

1.19. УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ

Цель лекции: ознакомление с углеродными наноструктурами.

1.19.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

Развитие нанотехнологии в значительной степени связано с открытием, изучением и уже начавшимся практическим использованием трех углеродных наноструктур: фуллеренов, углеродных нанотрубок и графена (рис. 1.97).

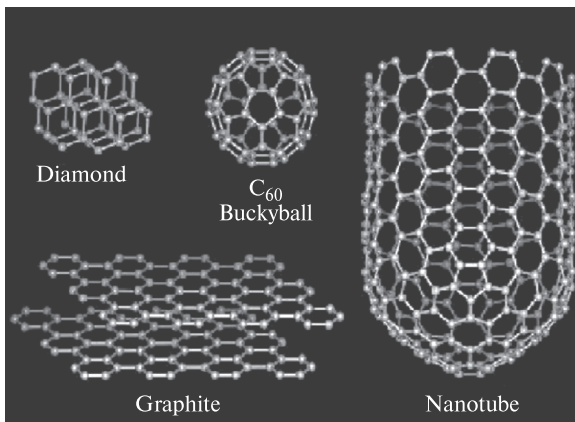


Рис. 1.97. Углеродные наноструктуры
(<https://chemintinity.com/sducation/614/>)

Углерод имеет следующие аллотропные формы: алмаз, графит, карбин (3D); графен (2D); УНТ (1D); фуллерены (0D).

Интерес к исследованию подобных структур обусловлен, с одной стороны, их уникальными физико-химическими характеристиками, с другой — значительными перспективами прикладного применения.

1.19.2. УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

Нанотрубка представляет собой цилиндр, полученный при свертывании плоской гексагональной сетки графита без швов (рис. 1.98). Минерал графит имеет слоистую структуру. Каждый слой построен из гексагональных ячеек — шестиугольников, в вершинах которых расположены атомы углерода. Угле-

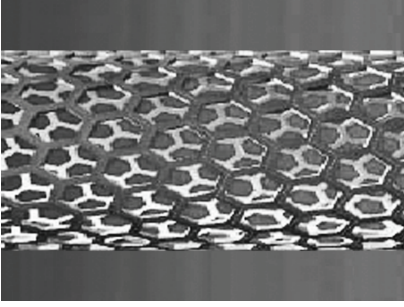


Рис. 1.98. Одностенная УНТ

родные нанотрубки (УНТ) представляют собой однослойные или многослойные полые наноскопические цилиндры диаметром от 0,5 нм.

Если сворачивать трубки относительно различных направлений, то можно получать УНТ с принципиально различающейся структурой и, как следствие, с разными физическими свойствами. Взаимная ориентация гексагональной сетки и оси нанотрубки определяется основной характеристикой нанотрубки, которая называется хиральностью.

Направление сворачивания листа графена задается вектором \vec{C} , который описывается набором целых чисел (n, m) , являющихся его координатами в базисе локальных векторов \vec{a}_1 и \vec{a}_2 , т. е. $C = na_1 + ma_2$ (рис. 1.99). Ось УНТ перпендикулярна направлению сворачивания листа, т. е. вектору \vec{C} . Диаметр УНТ

$$D = \frac{|\vec{C}|}{\pi} = \frac{a\sqrt{3}}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2},$$

где a — расстояние между атомами в гексагональной ячейке, $a = 0,142$ нм.

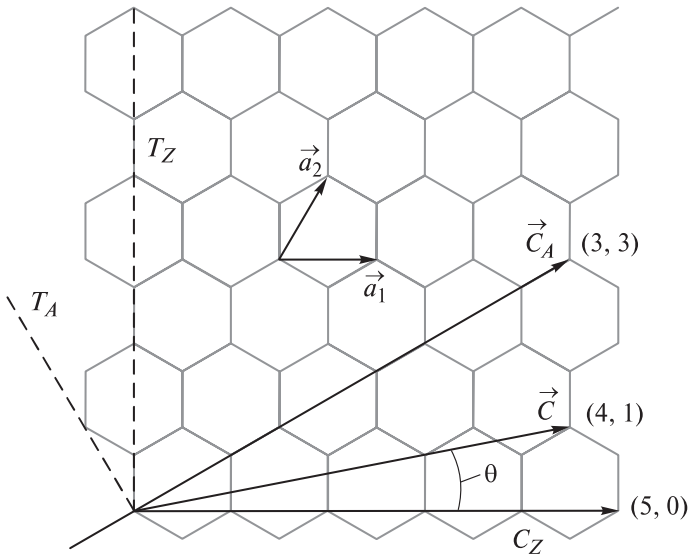


Рис. 1.99. Углы хиральности

Хиральность можно описать также с помощью угла хиральности θ , который задается как угол между векторами \vec{C} и \vec{a}_1 (см. рис. 1.99):

$$\theta = \arctg\left(\frac{m\sqrt{3}}{2n+m}\right) = \arccos\left(\frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+nm+m^2}}\right).$$

Угол хиральности изменяется от 0 до 30°, и его предельным значениям соответствуют две особые конфигурации нанотрубок. На рис. 1.99 штриховыми линиями показаны направления оси УНТ для этих двух случаев. При $C_z = na_1$ получившаяся трубка будет характеризоваться числами $(n, 0)$. Такие трубки называют зигзагообразными (*zigzag*) (рис. 1.100, *a*), в них ось трубки направлена параллельно одной из пар С–С-связей в шестиугольниках решетки. При $C_A = n(a_1 + a_2)$ ось УНТ перпендикулярна одной из пар С–С-связей. Такие трубки называют кресельными (*armchair*) (рис. 1.100, *б*).

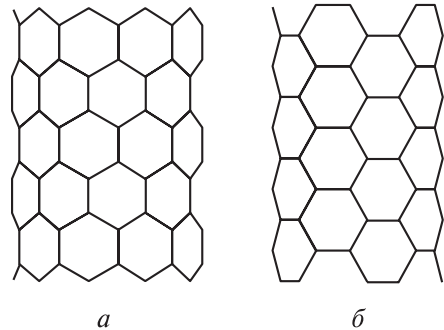


Рис. 1.100. Зигзагообразные (*a*) и кресельные (*б*) УНТ

Нанотрубки существуют не только в форме прямых цилиндров. Разработаны методы получения Т-образных и У-образных нанотрубок.

Основными методами получения УНТ являются:

- разрядно-дуговой метод, основанный на термическом распылении графитового анода в плазме дугового разряда, горящего в атмосфере гелия;
- термическое распыление в дуге в присутствии катализаторов;
- лазерное распыление;
- химическое осаждение из пара.

В настоящее время нет способа выращивания нанотрубок с заданной хиральностью; в одном процессе синтеза образуются нанотрубки с различными хиральностями. Диаметр и длину трубок можно варьировать изменением условий синтеза.

Нанотрубки после процесса получения обычно закрыты многослойными полусферическими головками, каждый слой которых состоит из пяти- и шестиугольных ячеек. Химическая активность головки и стенок различна; головки менее устойчивы, поэтому специальной химической обработкой можно удалять головки и получать нанотрубки с открытыми концами.

Однослойные нанотрубки получают специальными методами синтеза. В остальных методах большая часть получаемых трубок многослойные, они содержат от двух до десятков слоев. Нанотрубки обладают хорошими механическими характеристиками. Они в 50–1000 раз прочнее стали и имеют в 6 раз меньшую плотность (1,3...1,4 г·см⁻³). Предел прочности однослойных УНТ, по разным оценкам, составляет 50...150 ГПа. Относительное удлинение УНТ до разрушения 10...15 %, т. е. они обладают и достаточно высокой пластичностью.

Большая часть получаемых трубок многослойные, они содержат от двух до десятков слоев. Многослойные УНТ имеют некоторые отличительные особенности. Считается, что предел прочности и упругость многослойных УНТ выше по сравнению с однослойными, однако их гибкость падает с ростом числа слоев. Внутренняя нанотрубка способна выдвигаться из многослойной УНТ, а затем втягиваться обратно под действием сил Ван-дер-Ваальса подобно пружине. Такое перемещение внутренней УНТ происходит практически без трения. Силы трения, возникающие при вращении внутреннего слоя относительно внешних, также очень малы, что позволяет рассматривать многослойную УНТ как почти идеальный подшипник.

Высокие механические параметры УНТ обусловлены двумя основными факторами. Во-первых, в нанотрубках концентрации дефектов, приводящих к ухудшению механических свойств, значительно ниже по сравнению с традиционными материалами, а во-вторых, УНТ обладают способностью к перестройке углерод-углеродных связей под нагрузкой, в частности при изгибе. За счет последнего эффекта шестиугольные ячейки стенок УНТ могут перестраиваться в пятиугольные или семиугольные, что приводит к изменению не только механических, но и электрических свойств УНТ.

Нанотрубки могут проявлять металлические или полупроводниковые свойства. Проводимость УНТ зависит от угла хиральности. Считается, что чисто металлическими свойствами обладают кресельные УНТ, а остальные, удовлетворяющие приведенному выше соотношению, — полуметаллическими. Электронные состояния последних не образуют одной широкой непрерывной энергетической зоны проводимости, а разбиваются на отдельные подзоны. Ширина запрещенной зоны полупроводниковых УНТ обратно пропорциональна диаметру трубки, поэтому изменение диаметра может привести к снижению или увеличению проводимости УНТ. Многослойные УНТ обычно проявляют металлические и полуметаллические свойства, даже если они состоят из полупроводниковых нанотрубок. Это обусловлено влиянием сил взаимодействия между трубками, которое приводит к значительному сокращению энергетической щели между валентной зоной и зоной проводимости.

Нанотрубки могут выступать в роли полупроводников и использоваться для изготовления транзисторов (рис. 1.101). Ожидается, что плотность размещения транзисторов будет в 10 раз больше, чем в современных чипах, и они также будут более экономичными.

Нанотрубки с металлическим типом проводимости могут пропускать ток плотностью до 10^9 А/см², что примерно в 1000 раз больше по сравнению с традиционными металлическими проводниками. Это объясняется тем, что УНТ при не слишком большой их длине являются баллистическими проводниками.

Уникальные свойства нанотрубок делают их одним из основных материалов наноэлектроники. Решение проблемы широкого прикладного использования УНТ во многом зависит от стоимости производства нанотрубок в макроскопических масштабах. Несмотря на высокую стоимость производства УНТ, такие их уникальные свойства, как сверхминиатюрные размеры, высо-

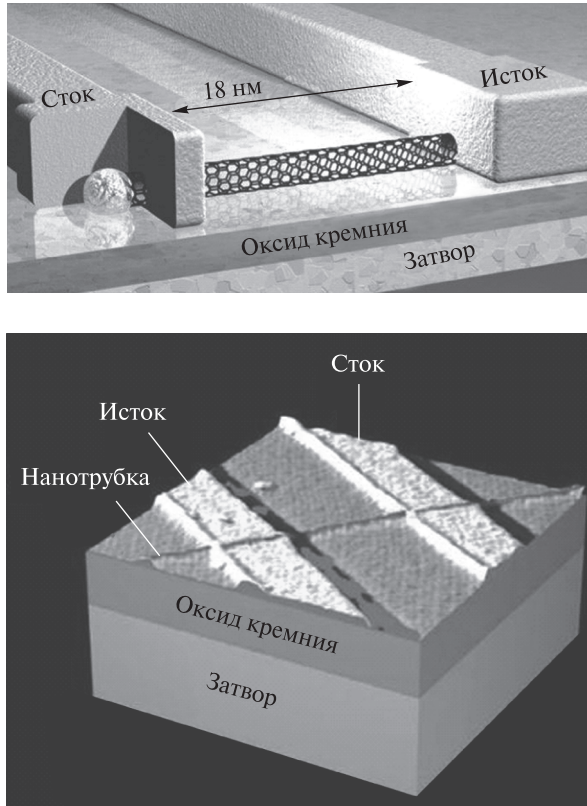


Рис. 1.101. Транзисторы на основе нанотрубок (<http://faculty.ifmo.ru/mv/foto/foto/nauka>)

кая механическая прочность, устойчивость к химическим воздействиям, хорошая электропроводность и др. указывают на возможность их эффективного применения в областях нанoeлектроники, водородной энергетики, химических технологий.

1.19.3. ГРАФЕН

Графен (*graphene*) представляет собой изолированный моноатомный слой графита (рис. 1.102). Это слой атомов углерода, размещенных в узлах гексагональной двумерной кристаллической решетки. Графен можно рассматривать в качестве исходного материала для построения других углеродных форм.

Графен относится к наиболее прочным материалам и имеет очень высокий коэффициент теплопроводности при комнатной температуре — около $5 \cdot 10^3$ Вт/(м·К), что почти в 15 раз выше по отношению к меди и в 1,5 раза превышает аналогичный показатель для УНТ.

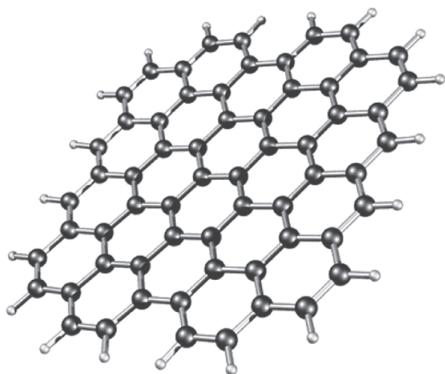


Рис. 1.102. Графен (technolenta.ru)

Электрические свойства графена определяются особенностями его электронной структуры. У графена валентная зона касается зоны проводимости в точках, соответствующих вершинам шестиугольника, т. е. узлам кристаллической решетки. Вблизи этих точек энергия электронов линейно зависит от волнового вектора в отличие от параболического закона дисперсии для периодических структур, согласно которому энергия носителя пропорциональна квадрату волнового вектора. При обычном туннелировании вероятность проникновения частицы в область за барьером уменьшается с ростом его высоты и ширины. В графене электрон или дырка, движущиеся перпендикулярно барьеру, преодолевают его с единичной вероятностью вне зависимости от значений высоты и ширины. Подвижность носителей заряда достигает в графене $(1,5-2,0) \cdot 10^4$ см/(В·с), что приблизительно на порядок выше по сравнению с кремнием.

Вырезая ленты с кресельной или зигзагообразной структурой, можно изменять их проводимость, т. е. получать ленты с металлической или полупроводниковой проводимостью подобно рассмотренным выше УНТ. Для полупроводниковых графеновых нанолент экспериментально подтверждена обратная зависимость ширины энергетической щели от поперечного размера ленты.

В настоящее время графеновые наноленты рассматриваются как наиболее перспективный заменитель кремния в качестве полупроводникового материала для наноэлектроники. Такие наноленты могут использоваться наряду с УНТ и фуллеренами в качестве добавок при создании новых материалов.

В настоящее время графеновые наноленты рассматриваются как наиболее перспективный заменитель кремния в качестве полупроводникового материала для наноэлектроники. Такие наноленты могут использоваться наряду с УНТ и фуллеренами в качестве добавок при создании новых материалов.

1.19.4. ФУЛЛЕРЕНЫ И ФУЛЛЕРИТЫ

Атомы углерода, испарившиеся с разогретой поверхности графита, соединяясь друг с другом, могут образовывать не только нанотрубки, но и другие молекулы, представляющие собой выпуклые замкнутые многогранники, например в виде сферы или эллипсоида. В этих молекулах атомы углерода расположены в вершинах правильных шести- и пятиугольников, из которых составлена поверхность сферы или эллипсоида.

Все эти молекулярные соединения атомов углерода названы фуллеренами по имени американского инженера, дизайнера и архитектора Р. Фуллера, применявшего для постройки куполов своих зданий пяти- и шестиугольники, являющиеся основными структурными элементами молекулярных каркасов всех фуллеренов. Фуллерены представляют собой шарообразные молекулы, состоящие из 60, 70, 76 (C_{60} , C_{70} , C_{76} соответственно) и более атомов

углерода. Самым изученным является фуллерен C_{60} , который был открыт в 1985 г. в экспериментах по лазерному испарению графитовой мишени. Масс-спектрометрический анализ продуктов испарения показал, что в их составе есть частицы с массовым числом 720, соответствующим 60 атомам С.

Поверхность молекулы C_{60} представляет собой многогранник, состоящий из 20 шестиугольных и 12 пятиугольных граней (рис. 1.103). Диаметр молекулы C_{60} составляет около 0,7 нм, а диаметр ее внутренней полости — около 0,5 нм.

Фуллерен C_{60} способен присоединять атомы многих элементов, которые могут размещаться в его внутренней полости. Это позволяет направленно влиять на свойства фуллерена. Так, при легировании его атомами щелочных металлов он приобретает достаточно высокую электропроводность. Фуллерены находят применение при производстве аккумуляторных батарей; изучаются возможности создания на их основе оптических затворов, устройств для записи информации и элементов солнечных батарей. Молекулы C_{60} пригодны также для применения в качестве добавок при создании различных наноматериалов и присадок для ракетного топлива.

Из фуллеренов при определенных условиях могут образовываться молекулярные кристаллы — фуллериты (рис. 1.104).

Фуллериты имеют низкую плотность ($1,7 \text{ г/см}^3$) по сравнению с графитом и алмазом ($2,3 \text{ г/см}^3$ и $3,5 \text{ г/см}^3$ соответственно), но их твердость сопоставима с твердостью алмаза. Фуллериты, как и фуллерены, легко поддаются легированию различными элементами, что позволяет, в частности, широко варьировать их электрические свойства. Обычный кристалл фуллерита является полупроводником с шириной запрещенной зоны 1,5 эВ. Легирование щелочными металлами увеличивает проводимость фуллерита на несколько порядков. Получены даже сверхпроводящие кристаллические пленки C_{60} , для которых эффект сверхпроводимости наблюдался при температурах около 10...40 К. Основные направления применения фуллеритов схожи с направлениями применения фуллеренов.

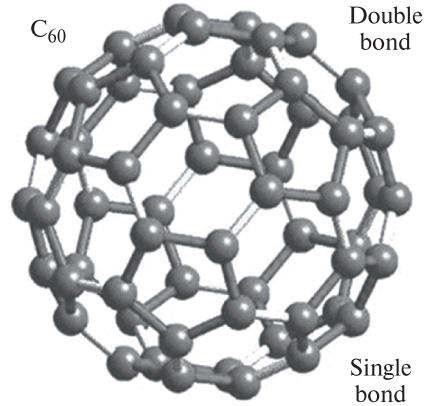


Рис. 1.103. Фуллерен (www4.nau.edu)

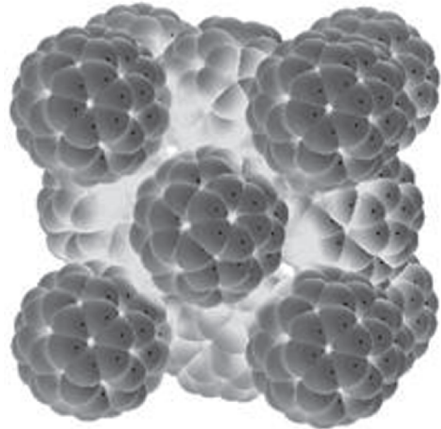


Рис. 1.104. Кристаллическая структура фуллерита (modifier.ru)

Тесты к лекции 1.19

1. Что такое нанотрубка?

- а) цилиндр, полученный при свертывании плоской гексагональной сетки графита без швов;
- б) цилиндр, полученный при выдавливании графита через пресс-форму;
- в) цилиндр, полученный при вырезании из куска графита специальным инструментом.

2. Что такое хиральность нанотрубки?

- а) взаимная ориентация гексагональной сетки и оси нанотрубки;
- б) возможность совмещаться со своим зеркальным отражением;
- в) взаимная ориентация ячеек гексагональной сетки.

3. Чем обусловлены высокие механические параметры углеродной нанотрубки?

- а) во-первых, в нанотрубках концентрации дефектов, приводящих к ухудшению механических свойств, значительно ниже по сравнению с традиционными материалами, во-вторых, УНТ обладают способностью к перестройке углерод-углеродных связей под нагрузкой, в частности при изгибе;
- б) высокой прочностью атома углерода;
- в) высокой прочностью атомарных связей в углеродных структурах.

4. Влияет ли угол хиральности на свойства нанотрубок?

- а) да, сильно;
- б) нет;
- в) да, слабо.

5. Что представляют собой фуллерены?

- а) шарообразные молекулы, состоящие из нескольких десятков атомов углерода;
- б) крупные органические молекулы;
- в) фуллерены представляют собой крупные неорганические молекулы.