевого излучения. Разрешение нового дисплея будет сравнимо с разрешением обычного дисплея с диагональю 60 дюймов и выше. Дисплей при этом будет соответствовать формату HDTV. Такой прорыв стал возможен благодаря последним достижениям разработчиков ANI.

Для волн света, обладающих той же природой, что и у радиоволн (различие лишь в частоте колебаний), сделать антенну неизмеримо сложнее: ведь их длины волн всего лишь десятые доли микрона... Но физики из Бостонского колледжа (Department of Physics, Boston College) сумели использовать для этих целей массив из углеродных нанотрубок, преобразующий энергию падающей волны в электрический ток. Используемые нанотрубки работают как металлические антенны диаметром 50 нм и длиной несколько сотен нанометров.

Ян Ван (Yang Wang) сообщает, что теперь электрические колебания в световой волне принципиально возможно измерять напрямую. Дело за малым: осталось сделать микроскопические (впрочем, уместнее здесь сказать "наноскопические") диоды, которые могли бы выпрямлять электрический ток с оптическими частотами ( $10^{15}$  Гц).

Нанотрубки прекрасно "чувствуют" поляризацию падающего света: если плоскость поляризации повернуть так, что колебания вектора напряженности электрического поля будут перпендикулярны направлению трубок, электрический сигнал исчезнет.

Зачем может понадобиться такое устройство? Оказывается, спектр его возможных применений очень широк. Например, передача информации (как телевидение, только по оптическому каналу): видеосигнал модулирует интенсивность лазерного луча, тот передается по световоду, а получатель

принимает сигнал, демодулирует его с помощью нанотрубок с быстрыми диодами - и готово. Также можно использовать новое изобретение для получения электроэнергии: антенна улавливает солнечный свет, получившийся ток заряжает конденсатор, потребитель кипятит чай.

Мы, конечно же, помним и о фотоэлементах - солнечных батареях, где за счет энергии квантов света электроны покидают полупроводник и убегают по проводникам к потребителю. Однако, с помощью новых антенн мы смогли бы не только сказать, освещен ли фотоэлемент светом определенной мощности и диапазона частот, но и точно выделить свет определенных длин волн, как это делается с волнами радиодиапазона в любом радиоприемнике.

Углеродные нанотрубки вследствие их хорошей электропроводности и высокого аспектного отношения перспективны в качестве катодов полевых электронных эмиттеров. Такие эмиттеры успешно применяются, в частности, в новых типах электронно-лучевых трубок, работающих при пониженных напряжениях питания. Интересно и другое эффективное применение полевых эмиссионных катодов - фокусируемые рентгеновские динамические радиографы для формирования изображения быстро движущихся объектов. Такой прибор, разработанный недавно в Университете Северной Каролины (США), позволяет исследовать характеристики живых объектов с минимальным вредом для их здоровья.

Источником рентгеновского излучения в них является молибденовая мишень, помещенная в вакуумную камеру длиной 3см. Источником тока эмиссии, достигающего в импульсе значения 6мА, служит катод диаметром 1мм, поверхность которого покрыта произвольно ориентированными нанотрубками. Напряжение между катодом и мишенью составляет 60кВ. Исследуемый образец помещают между источником рентгеновского излучения и экраном. Как показывают специально проведенные измерения, разрешающая способность прибора достигает значения  $150 \times 30 \text{ мкм}^2$ . Рентгеновский луч, прошедший сквозь образец, попадает на цезиевую сцинтилляционную матрицу размером  $5.26 \times 5.26 \text{ см}^2$ , состоящую из  $1056 \times 1056$  фотодиодов. Размер отдельного пикселя, несущего видеосигнал объемом 12 бит и шириной полосы 6.25МГц, составляет 50мкм. Длительность импульса рентгеновского излучения варьируется в диапазоне от 0.5 до 150мкс при времени нарастания импульса не больше 0.1мкс и частоте повторения импульсов 20кГц. Параметры устройства позволяют получать движущееся изображение исследуемого объекта с частотой развертки 16 кадров в секунду.

В качестве примера, демонстрирующего возможность динамического изображения движущегося объекта, авторы приводят рентгеновские изображения лопастей компьютерного вентилятора, вращающегося с частотой 1000 оборотов в минуту. В другом примере, демонстрирующем возможность использования описанной системы для изучения живых объектов, авторы исследуют кровообращение крысы.

Каковы же преимущества аппаратуры с углеродными нанотрубками?



Во-первых, установка может работать при комнатной температуре, а не при 1500 или около того градусах Цельсия, с которыми ассоциируются нынешняя рентгеновская аппаратура.

Во-вторых, важнейшим преимуществом таких приборов является возможность их миниатюризации. Это позволит делать рентген прямо на месте происшествия - ещё до того, как карета неотложной помощи увезёт пострадавших. Помимо этого, появится возможность создавать крупномасштабные рентгеновские сканирующие установки для промышленных целей, для службы безопасности в аэропортах, для таможни и т.д.

Исследователям из корпорации IBM удалось создать самый маленький в мире светодиод. Ранее уже сообщалось о создании мономолекулярного транзистора на основе углеродной нанотрубки. Этот перспективный материал использовался и при создании описанного в пресс-релизе компании инфракрасного светодиода. Излучаемый свет имеет длину волны 1.5 мкм, что очень важно с точки зрения практических применений, ибо именно такие длины волн наиболее распространены в оптических системах связи.

По словам менеджера по наноисследованиям IBM Файдона Авури (*Phaedon Avouris*), этот результат открывает новые возможности для оптоэлектронных разработок.

При создании светодиода ученые реализовали трехконтактную конфигурацию полевого транзистора, используя  $\text{SiO}_2$  подложку в качестве базы.

Напомним, что испускание фотона происходит при рекомбинации носителей тока с разноименными зарядами: электронов и дырок. Электроны и дырки инжектируются в нанотрубку в области контакта с металлическим проводником эмиттера и коллектора за счет создания барьера Шоттки и, следовательно, контактной разности потенциалов соответствующего знака.

Преобразование электрических колебаний в механические требуется для создания различных устройств, например электроакустических головок. Для возбуждения колебаний нанотрубки под действием электрического поля ее закрепляют на одном из двух электродов, на этот раз под углом ко второму электроду. При подаче на электроды электрического напряжения трубка заряжается и за счет электростатического притяжения отклоняется ко второму электроду. Если на электроды подать переменное напряжение, частота которого совпадает с частотой собственных колебаний нанотрубки, зависящих от ее толщины и длины, возникнут механические колебания нанотрубки.

Простейшим из возможных применений этого эффекта может стать микрофон с активным преобразователем на основе нанотрубок. Другой возможный прибор - миниатюрнейший аналог репродуктора, производящий обратное преобразование электромагнитного сигнала в звуковые колебания. Не исключено, что приборами такого типа заинтересуются спецслужбы. Ведь это будет самый крошечный "жучок" с отличными частотными характеристиками.

Теоретические и экспериментальные исследования электрических и магнитных свойств нанотрубок обнаружили ряд эффектов, которые указывают

на квантовую природу переноса заряда в этих молекулярных проводах и могут быть использованы в электронных устройствах.

Проводимость обычного провода обратно пропорциональна его длине и прямо пропорциональна поперечному сечению, а в случае нанотрубки она не зависит ни от ее длины, ни от ее толщины и равна кванту проводимости  $2e^2/h$  ( $12.9 \text{ кОм}^{-1}$ ) - предельному значению проводимости, которое отвечает свободному переносу делокализованных электронов по всей длине проводника. При обычной температуре наблюдаемое значение плотности тока ( $10^7 \text{ Асм}^{-2}$ ) на два порядка превосходит достигнутую сейчас плотность тока в сверхпроводниках.

Нанотрубка, которая находится при температурах около 1К в контакте с двумя сверхпроводящими электродами, сама становится сверхпроводником. Этот эффект связан с тем, что куперовские электронные пары, образующиеся в сверхпроводящих электродах, не распадаются при прохождении через нанотрубку.

При низких температурах на металлических нанотрубках наблюдали ступенчатое возрастание тока (квантование проводимости) при увеличении напряжения смещения  $V$ , приложенного к нанотрубке: каждый скачок отвечает появлению очередного делокализованного уровня нанотрубки в промежутке между уровнями Ферми катода и анода.

Нанотрубки обладают ярко выраженным магнитосопротивлением: электропроводность сильно зависит от индукции магнитного поля. Если приложить внешнее поле в направлении оси нанотрубки, наблюдаются заметные осцилляции электропроводности: колебательный характер зависимости последней от потока магнитной индукции  $F$  через нанотрубку объясняется эффектом Ааронова-Бома (зависимостью фазы электронной волны от  $F$ ). В случае перпендикулярной ориентации поля наблюдается возрастание электропроводности, которое отражает модификацию энергетического спектра - образование уровня Ландау в точке пересечения валентной зоны и зоны проводимости, что дает рост плотности состояний на уровне Ферми.

При наномасштабных размерах частицы адсорбция других молекул может изменять ее электронные свойства. Еще одна проблема использования нанотрубок как электронных устройств связана с шумами, возникающими при прохождении электрического тока. Предполагается, что одним из источников шумов могут быть молекулы, адсорбированные на внешней стороне углеродной нанотрубки. В свою очередь, это обстоятельство может быть использовано для создания чувствительных сенсорных устройств.

Нанотрубки могут излучать электроны при относительно небольшом приложенном напряжении. Это позволило создать на основе углеродных нанотрубок генератор микроволн. По их мнению, подобные системы могут использоваться для уменьшения размеров и увеличения сроков службы станций, обеспечивающих связь с применением мобильных телефонов. При создании телефонов можно также использовать свойство трубок изменять электрические характеристики под воздействием механических напряжений.

Предполагается, что углеродные нанотрубки могут составить конкуренцию гидридам металлов как емкие и надежные системы хранения водорода. Водород имеет преимущество перед углеводородным топливом, так как при его горении образуются только пары воды, не загрязняющие воздух.

В Лаборатории физико-химических основ кристаллизации ИФТТ РАН освоены и успешно применяются технологии получения и очистки углеродных нанотрубок.

Синтез осуществляется в дуговом разряде, в атмосфере инертного газа; очистка - окислением на воздухе после обработки ультразвуком.

В лаборатории проводится изучение адсорбционных свойств нанотрубок, в частности, по отношению к водороду. На установке, позволяющей проводить эксперименты при давлениях до 100 МПа, удалось получить уровень насыщения нанотрубок водородом до 1 вес.%. Измерения количества адсорбата проводилось волюметрическим методом

Обнаружена чувствительность однослойных трубок к газам и способность изменять при их адсорбции электрическое сопротивление и величину термоЭДС. Подобные свойства трубок позволяют использовать их как сенсорные материалы. На основе однослойных трубок предложены сенсоры для диоксида азота, аммиака и кислорода. Сенсоры на нанотрубках отличаются небольшим временем отклика и высокой чувствительностью. По сравнению с обычными оксидными твердотельными сенсорами, чувствительность датчиков на нанотрубках возрастает на несколько порядков. Сенсорные материалы на нанотрубках миниатюрны, имеют размеры в несколько квадратных микрометров, относительно недороги и могут использоваться при комнатных температурах. В сенсорах на основе углеродных нанотрубок, как и в сенсорах на основе наночастиц металлов, возникает проблема селективности при анализе сложных смесей газов.

Высокая чувствительность электронных характеристик углеродных нанотрубок к сорбированным на их поверхности молекулам или радикалам наводит на мысль о возможности создания на этой основе высокочувствительного сенсора для регистрации малейших примесей в атмосфере. Такую возможность недавно детально исследовали сотрудники Университета Штата Пенсильвания (США). В эксперименте использовали слегка спрессованный слой тканеобразного материала размерами  $1 \times 2 \times 0,1$  мм<sup>3</sup>, содержащего собранные в жгуты однослойные углеродные нанотрубки. Материал был получен электродуговым распылением графита в присутствии катализатора и содержал 50-70% нанотрубок со средним диаметром жгута 15 нм и диаметром нанотрубки  $\sim 1.4$  нм. Индикатором присутствия молекул, сорбированных на поверхности нанотрубки, служило значение термоэдс образца, измерения которой проводились четырехзондовым методом при перепаде температур по длине  $\Delta T < 0.5$  К.

Измерения при комнатной температуре, показали, что термоэдс исходного образца, очищенного от адсорбатов вакуумной термообработкой (10 часов), находится в диапазоне между -45 мкВ/К и -40 мкВ/К. Отрицательный знак и близкий к линейному характер температурной зависимости проводимости

указывает на металлическую природу проводимости образца, которая определяется наличием в нем нанотрубок с электронной металлической проводимостью. Насыщение образца He при атмосферном давлении и  $T = 500$  К приводит к повышению термоэдс примерно на 12 мкВ/К. При этом время установления стационарного значения термоэдс (0.26 часа) примерно в 3 раза короче, чем время восстановления этого значения (0.83 часа) после начала откачки He. Аналогичные измерения, выполненные с  $H_2$ , показали, что относительное увеличение массы исследуемого образца в результате поглощения водорода достигает 0.5%. При этом наблюдается линейный спад термоэдс с ростом количества сорбируемого водорода. Аналогичный характер зависимости термоэдс от количества поглощенных молекул наблюдается и для  $NH_3$ . В отличие от этого, термоэдс образца монотонно возрастает с ростом поглощенного кислорода  $O_2$  и азота  $N_2$ . Различный характер указанных зависимостей наводит на мысль о различии в механизмах воздействия сорбируемых молекул на электронные характеристики нанотрубок. Можно предположить, что в случае растущей зависимости сорбируемые молекулы играют роль акцепторов для электронов проводимости, а в случае падающей зависимости они являются донорами.

Значительные различия в зависимостях термоэдс от концентрации сорбируемых молекул, наблюдаемые для молекул различного типа, открывают возможность создания достаточно простого и высокоэффективного сенсора на основе углеродных нанотрубок. Приборы такого типа нашли бы свое применение при поиске полезных ископаемых, в системах аварийной защиты больших предприятий (и, в частности, атомных электростанций) от газовых выбросов, в системах контроля выхлопа автомобилей и т.п.

Нанотрубки уже нашли применение в качестве зондов для микроскопов. Зонды для СТМ обычно изготавливают из вольфрама или платины, а кантилеверы для АСМ — из кремния или  $Si_3N_4$ . Предложено использовать в качестве зонда нанотрубки. Присоединение однослойной трубки к кремниевому кантилеверу привело к увеличению сроков его использования. Применение в кантилеверах химически инертных гидрофобных, тонких и гибких углеродных трубок позволяет анализировать узкие углубления, работать с мягкими биологическими объектами.

Используя пиролиз углеводородов, нанотрубку можно вырастить непосредственно на зонде микроскопа. Наиболее перспективным считается способ, сочетающий химическое осаждение трубки из газовой фазы на специальном картридже при каталитическом пиролизе с последующим переносом трубки с картриджа на кончик зонда в электрическом поле.

Описано изготовление трубок с кончиком, содержащим карбоксильные группы. Трубки получали окислением на воздухе при температуре 700 °С. Подобным образом был создан зондовый микроскоп, обладающий высокой химической чувствительностью и способностью анализировать вещества на атомном и молекулярном уровне. Получены зонды с аминными, углеводородными и биологически активными группами. В принципе, к карбоксильной группе можно присоединять различные функциональные

группы и готовить зонды различного целевого назначения. Обнаружено, что зонд с карбоксильными группами обладает кислотными свойствами, с аминными — основными, с углеводородными — гидрофобными. В отличие от зонда, изготовленного из оксида кремния, когда функциональные группы присоединяются к боковой поверхности, в зонде из нанотрубок функциональные группы находятся только на его кончике. При этом открытый конец содержит при диаметре 1,4 нм около 20 атомов, что позволяет создавать зонды с одиночными функциональными группами известного строения. Кончики таких зондов можно использовать для проведения селективных химических превращений. Кантилеверы, модифицированные углеродными трубками, позволяют повышать разрешающую способность АСМ и могут применяться для исследования поверхностей в водных растворах, что особенно важно при анализе биологических объектов.

Модель высокоплотной памяти разработана Ch. Bauschlicher и R. Merkle из NASA. Схема устройства проста и состоит из зонда и алмазной поверхности. Зонд представляет собой углеродную нанотрубку (9,0) или (5,5), заканчивающуюся полусферой  $C_{60}$ , к которой крепится молекула  $C_5H_5N$ . Алмазная поверхность покрывается монослоем атомов водорода. Некоторые атомы водорода замещаются атомами фтора. При сканировании зонда вдоль алмазной поверхности, покрытой монослоем адсорбата, молекулу  $C_5H_5N$ , согласно квантовым моделям, способна отличить адсорбированный атом фтора от адсорбированного атома водорода. Поскольку на одном квадратном сантиметре поверхности помещается около  $10^{15}$  атомов, то плотность записи может достигать 100 терабайт на квадратный сантиметр.

Как хорошо известно, масса частицы, находящейся на конце пружины, может быть определена, если измерена частота колебаний и известна жесткость пружины. Таким же образом можно измерять очень малую массу, подсоединенную к свободному концу углеродной нанотрубки. Известен метод измерения механической прочности нанотрубки, основанный на измерении отклонения ее кончика (другой конец фиксирован) под действием электростатических сил, вызванных приложением внешнего напряжения. Если же прикладывать к нанотрубке напряжение с изменяемой частотой, то при совпадении этой частоты с собственной частотой колебаний нанотрубки можно добиться резонанса и таким образом точно определить частоту колебаний нанотрубки. Далее подсоединенная масса (даже очень незначительная) может быть определена путем простого вычисления. На нановесах можно "взвесить" объект, массой около  $10^{-15}$  г! При подсоединении такой массы резонансная частота падает более чем на 40%. Например, было обнаружено, что груз уменьшает частоту колебаний с 3.28 МГц до 968 кГц, откуда была получена масса груза  $22 \pm 8$  фг. Авторы считают, что нанотрубочные весы найдут применение для измерения больших биомолекул и других биологических объектов, например, вирусов.

Японские исследователи Yi.Gao и Yo.Bando (Nat. Inst. Materials Science) считают, что изготовленный ими нанотермометр на основе углеродной нанотрубки, заполненной жидким галлием, также найдет широкое применение.

Нанотермометр "синтезировался" в едином процессе из помещенной в углеродный тигель смеси  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и чистого углерода (в весовом отношении 7.8:1), в потоке чистого азота при  $1360^\circ\text{C}$  в вертикальной индукционной печи. При этом протекала реакция



Однако на внутренней поверхности графитовой выходной трубки вверху печи, где температура была ниже ( $800^\circ\text{C}$ ), протекала другая реакция



в результате которой и создавались закрытые, заполненные галлием углеродные нанотрубки (желанный термометр). Отбирались нанотрубки длиной 10 мкм и диаметром 75 нм, которые использовались в эксперименте. Наблюдения за столбиком галлия, гуляющим по нанотрубке при изменении температуры в диапазоне  $50\text{--}500^\circ\text{C}$ , проводили в сканирующем электронном микроскопе при 10 кэВ. (К слову, галлий находится в жидком состоянии в диапазоне  $29.78\text{--}2403^\circ\text{C}$  и имеет низкое давление паров даже при высоких температурах). Прецизионные измерения показали, что в исследуемом диапазоне  $50\text{--}500^\circ\text{C}$  зависимость высоты столбика галлия от температуры строго линейна как при повышении, так и при снижении температуры.

Недавно в лаборатории компании NEC был создан прототип первой батарейки на основе углеродных нанотрубок. При разработке нового элемента питания трубки особой рогоподобной формы (называемые также "nanohorns") были использованы в качестве электродов топливного элемента - источника питания нового поколения, где энергия химической реакции водорода и кислорода превращается в электричество напрямую. В результате удалось получить элемент с емкостью, более чем в 10 раз превышающей емкость стандартного литий-ионного аккумулятора таких же размеров. Подобный эффект был достигнут за счет резкого уменьшения размеров частиц катализатора, наносимых на поверхность электрода, и за счет увеличения площади самих электродов. Все это обеспечило лучшую интенсивность протекания химической реакции и, как следствие - более высокие показатели емкости элемента. Полученные результаты, скорее всего, будут использованы при создании новых элементов питания для мобильных устройств: ведь, как известно, огромной проблемой в настоящее время является малое время автономной работы ноутбуков, цифровых камер и карманников.

Уникальные свойства углеродных нанотрубок, вероятно, наиболее полно могут быть реализованы в молекулярной нанотехнологии при создании функциональных устройств и структур путем их сборки из атомов и молекул. Подобная самовоспроизводимая сборка должна происходить по законам химии, которые в случае взаимодействия нескольких единичных атомов и молекул действуют иначе, чем в обычных химических реакциях с огромным числом молекул. Определенное значение в решении этой проблемы отводится различным типам зондовых микроскопов. Например, большие возможности открывает создание сканирующего зондового микроскопа типа пинцета.

Роль пинцета выполняют два золотых листочка, разделенных прослойкой из стекла и снабженных кончиками из нанотрубок диаметром 100 нм. Электрическое поле позволяет смыкать и размыкать нанотрубки и перемещать малые частицы. Уменьшение диаметра трубок дает возможность манипулировать с частицами в 1-2 нм, т.е. с отдельными молекулами и десятками атомов.

Модели наноустройств предложены К.Е. Drexler и R. Merkle из IMM (Institute for Molecular Manufacturing, Palo Alto). Валами шестеренок в коробке передач являются углеродные нанотрубки, а зубцами служат молекулы бензола. Характерные частоты вращения шестеренок составляют несколько десятков гигагерц. Устройства "работают" либо в глубоком вакууме, либо в инертной среде при комнатной температуре. Инертные газы используются для "охлаждения" устройства.

Если инженеры хотят построить наноразмерные электронные приборы с движущимися частями, их компоненты должны обладать молниеносной быстротой реакции на электромагнитное или механическое воздействие. На текущий момент высочайшим быстродействием обладает микроскопический поршень из углеродных нанотрубок. Согласно публикации от 28 января в *PRL*, исследователи вычислили, что группа концентрических нанотрубок, вложенная внутри другого набора трубок, может скользить назад и вперед миллиард раз в секунду. Такой гигагерцовый осциллятор мог бы стать большим прорывом в области нанотехнологий, послужив основой для таких устройств, как сверхбыстрые оптические фильтры и наноантенны.

Нанотрубки изначально формируются в виде множественных концентрических трубок ("многостенные" нанотрубки) с закрытыми концами, имеющих диаметр порядка нанометров. В 2000 году Джон Кюмингс (John Cumings) и Алекс Цеттль (Alex Zettl) из Калифорнийского Университета (University of California, UC) в Беркли (Berkeley) показали, что после срезания нескольких слоев с одного из концов многостенной трубки, внутренние нанотрубки могут скользить назад и вперед с очень малым трением. Именно это требуется ученым для механических частей наноразмерных механизмов. Эксперименты также продемонстрировали, что так называемые силы Ван-дер-Ваальса, которые притягивают все нейтральные атомы друг к другу, заставляют внутренние нанотрубки втягиваться назад, внутрь оболочки.

Инженеры-механики Каньшуй Чжен (Quanshui Zheng) из Университета Цинхуа (Tsinghua University) в Пекине и Кин Цзян (Qing Jiang) из Риверсайдского Калифорнийского университетского городка (UC Riverside campus) представили, что случилось бы, если бы были вскрыты *оба* конца исходной капсулы. В своей публикации в *PRL* они теоретически показывают, что после того, как внутренние трубки ("сердечник") будут вытянуты и отпущены, они втянутся внутрь, и, пройдя сквозь оболочку из внешних трубок, выступят с другой стороны. Низкое трение между трубками - сила притяжения составляет не более  $10^{-10}$  Н, позволяет частоте колебаний, возникающих как следствие, достигать частот, соизмеримых с тактовой частотой процессора Pentium 4, с которой последний обрабатывает электронные сигналы.

Одной из потенциальных областей применения "скростных" нанотрубок являются оптические фильтры для систем волоконной оптики. Луч света будет заблокирован или пропущен в зависимости от того, будет ли "сердечник" втянут или выдвинут наружу. Для управления положением "нанопоршня" возможно допирование нанотрубок заряженными примесями, которые будут реагировать на изменение числа зарядов на близкорасположенном электроде при движении трубок. Ключевой проблемой является управление такими устройствами и стыковка их с другими узлами. Многостенные трубки могли бы также использоваться как приемники, чувствительные к высокочастотным электромагнитным сигналам, перемещаясь с течением времени туда и обратно под действием электромагнитной волны.

Американские исследователи утверждают, что быстро вращающиеся под действием света элементы микромашин могут быть созданы с использованием углеродных нанотрубок.

Благодаря своим уникальным механическим свойствам (высокой прочности и т.д.) и электронной структуре углеродные нанотрубки являются удобным конструктивным элементом для микромашин. Роли нанотрубок могут быть разнообразны - например, наноразмерные переключатели на основе углеродных нанотрубок. Также они могли бы служить вращающимися элементами микроустройств, вопрос только в том, каким образом заставить нанотрубку крутиться. Американские ученые, теоретически рассмотрев этот вопрос, показали, что, воздействуя на нанотрубку циркулярно поляризованным светом, можно заставить ее вращаться с гигагерцовыми частотами.

Если поместить углеродную нанотрубку в достаточно сильное лазерное поле с циркулярной поляризацией так, чтобы свет распространялся вдоль оси симметрии нанотрубки, будет происходить возбуждение циркулярно поляризованных фононов в нанотрубке. При этом будет происходить передача момента импульса от фотонов фононам. Конечно, фононы являются колебаниями кристаллической решетки, а не движением нанотрубки как целого, поэтому возбуждение фононов, на первый взгляд, не должно приводить к вращению нанотрубки. Однако в твердых телах существует механизм, обеспечивающий возможность передачи импульса от квазичастиц твердому телу, как целому, - речь идет о так называемых процессах переброса. В отличие от настоящего импульса квазиимпульс может не сохраняться: при взаимодействии квазичастиц (в том числе и фононов) может иметь место ситуация, когда суммарный квазиимпульс импульс частиц до взаимодействия отличается от суммарного квазиимпульса частиц после взаимодействия на величину, соответствующую вектору обратной решетки. За счет подобных процессов переброса и будет происходить передача момента импульса от фононов углеродной нанотрубке как целому и, в результате, нанотрубка будет вращаться под действием света. Приводимые в движение светом углеродные нанотрубки можно будет использовать в качестве элементов наномоторов, центрифуг и т.д.

Конечно, в жидкости или газе при атмосферном давлении из-за взаимодействия с окружающими молекулами нанотрубки будут вращаться



достаточно медленно, однако в вакууме можно достичь больших угловых скоростей. Расчеты показывают, что нанотрубка с радиусом 0.7 нм и длиной 1 мкм при напряженности электрического поля 10 кВ/м будет вращаться с частотой 28 ГГц. Стоит заметить, что при этом на поверхности нанотрубки “центробежное ускорение” будет порядка  $10^{11}$  g, что на несколько порядков превышает величину, достижимую в наиболее быстрых центрифугах.

Создание наноустройств с вращающимися элементами из нанотрубок - дело будущего, но эксперименты с вращением нанотрубок под действием света реально провести уже сейчас. Можно, например, вырастить отдельную нанотрубку на острие атомно-силового микроскопа и потом, отсоединив от острия с помощью электронного пучка, нанопинцетом поместить в оптическую ловушку, созданную двумя распространяющимися в противоположных направлениях лазерными лучами.

Исследователи калифорнийского университета Беркли создали самый маленький моторчик в мире. Золотой ротор установлен в шахту из углеродной нанотрубки, размеры полученной конструкции впечатляют. Самый маленький искусственный двигатель, всего 500 нанометров в поперечнике, что 300 раз меньше толщины человеческого волоса, настолько мал, что может быть установлен на вирус, а для того что бы его разглядеть, нужен электронный микроскоп. "Конечно природа всё ещё впереди в вопросах миниатюризации, но мы успешно её догоняем", - говорит Алекс Зеттл (Alex Zettl), профессор физики университета Беркли.

Корпус микромотора состоит из одной углеродной нанотрубки, толщина которой всего пару атомов углерода, то есть приблизительно от 5 до 10 нанометров. Нанотрубки уникальный материал. С одной стороны они в 100 раз прочнее стали, а с другой стороны они играют роль диэлектриков или полупроводников. Команда университета Беркли не единственная в мире которая пыталась создать микромоторы. Другим удавалось создать их большего размера, или близкого размера, но неуправляемых, или требующих мощного лазерного и магнитного излучения. Новое изобретение требует всего лишь электрической энергии, почти как обычный электрический двигатель.

Однако есть один важный вопрос, который так и остался без ответа. Какая частота вращения нового микродвигателя? Электронный микроскоп, который есть в университете, позволяет делать снимки с частотой 33 миллисекунды. Это значит, что наномотор может вращаться и быстрее, но увидеть этого нельзя. Осталось только упростить и наладить производство, а также ещё уменьшить размеры, хотя тут вроде как проблем нет. Профессор Алекс Зеттл утверждает что сможет уменьшить размеры ещё в 5 раз.

Несмотря на то, что человечество использует углерод на протяжении многих тысячелетий, многие его свойства и модификации были открыты относительно недавно. Разработка способов получения углеродных материалов и изучение их свойств продолжается, как и поиски путей их применения в электронике, биологии, медицине и других областях деятельности человека. Свойства уже созданных углеродных материалов вселяют надежду на их широкое применение и появление новых и новых материалов.

## Список литературы

1. **Убеллоде А.Р.** Графит и его кристаллические соединения / А.Р.Убеллоде, Ф.А.Льюис; перевод с англ. Е.С.Головина, О.А.Цуханова. – М. : Мир, 1965. – 257. - Библиогр.: с. 216-247. – Перевод изд.: Graphite and its crystal compounds / A.R.Ubellode and F.A.Lewis. Oxford, 1960.
2. **Celzard A.** Modelling of exfoliated graphite / A.Celzard, J.F.Mareche, G.Furдин. – Progress in material science, 2005. – том 50. – с. 93-179. Библиогр.: с. 175-179
3. **Сорокина Н.Е.** Интеркалированные соединения графита акцепторного типа и новые углеродные материалы на его основе / Н.Е.Сорокина, И.В.Никольская, С.Г.Ионов, В.В.Авдеев. – Известия академии наук. Серия химическая, 2005. – том 8. – с. 1-18. Библиогр. : с.16-18
4. **Leng Y.** Influences of density and flake size on the mechanical properties of flexible graphite / Yang Leng, Jialin Gu, Wenquan Cao, - Carbon, 1998. – Vol. 36. – p. 875 – 881. Библиогр. : p.881

*Материалы рефератов бывших студентов ФНМ МГУ А.Шапорева и А.Дунаева. В статье использованы фотоматериалы **Института новых углеродных материалов и технологий МГУ** (руководитель - проф. В.В.Авдеев).*

**[http://www.nanometer.ru/2008/12/21/grafit\\_54995.html](http://www.nanometer.ru/2008/12/21/grafit_54995.html)**