

Лекція № 5

Тема: Вуглецеві наноструктури, графен і фулерени. Вуглецеві нанотрубки

ПЛАН ЛЕКЦІЇ

1. Вуглецеві наноструктури, графен і фулерени.
 - 1.1. Класифікація вуглецевих структур.
 - 1.2. Графен.
 - 1.3. Фулерени.
 - 1.4. Фулерити і фулериди.
2. Вуглецеві нанотрубки.
 - 2.1. Методи виготовлення нанотрубок.
 - 2.2. Основні фізичні властивості нанотрубок.

Рекомендована література

1. Поплавко Ю.М. Нанофізика, наноматеріали, наноелектроніка : навчальний посібник / Ю.М. Поплавко, О.В. Борисов, Ю.І. Якименко. – К. : НТУУ «КПІ», 2012. – 300 с.
2. Назаров О.М. Наноструктури і нанотехнології / О.М. Назаров, М.М. Нищенко. – Київ : НАУ, 2012. – 248 с.
3. Погосов В.В. Нанофізика і нанотехнології / В.В. Погосов, Ю.А. Куницький, А.В. Бабіч, А.В. Коротун, А.П. Шпак. – Запоріжжя : ЗНТУ, 2011. – 381 с.
4. Заячук Д.М. Нанотехнології і наноструктури / Д.М. Заячук. – Л. : Львівська політехніка, 2009. – 580 с.

Вуглецеві наноструктури, графен і фулерени

Вуглець у таблиці Менделєєва належить до підгрупи 4А. Атомна маса вуглецю – 12. Електронна оболонка атома вуглецю містить чотири валентні електрони з конфігурацією s^2p^2 , що дозволяє атому вуглецю мати такі валентності: -4 , $+2$, $+4$. Вуглець демонструє велику різноманітність унікальних властивостей. Тому як сам вуглець, так і його сполуки є об'єктами фундаментальних досліджень і застосовуються у багатьох галузях техніки.

Крім аморфної *сажі*, раніше були відомі тільки дві кристалічні (тривимірні) алотропні модифікації вуглецю: *графіт* і *алмаз*. Нещодавно до них додався ще й *фулерит* – нова об'ємна форма вуглецю, яка являє собою кристалічну структуру, що складається з молекул C_{60} .

1. Класифікація вуглецевих структур

Важливим досягненням наноелектроніки стало відкриття **нанорозмірних сполук**, утворених атомами вуглецю: *карбіну*, *графену*, *фулеренів* та *нанотрубок*. Сучасну класифікацію вуглецевих структур показано на рис. 2.6.

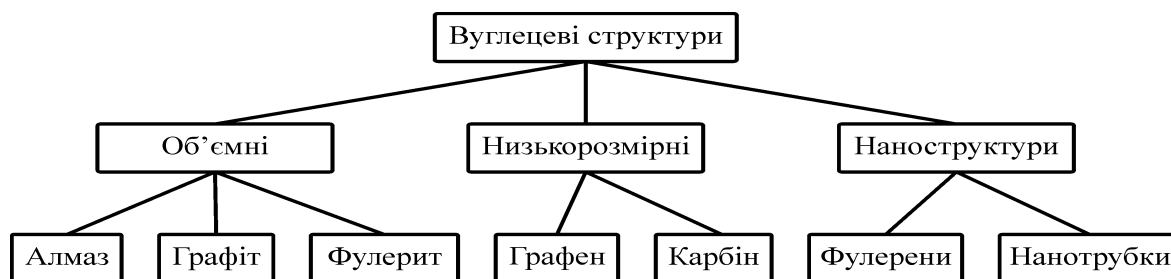


Рис. 2.6. Вуглецеві структури: об'ємні (3D), низькорозмірні (2D і 1D) та наноструктурні

Класичними (об'ємними) структурами вуглецю є алмаз і графіт (рис. 2.6). **Алмаз** – тривимірна (просторова) форма вуглецю – утворений атомами вуглецю в стані sp^3 -гібридизації. У кристалі алмазу кожен атом вуглецю оточений *чотирма* іншими, розміщеними у вузлах тетраедра (рис. 2.7, а). Сусідні атоми з'єднуються між собою сильними ковалентними зв'язками, що й визначає високу твердість алмазу. Відстань між атомами дорівнює 0,154 нм. У **графіті** окремі атоми вуглецю, з'єднуючись між собою, утворюють гексагональну ґратку, у якій кожен атом оточений

трьома сусідніми. У цій квазідвовимірній (площинній) формі вуглецю усі атоми вуглецю перебувають у стані sp^2 -гібридизації (рис. 2.7, б). Безліч таких ґраток розміщуються одна над одною шарами. Участь в утворенні ковалентного хімічного зв'язку із сусідніми атомами беруть по три електрони кожного атома, створюючи σ -зв'язок. Відстань між атомами у вузлах гексагональної ґратки графіту дорівнює 0,142 нм – менше ніж в алмазі. Це означає, що сусідні атоми всередині кожного шару графіту зв'язані між собою дуже міцними ковалентними зв'язками. Але шари з'єднуються один з одним слабкими вандерваальсовими силами, у яких бере участь четвертий електрон атома вуглецю.

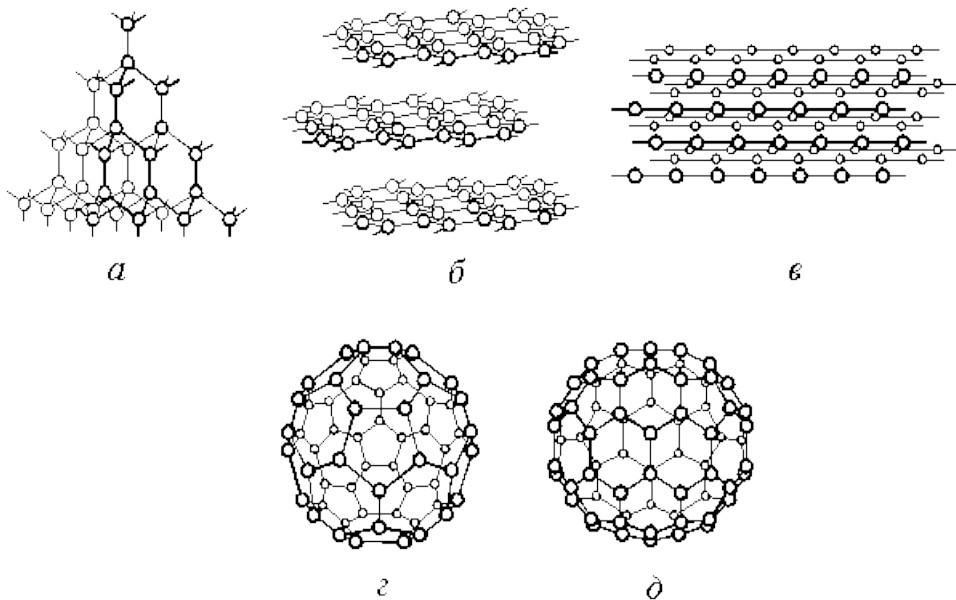


Рис. 2.7. Розміщення атомів вуглецю в різних структурах:

а – алмаз; *б* – графіт; *в* – карбін; *г* – фулерен C₆₀; *д* – фулерен C₇₀

Гексагональні ґратки графіту віддалені одна від одної на відстань 0,335 нм, що більше ніж у два рази перевищує відстань між атомами всередині ґратки. Зв'язок між шарами називається π -зв'язком. Велика відстань між шарами визначає слабкість сил, що зв'язують шари. Така структура – міцні прошарки, слабо зв'язані між собою, – зумовлює специфічні властивості графіту: зокрема його пластичність, яка пояснюється легким ковзанням шарів відносно один одного, а також низьку твердість й анізотропію властивостей.

Про те, що вуглець може бути ще й у третій алотропній модифікації стало відомо ще у 1960-х роках, коли був уперше добутий *карбін*.

Карбін – це *лінійний полімер вуглецю*, який можна створити у штучних умовах у вигляді довгих ланцюжків атомів вуглецю, паралельних один одному (рис. 2.7, в). Передбачалося, що його структура являє собою упаковання одновимірних лінійних ланцюжків, але й дотепер немає єдиної думки щодо його структури. Зокрема вважають, що карбін є полімером з атомів вуглецю, який не можна розглядати як кристалічну речовину.

Карбін одержують у вигляді волокон, порошку, а також плівок різноманітної структури: довгі неупорядковані ланцюжки, аморфний і квазіаморфний матеріал з мікрокристалічними вкрапленнями, пошарово орієнтовані ланцюжки. Частинки кристалічного карбіну мають огранування і пластинчасту форму кристалів, бувають також частинки у вигляді волокон завдовжки до 10 мм.

Під час конденсації карбіну на підкладках були сформовані його шари, у яких лінійні ланцюжки вуглецю орієнтовані переважно *нормально відносно підкладки*. Ланцюжкова (лінійна) структура карбіну утворюється *sp*-гібридизованим атомом вуглецю. У дуже довгій молекулі карбіну атоми вуглецю з'єднані в ланцюжки по черзі: або потрійними й одинарними зв'язками, або постійно подвійними зв'язками, причому під впливом світла його електропровідність значно збільшується.

Карбін має напівпровідникові властивості, що дозволяють його застосовувати на практиці, зокрема у високотемпературних *фотоелементах*. Завдяки високій біологічній сумісності й нетоксичності карбіну особливо важливого значення набуває його використання в медичних технологіях. Карбіноподібний вуглець, а також алмазоподібні вуглецеві плівки, що містять структурні елементи карбіну, вже застосовують у медицині для виготовлення міцних шовних ниток, для покриття тертьових поверхонь штучних суглобів, а зовсім недавно його почали застосовувати і в офтальмології.

Графен – це *площинний полімер вуглецю*, який являє собою шар атомів вуглецю (товщиною один атом), з'єднаних за допомогою *sp²*-

зв'язків у гексагональну двовимірну кристалічну ґратку. Його можна подати як один шар графіту, відділений від об'ємного кристала. Графен характеризується великою механічною жорсткістю і високою теплопровідністю. Висока рухливість носіїв заряду в графені за кімнатної температури робить його перспективним матеріалом для використання у всіляких приладах. Зокрема, графен можна розглядати як один з перспективних матеріалів наноелектроніки, яким у деяких випадках можна замінити кремній в інтегральних мікросхемах.

Фулерени – це молекулярні сполуки, що належать до однієї з нових форм вуглецю і являють собою замкнені багатогранники, складені з атомів вуглецю, які розміщуються на поверхні випуклого багатогранника (рис. 2.7, *г, д*). Відкриття фулеренів було відзначено Нобелівською премією.

Спочатку цей клас сполук був обмежений лише структурами тільки з п'яти- і шестикутних граней. Найбільш стабільна форма фулеренів – молекула C_{60} – замкнений багатогранник, побудований з п'яти- і шестикутних граней. Назва «фулерен» походить від імені американського архітектора Б. Фулера, що застосовував для будування куполів будинків п'яти- і шестикутники, які є основними структурними елементами молекулярних каркасів усіх фулеренів. Імовірним застосуванням фулеренів є оптичні заслони, захисні покриття, фоторезисти субмікронного розміру та матеріали для виготовлення алмазних плівок. Крім того, фулерени і їх різні хімічні похідні разом з напівпровідними полімерами використовують для виготовлення сонячних елементів.

Фулеритами називають конденсовані системи, що складаються з молекул фулеренів. Крім того, актуальними сполуками є **фулериди** – кристали фулеритів, леговані атомами лужних металів. Деякі фулериди демонструють *високотемпературну надпровідність*: наприклад, у фулериді-надпровіднику $RbCs_2C_{60}$ критична температура $T_{кр} = 33$ К.

Клатрати – це наноклітинні матеріали, які слід поставити поряд з графеном і фулереном. Каркаси добре вивчених звичайних (наприклад,

водних) клатратів утворені молекулами води або деяких органічних речовин, наприклад гідрохінону, а впровадженими частинками («гостями») є різноманітні гази й рідини. Але для субмікроелектроніки та наноелектроніки становлять інтерес інші клатрати, які ґрунтуються на кристаликах, ґратки яких являють собою впорядковану систему, що складається з атомів напівпровідникових елементів, наприклад Si, Ge, Sn та ін.

Такі клатрати можуть бути дуже міцними матеріалами, як графен і фулерени. Наноклатрати – це молекулярні ансамблі, в яких підструктури «гостя» і «господаря» сполучені слабкими зв'язками, у той час, як ґратка «господаря» побудована з міцних ковалентних зв'язків, а в її порожнинах розміщуються рухливі атоми або молекули «гостя», здатні коливатися або обертатися всередині призначеного для них об'єму. Ця особливість клатратів зумовила їх особливі термоелектричні властивості: високу електронну провідність з малою теплопровідністю, що визначає високу ефективність клатратів у термоелектричних перетворювачах. Завдяки можливостям зберігання та звільнення інших атомів і молекул (зокрема водню) фулерени й клатрати можуть бути принципово важливі для енергетики майбутнього. Існування клатратів, як і інших типів субмолекулярних ансамблів, визначається не стільки хімічною природою їх речовини, скільки топологічною, геометричною й зарядовою відповідністю підструктур «гостя» і «господаря», що називають комплементарністю.

Вуглецеві нанотрубки – це протяжні циліндричні структури діаметром від одного до декількох десятків нанометрів і довжиною до декількох мікрометрів. Вони складаються з однієї або декількох згорнутих у трубку гексагональних графітових шарів (графенів) і закінчуються напівсферичною головкою. Розрізняють *металеві* й *напівпровідникові* вуглецеві нанотрубки.

Металеві нанотрубки добре проводять електричний струм навіть поблизу абсолютного нуля температур, у той час, як електропровідність напівпровідникових нанотрубок за температури абсолютного нуля

дорівнює нулю і зростає у разі підвищення температури. Напівпровідникові властивості нанотрубок зумовлені щільною на рівні Фермі. У реальних умовах трубки нерідко виходять багат шаровими, тобто являють собою одношарові нанотрубки, вкладені одна в одну.

Трубки мають дуже малий діаметр і являють собою мікрокапіляри. Тому їх застосовують як капсули для активних молекул, для збереження металів і газів та ін. Висока механічна міцність дозволяє застосовувати вуглецеві матеріали на основі нанотрубок як надміцні нитки, сплетені з трубок шнури і композитні матеріали. Широко відомі застосування нанотрубок у мікроелектроніці: транзистори, нанопровідники, прозорі електропровідні поверхні, мініатюрні датчики з ультрависокою чутливістю для виявлення молекул у газовому середовищі або в розчинах, оптичні дисплеї і світлодіоди.

2. Графен

Графен є не просто частиною якої-небудь з інших відомих модифікацій вуглецю (наприклад, графіту). Через особливості енергетичного спектра носіїв заряду він виявляє специфічні електрофізичні властивості, які відрізняють його від інших двовимірних систем.

Графен є плоским двовимірним алотропом вуглецю, так само, як і одностінні нанотрубки є квазіодновимірним алотропом вуглецю, тобто графен – це вуглецева плівка завтовшки один атом. Структуру графену можна уявити у вигляді двовимірного «зрізу» кристалічної гексагональної ґратки графіту (рис. 2.8). У графені атоми вуглецю з'єднані у вигляді бджолиних стільників. Кожен атом вуглецю оточений трьома найближчими сусідніми атомами, а зв'язок у площині є sp^2 -гібридацією. Шар графену можна було б згорнути в нанотрубку, або зв'язати в фулерен, або виготовити з нього шаруватий графіт.

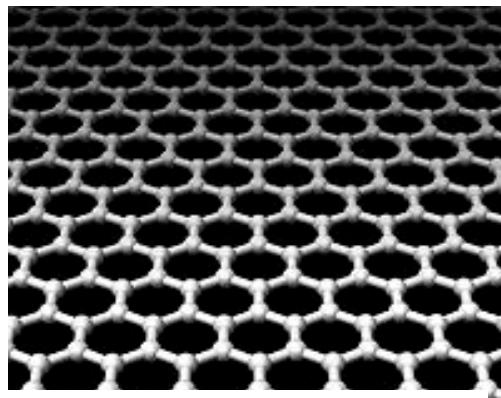


Рис. 2.8. Кристалічна структура графену – гексагональна ґратка

Графен винайдено й кваліфіковано лише недавно (у 2004 р.), однак його дослідження викликало підвищений інтерес. Відкриття незвичайних властивостей графену відзначено Нобелівською премією у 2010 р.

Особливий інтерес до графену з'явився вже після відкриття вуглецевих нанотрубок, для яких уся первісна теорія властивостей будувалася на спрощеній моделі нанотрубки як розгорнутого циліндра. Тому й теорія властивостей графену (як додаток до нанотрубок) добре розроблена. Раніше вважалося, що вільну ідеальну двовимірну плівку створити неможливо через її нестійкість до згортання та плавлення. Проте натеper графен успішно синтезується.

Спочатку основний спосіб отримання графену ґрунтувався на механічному відщепленні шарів графіту. Крім порівняно простого методу відшаровування від графіту, графен отримують механічним зрізанням верхнього шару графітового блока з наступним поділом його на атомарні моношари за допомогою лазера. Цей метод дозволяє виготовляти якісні зразки графену, що мають високу рухливість носіїв заряду. Однак метод відщеплення не припускає масштабного виробництва, оскільки є ручною процедурою. Відомий і інший спосіб виготовлення графену – метод термічного розкладання підкладки карбіду кремнію; такий метод набагато ближчий до промислового виробництва.

Один з напрямів застосування полягає у використанні графену як дуже чутливого сенсора для виявлення окремих молекул хімічних речовин на поверхні плівки. Досліджували такі речовини, як NH_3 , CO , H_2O , NO_2 . Сенсори розміром $1 \times 1 \text{ мкм}^2$ використовували для детектування приєднання окремих молекул NO_2 до графену. Принцип дії цього сенсора полягає в можливості різних молекул у графені відігравати роль донорів чи акцепторів, що, у свою чергу, змінює електричний опір графену.

Досліджено вплив різних домішок на провідність графену. Було показано, що молекула NO_2 є ефективним акцептором завдяки своїй парамагнітній властивості, а діамагнітна молекула N_2O_4 створює енергетичний рівень, близький до точки електронейтральності. У загальному випадку

домішки, молекули яких мають магнітний момент (неспарений електрон), характеризуються більш сильними легувальними властивостями.

Вивчення графену показало, що він завдяки своїй високій міцності й електропровідності є не тільки цінним матеріалом для ряду галузей промисловості, але й може використовуватися для проведення експериментів з перевірки положень теорії відносності. Річ у тім, що в графені електричні заряди поводяться як релятивістські частинки з нульовою масою спокою. Як відомо, поблизу діраківських точок квазічастинки (у цьому випадку – це електрони і дірки) характеризуються **лінійним** законом дисперсії. Ці частинки, відомі як безмасові ферміони Дірака, раніше були передбачені теорією відносності Ейнштейна й описані рівнянням Дірака.

Таким чином, графен – двовимірний вуглець – має електронні властивості, зовсім не схожі на властивості інших матеріалів електронної техніки. Графен є напівпровідником, але його незвичайна властивість полягає в тому, що ширина забороненої зони в ньому точно дорівнює нулю.

Унікальна зонна структура графену зумовлює екзотичні ефекти, які можуть сприяти вдосконаленню характеристик електронних приладів. На відміну від більшості матеріалів швидкість носіїв заряду в графені не зменшується ні поблизу верху валентної зони, ні біля дна зони провідності. Вона стала у всіх зонах, включаючи точку, де зона провідності і валентна зона стикаються. Крім того, що графен не має забороненої зони кінцевої ширини (інші напівпровідникові матеріали характеризуються шириною забороненої зони 1–2 еВ), енергія електрона в графені є лінійною функцією його імпульсу в двовимірному шарі (в усіх інших квазідвовимірних матеріалах енергія електронів пропорційна квадрату імпульсу).

Така лінійна дисперсійна залежність енергії від імпульсу подібна до закону дисперсії *фотонів у вільному просторі*, яка описується рівнянням Дірака. Це означає, що електрони в графені рухаються з постійною швидкістю незалежно від напрямку їх імпульсу, тобто поводяться як фотони. Це справедливо і в граничному випадку – в точці Дірака, де гу-

стина станів зникає. Ця особливість графену зумовлює існування в ньому цілочислового квантового ефекту Холла.

З нових фізичних результатів експериментів з графеном варто відзначити деякі релятивістські ефекти. Зокрема, безмасові ферміони (передбачені Діраком) у магнітному полі набувають динамічної маси, описуваної за допомогою відомого рівняння $E = mc^2$, так само, як її здобувають фотони (бозе-частинки, що не мають маси спокою) під дією сили тяжіння Сонця.

Електронні польові прилади на графені використовують ту обставину, що напруга на заслоні модулює густину станів у графені й перемикає його між точкою Дірака і станами з високою провідністю. Цей механізм перемикавання покладено в основу принципу роботи польового транзистора. На відміну від двовимірних електронних шарів у напівпровідниках, де носії заряду стають нерухомими за низької густини станів, рухливість носіїв заряду в графені залишається високою, навіть коли густина станів стає нульовою в точці Дірака. Тому існує істотна відмінність між напівпровідниковими нанотрубками із забороненою зоною порядку 1 еВ, яка ефективно блокує струм у «вимкненому» (зворотному) режимі, у той час, як стан з низькою провідністю в графені має кінцеву густину струму навіть за температур, близьких до абсолютного нуля. Мінімальна провідність графену визначається дефектами, крайовими ефектами, домішками й підкладкою, на яку його нанесено.

Однак, якщо графен нанесено на підкладку з діелектрика (наприклад, SiO_2), то флуктуації електричного потенціалу підкладки розмивають фізичну картину в точці Дірака, оскільки підкладка частково зв'язує електричні заряди, індукуючи в графені «заряд зображення». У результаті в графені створюється електронно-дірковий безладний фон, і провідність визначається рівнем цього безладу (на відміну від інших матеріалів, де провідність наближається до нуля зі збільшенням неупорядкованості структури).

Для дослідження власних електронних властивостей графену поблизу точки Дірака зразки графену підвішували на золотих або титанових кон-

тактних електродах, щоб уникнути впливу підкладки (рис. 2.9). У цьому випадку мінімальна провідність у точці Дірака за низьких температур наближається до фундаментального теоретичного значення $4e^2/h$.

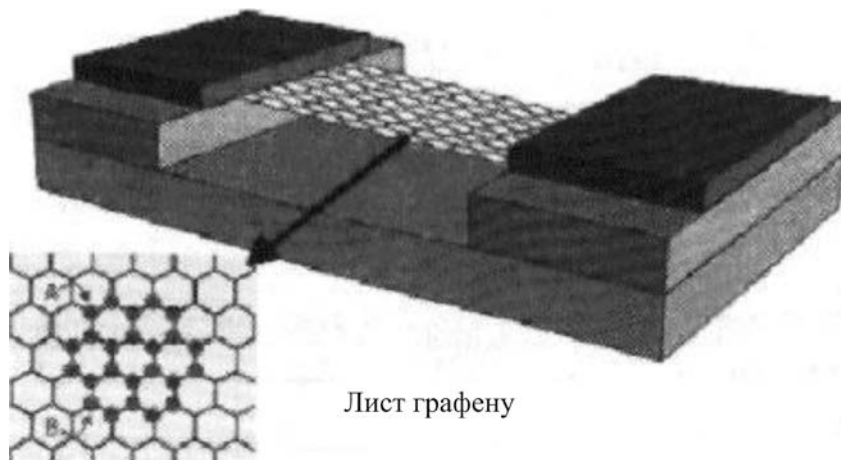


Рис. 2.9. Макет електронного пристрою з підвішеним шаром графену

Провідність графену зменшується через наявність дефектів і домішок, а також механічних напружень між плівкою графену й підкладкою.

Дослідження межі між графеном і стоковим або істокним електродами проводилося сфокусованим променем лазера, напрямленим на графен, нанесений на підкладку, з вимірюванням фотоструму залежно від положення променя лазера. Виявилося, що, крім електронно-діркового «паразитного фону», наведеного в графені підкладкою, краї графенової пластинки мають провідність p -типу. Це означає, що в разі переходу між n - та p -типами провідності залежно від напруги на заслоні крайові області перемикаються раніше за центральну. Тому можна реверсувати крайові ефекти хімічними методами й змінювати концентрацію носіїв по краях графену або в його центральній частині. Якщо довжина каналу транзистора менша за 5 нм, то немає потреби використовувати в транзисторі підкладку. Якщо довжина графенового каналу менша ніж 1 нм, транзистор може керуватися лазерним променем.

Перехід між станами з високою і низькою провідністю залежно від напруги на заслоні у графені є дуже різкою функцією, а густина станів у точці Дірака зменшується до 10^{10} см^{-2} . Для кімнатних температур рух-

ливість електронів становить $10^4 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Ця рухливість значно вища, ніж рухливість носіїв заряду в існуючих кремнієвих приладах.

Дуже великі значення рухливості в графені свідчать, що електрони в ньому рухаються за балістичним механізмом. Це означає, що транзистори з графеновими каналами можуть працювати у гігагерцовому діапазоні частот.

Компанія IBM розробила транзистор на основі графену, який працює на частоті 26 ГГц. Структуру транзистора з каналом із графену показано на рис. 2.10.

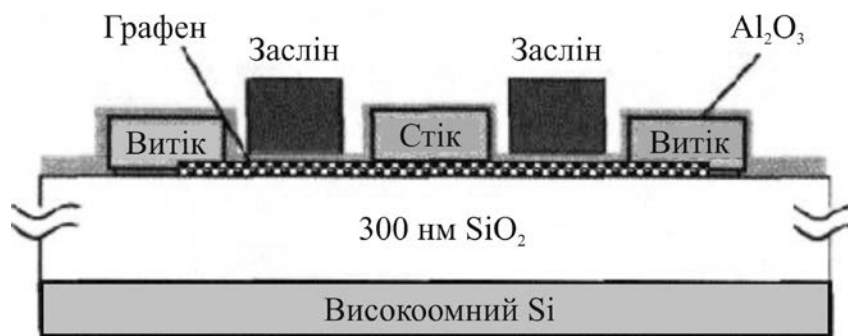


Рис. 2.10. Структура транзистора з каналом із графену

Виявлено, що покриття деталей транзистора шаром діелектрика Al_2O_3 приблизно в чотири рази зменшує провідність транзистора і зміщує положення мінімуму провідності в бік значно менших напруг заслона. Крім того, після пасивації Al_2O_3 залежність провідності від напруги заслона набуває гістерезисного характеру, що можна використати для створення пристроїв пам'яті. Частотна залежність коефіцієнта підсилення транзистора за струмом також сильно залежить від наявності пасивувального шару Al_2O_3 : після пасивації підсилення зростає в 2–4 рази, а частотна залежність підсилення стає лінійною в подвійному логарифмічному масштабі.

Структура транзистора з каналом у вигляді «підвішеного» шару графену (рис. 2.10) аналогічна структурі транзистора з каналом із нанотрубки. Відмінність від транзистора з каналом на нанотрубці полягає в стані низької провідності графену (транзистор має кінцеву густину струму навіть за температур, близьких до абсолютного нуля). Металеві електроди контак-

тують з моношаром графену, підвішеним над кремнієвою підкладкою. Такий прилад має надвисоку рухливість носіїв заряду і дуже вузький перехід в точці Дірака. Напруга на заслоні модулює густину станів у графені й перемикає його між точкою Дірака й станами з високою провідністю.

3. Фулерени

Фулерени являють собою нову форму вуглецю – *молекулярну*. Виявлено, що молекули чистого вуглецю можуть мати замкнену поверхню у формі сфери або сфероїда. Зовнішня електронна оболонка s^2p^2 забезпечує досить стійкі зв'язки, коли сусідні атоми утворюють п'яти- й шестикутники, з яких формуються *кластери вуглецю*. Ця ж структура оптимальна для найбільш стійких кластерів вуглецю. Наприклад, структура C_{60} містить 12 правильних п'ятикутників (пентагонів) і 20 нерівносторонніх шестикутників (гексагонів), і в ній слід розрізняти два типи зв'язків. Один з них *подвійний* і є загальною стороною двох шестикутників, а другий – *одинарний* – є загальною стороною п'яти- й шестикутника. Експериментально встановлено, що довжина сторін C–C, які з'єднують два гексагони, дорівнює 0,139 нм, тоді як довжина сторін C–C, що з'єднують гексагон з пентагоном, – близько 0,144 нм. Довгі сторони в ґратці зв'язків C_{60} відповідають одинарним, а більш короткі – подвійним зв'язкам. Таким чином, шестикутники, що складають структуру молекули C_{60} , мало відрізняються від правильних шестикутників, які є основою графіту, у якому сторона правильного шестикутника дорівнює 0,142 нм.

Відкриття у 1985 р. цієї молекулярної форми вуглецю дозволило розширити коло нових синтезованих матеріалів з надзвичайними фізико-хімічними властивостями. Почалося з повідомлення, що мас-спектри парів графіту, добутих у результаті впливу на графіт лазерним променем, мають інтенсивний пік масою 720 (12×60), походження якого пояснювалося наявністю молекул C_{60} . Інший, менш інтенсивний пік, який відповідає масі 840 (12×70), зумовлений молекулою C_{70} .

Згодом у мас-спектрах продуктів випаровування графіту були виявлені інші стабільні кластери C_n , де $n = 32, 44, 50, 58, 60, 70, 72, 78, 80, 82$ і т. д. Але найбільш стабільними з них є C_{60} і C_{70} . Молекули C_{60} і C_{70} й інші, які мали форму *замкненої поверхні*, стали називати *фулеренами*. Форма фулерену C_{70} схожа на м'яч для гри в регбі. Довжини зв'язків змінюються в межах 0,137–0,147 нм. Найкоротші зв'язки з'єднують вершини двох різних пентагонів. Найбільш довгі зв'язки розміщені в п'ятикутних комірках. Висота молекули C_{70} дорівнює 0,78 нм. Екваторіальна площа має діаметр 0,694 нм і звужена на 0,05 нм.

Фулерен C_{60} показано у вигляді зрізаного ікосаедра на рис. 2.11, а, а електронне оточення цього фулерену – на рис. 2.11, б.

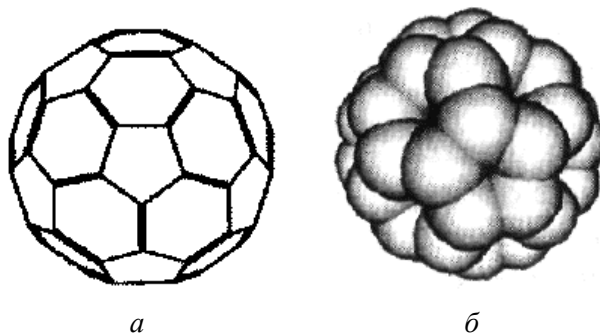


Рис. 2.11. Різні моделі фулерену C_{60} : а – шести- та п'ятигранники зрізаного ікосаедра; б – електронна хмара на поверхні фулерену

Під час вивчення властивостей фулеренів було виявлено надзвичайно високу механічну й хімічну стійкість молекули C_{60} . Для окремої молекули C_{60} характеристикою цієї властивості є модуль об'ємного стиснення: молекула C_{60} менше стискається, ніж кристал алмазу. Цей факт відповідає тому, що атоми вуглецю в гексагональних ґратках зв'язані між собою ковалентними зв'язками, які **міцніші, ніж в алмазі**.

Ендофулеренами називають такі фулерени, в яких усередині молекули фулерену розміщено один або кілька *невуглецевих атомів*. Це утворення є одним з прикладів наноклатратів.

Використовується та обставина, що фулерени всередині порожні (для C_{60} діаметр порожнини дорівнює 0,4 нм). Така порожнина може вмістити

будь-який атом; сторонній атом закритий суцільною оболонкою, що складається з атомів вуглецю. Якщо в молекулу фулерену вводяться атоми металу, то такі ендоедральні комплекси називають *металфулеренами*. Це своєрідні наноконтейнери, які вважають досить перспективними для застосування у нанотехнології і нанохімії. Структуру молекули ендофулерену показано на рис. 2.12.

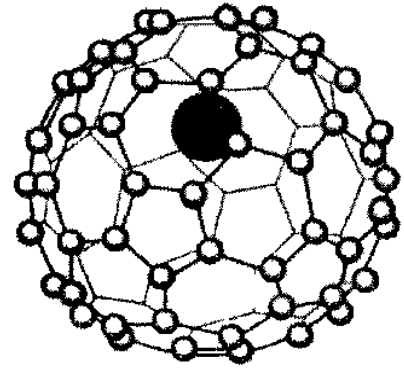


Рис. 2.12. Структура молекули ендофулерену

Ендофулерени можна створювати декількома способами:

- упровадженням іонів сторонніх атомів під час іонної імплантації;
- проникненням усередину фулеренів дрібних частинок (протонів, нейтронів) з наступним приєднанням електронів;
- захопленням фулеренами сторонніх іонів або атомів унаслідок великих амплітуд коливань атомів молекули фулерену.

Метод *іонної імплантації* є одним з найбільш ефективних. Для створення ендофулеренів використовують стандартне іонне джерело або тліючий розряд. У разі застосування цієї технології спостерігається максимум енергії проникаючих у фулерен бомбардувальних іонів, що вказує на існування деякого «енергетичного вікна» для утворення ендофулеренів.

Наявність максимуму легко пояснити. Якщо енергії малі, то іонам не вдається перебороти енергетичний бар'єр, що перешкоджає їх проникненню усередину фулерену. У разі дуже великих енергій зіткнення іона з молекулою фулерену призводить до її руйнування.

Для іонів великого радіуса енергія, необхідна для проникнення усередину молекули фулерену, вища, і тому енергія, що відповідає максимуму виходу ендофулеренів, більша. Ендоедральних комплексів різних типів стає дедалі більше, у тому числі й комплексів з рідкісноземельними елементами: Sm-C₆₀, Yb-C₆₀, Gd-C₈₂, Pr-C₈₂, Lu-C₈₂.

Великі за розміром фулерени, такі як C₂₄₀, C₃₄₀, C₉₆₀, можуть містити

менші фулерени, утворюючи концентричні шари, вставлені один в один. Аналогічний ефект спостерігається в багатошарових нанотрубках.

Перспективи застосування фулеренів різноманітні. Найбільш цікавим є застосування фулеренів у нанотехнологіях. Проміжне положення, що займають наночастинки під час переходу від кристалів до окремих молекул і атомів, визначає їхні особливі властивості порівняно з кристалами, молекулами й атомами. Наноструктурні матеріали мають унікальні фізичні властивості, що спонукає до науково-прикладних досліджень фізиків і хіміків.

Одним з типів наноструктурних матеріалів є **метал-фулеренові плівки**, що осаджуються у вакуумі. За малих (приблизно 1 %) концентрацій фулеренів у плівках титан-фулерен структуроутворювальні частинки (зерна) мають округлу форму й розміри 15–40 нм. Зменшення розмірів зерен зі збільшенням концентрації фулерену зумовлюється малою рухливістю молекул C_{60} на поверхні зростаючої плівки і відповідно обмеженням ними міграції атомів на поверхні металу. Таким чином, додавання фулеренів у сплави може бути способом створення наноструктурних матеріалів.

Фулерени можуть бути **сорбентами**, оскільки вони мають високу сорбційну здатність. Про це свідчить зміна їхніх властивостей у різних газових середовищах. Під час експозиції на повітрі фулеренових плівок, створених у вакуумі, їх електричний опір зростає. Масове використання водню як екологічно чистого джерела енергії багато в чому залежить від ефективності способу його збереження і транспортування. Для використання як водень-акумулювальної матриці натеper найбільше придатні вуглецеві матеріали, особливо фулерени, які після гідрування всіх подвійних зв'язків могли б містити до 7,7 % водню (тобто $0,92 \text{ м}^3 \text{ H}_2$ на $1 \text{ кг } C_{60}H_{60}$).

Ефект нелінійної оптичної прозорості розчинів і сполук, які містять фулерени, дає змогу їх використовувати як основу **оптичних заслонів** – обмежувачів інтенсивності лазерного випромінювання видимого й інфрачервоного діапазонів. Гранична інтенсивність, що характеризує оптичний заслін на основі фулеренів, у кілька разів нижча ніж відповідне значення

для матеріалів, традиційно використовуваних для подібних цілей. Діапазон оптичного обмеження фулерену C_{60} перебуває у межах довжин хвиль 400–700 нм, а більших фулеренів (C_{70} , C_{78} , C_{84}) – у видимій і ближній інфрачервоній областях. Оптичні обмежувачі, що ґрунтуються на фулеренових матеріалах, мають високу швидкодію – до декількох фемтосекунд.

4. Фулерити і фулериди

Кристалічну модифікацію вуглецю, що складалася з молекул C_{60} , було вперше виявлено в 1990 р. і названо **фулеритом**. Фулерени характеризуються високою електровід'ємністю, тобто здатністю притягувати до себе електрони. Тому вони вступають в хімічні реакції з іншими атомами та іонами, іноді утворюючи кристалічні структури.

З'ясувалося, що фулерени можуть утворювати різні сполуки й комплекси як із простими елементами, так і з їхніми сполуками. Такі матеріали стали називати **фулеридами**. Вивчення властивостей і застосування фулеритів та фулеридів стосується фізики, хімії, математики, біології, матеріалознавства, медицини й архітектури. Інтерес до них підтримується перспективами їх застосування у наноелектроніці, енергетиці та у створенні нових полімерів.

Кристали-фулерити можуть мати різну структуру, але найчастіше це щільнопакована гексагональна центрована кристалічна (ГЦК) структура зі сталою кристалічної ґратки 1,417 нм (рис. 2.13). Відстань між двома сусідніми молекулами фулеренів становить 1,002 нм. Координаційне число молекул фулерену в ГЦК структурі фулериту дорівнює 12. З

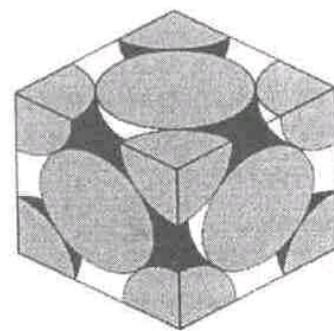


Рис. 2.13. Елементарна комірка ГЦК ґратки фулериту

урахуванням того, що радіус молекули C_{60} дорівнює 0,353 нм, відстань між найближчими сусідніми атомами вуглецю становить 0,294 нм, що значно менше, ніж відстань між гексагональними ґратками в графіті (0,335 нм). Установлено, що міжмолекулярні сили у фулериті є вандерваальсовими.

Елементарна комірка фулериту містить вісім тетраедричних порожнин і чотири октаедричні порожнини, кожна з яких оточена відповідно чотирма й шістьма молекулами C_{60} . Саме ця обставина сприяє утворенню більш складних кристалів на основі фулеренів – фулеридів.

Молекули C_{60} , що містяться у вузлах кристалічної ґратки фулериту, швидко обертаються. За даними ядерного магнітного резонансу частота такого обертання за температури $T = 300$ К становить близько 10^{12} Гц. Молекули в ГЦК ґратках фулериту займають чотири нееквівалентні положення. Кожна з чотирьох молекул ГЦК куба обертається біля однієї з осей кристала на один і той самий кут – 24° . Локалізація обертання здійснюється за рахунок $C = C$ зв'язку, який примикає до центра п'ятикутника сусідньої молекули, що має більш низьку електронну щільність. Усе це вказує на те, що між молекулами існує не тільки молекулярна, але й слабка кулонівська взаємодія.

У процесі охолодження твердого фулериту до температури 250 К виявлено *фазовий перехід першого роду*, коли ГЦК ґратка перебудовується у просту кубічну ґратку. Фазове перетворення майже не змінює сталої кристалічної ґратки фулериту, але частота обертання молекул фулерену знижується у мільйони разів. Природу такого фазового переходу пов'язують з тим, що за температури $T = T_{\min}$ у кристалах фулериту відбувається фіксація окремих кластерів C_{60} , тоді як за кімнатних температур обертання молекул не дозволяє визначити їх орієнтацію. Під час нагрівання спостерігається «розморожування» обертального руху окремих молекул C_{60} , і тому фазовий перехід, що відбувається в інтервалі температур 250–260 К, класифіковано як перехід *орієнтаційного впорядкування* першого роду.

Вимірювання модуля Юнга E і поглинання звуку на частоті 10 кГц показали, що в околі фазового переходу в ГЦК модуль Юнга зменшується на 8%, що важко пояснити вандерваальсовською взаємодією. Припускають, що в цьому випадку важливу роль відіграє донорно-акцепторна взаємодія, зумовлена вибором кращої конфігурації молекул C_{60} у ґратці.

Модуль Юнга є характеристикою сил зв'язку в пружних системах, і тому значні зміни енергії взаємодії, що відбуваються під час такого фазового переходу, зумовлюються орієнтаційним упорядкуванням молекул C_{60} .

Крім фазового переходу, у фулериті C_{60} виявлено також значне загасання звуку поблизу 160 К з максимумом, характерним для релаксаційного процесу (рис. 2.14). Як відомо, максимум загасання пружних хвиль спостерігається за умови $\omega\tau = 1$, де ω – колова частота; τ – час релаксації. У релаксаційних процесах, зумовлених дифузійною перебудовою атомів у кристалічній ґратці, час релаксації змінюється за законом $\tau = \tau_0 \exp(-E/kT)$, де τ_0 – множник, який відповідає мінімальному часу релаксації у цьому процесі; E – енергія активації; k – стала Больцмана. Ці дані дозволили припустити можливе дифузійне переміщення молекул C_{60} з однієї позиції в іншу в простих кубічних ґратках у разі циклічних механічних напружень.

Фулерен C_{70} (який має не сферичну форму, а іншу, схожу на м'яч для гри у регбі) також може створювати кристали-фулерити. Але анізотропна форма фулерену C_{70} має перешкоджати вільному обертанню молекули C_{70} під час утворення кристалічної структури, що й підтверджується в експериментах. Фулерит із молекул C_{70} кристалізується в ГЦК ґратку й у ньому також спостерігаються переходи в низькотемпературну фазу: один за температури 276 К, а другий – за температури 337 К.

Фулерити є напівпровідниками із шириною забороненої зони 1,50–1,95 еВ. Електронний стан молекули й зонна структура кристала C_{60} є

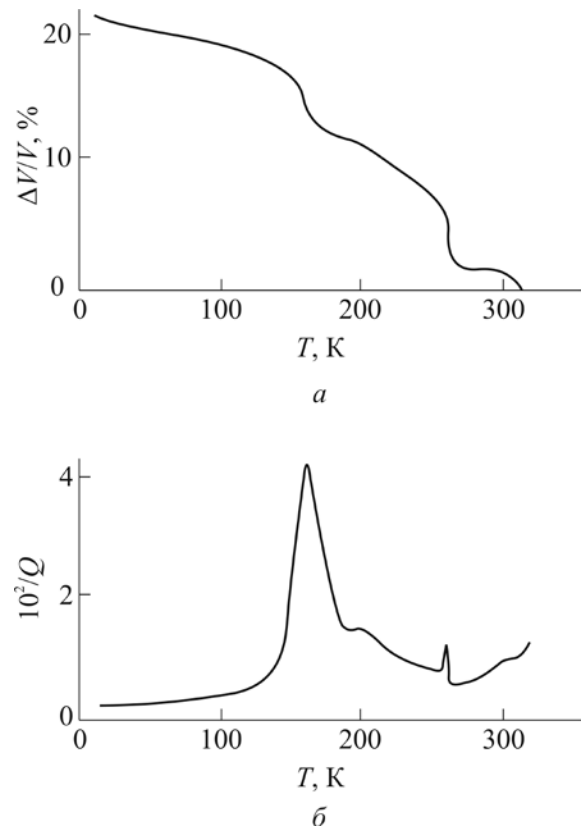


Рис. 2.14. Температурні залежності відносної зміни швидкості звуку (а) та поглинання звуку (б)

об'єктом інтенсивних досліджень. Розглядаючи молекулу C_{60} як симетричну, можна зробити висновок про можливість існування одно-, три-, чотири- й п'ятикратно вироджених електронних термів у молекулі C_{60} . Вважається, що під час утворення кристалічного стану електронні терми розширюються в електронні зони. Завдяки цьому енергетичні спектри фулеритів відрізняються від спектрів алмазу й графіту і дуже складні за структурою.

Основним методом вивчення електронної структури фулеритів є фотоемісія, для чого використовуються кванти з енергією від 20 еВ до 2–3 кеВ. Як вважається, інтенсивність ліній спектрів фотоемісії залежно від енергії рівня збудження створює картину густини електронних станів досліджуваного зразка.

Спектр фулериту відрізняється від спектрів алмазу та графіту і дуже складний за структурою в діапазоні 0–25 еВ. Ще одна особливість спектра – вузькість спектральних ліній, не характерна для більшості макромолекул.

Фулеридами називають сполуки фулеренів, зазвичай з металами. Фулериди лужних металів A_3C_{60} ($A = K, Rb, Cs$) мають ГЦК ґратки. У фулеридах не відбувається низькотемпературного фазового переходу й обертання молекул C_{60} в умовах високих температур, оскільки зв'язок молекул фулерену з атомом металу майже чисто іонний, тобто лужний метал віддає один валентний електрон молекулі C_{60}^- . Іонний зв'язок набагато сильніший вандерваальсового, і тому можливі види руху молекул фулерену обмежені. Елементарна комірка ГЦК ґратки фулериду (тобто найменша частина кристалічної ґратки, повторенням якої можна відтворити весь кристал) містить вісім тетраедричних і чотири октаедричні порожнечі (міжвузля). У першому випадку центр міжвузля оточений чотирма молекулами C_{60} на вершинах тетраедра; у другому випадку – шістьма молекулами C_{60} на вершинах октаедра.

За електричними властивостями фулериди є напівпровідниками із шириною забороненої зони 1,5–1,95 еВ для C_{60} (приблизно 1,91 еВ для C_{70}) і мають досить порожнисту структуру. У зв'язку з цим в них спостерігається значна зміна питомого електричного опору ρ під тиском. Зразки з фулериду розмі-

ром $0,3 \times 0,7 \times 0,04$ мм розміщували у комірці діаметром 1 мм, а потім піддавали тиску за різних температур. Результати показали, що величина електричного опору ρ у разі збільшення тиску до 10^5 атм зменшується майже в 10 разів.

Істотні досягнення в молекулярній і твердотільній хімії дозволили синтезувати різні сполуки C_{60} з іншими елементами, у тому числі й *інтеркальовані* сполуки (з упродовженими атомами в кристалічну ґратку фулериту). Завдяки впровадженню одновалентних іонів лужних металів в усі три площини твердого C_{60} його властивості набувають електропровідності металевого характеру.

Великі тетраедричні й октаедричні порожнини в кристалі з ГЦК ґраткою утворюють шаруваті галереї. У той час, як основна структура залишається незмінною (рис. 2.15), металічні властивості досягаються тоді, коли за рахунок додавання трьох електронів на молекулу заповнюється половина зони провідності. Отримання таких сполук на основі фулеренів типу M_xC_{60} ($M = K, Rb$) сприяло відкриттю перших надпровідників фулеритового типу.

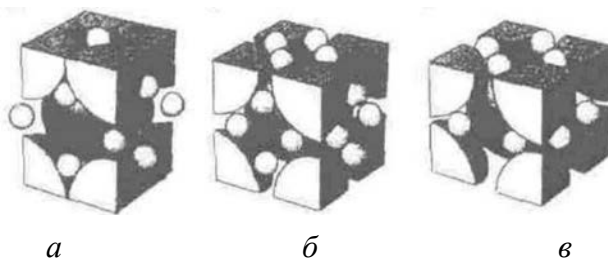


Рис. 2.15. Елементарна комірка фулеридів лужних металів:

a – три атоми домішки на молекулу C_{60} ; *б* – повністю заповнені порожнини ГЦК ґратки;
в – сполуки A_4C_{60} з ґранецентрованою тетрагональною кристалічною ґраткою

Аналіз властивостей фулериту, легованого до насичення калієм (K) і цезієм (Cs), показав, що в граничних умовах утворюється композиція M_6C_{60} (M – лужний метал). У разі достатніх концентрацій домішки ($x > 3$) ґратка фулериту набуває вигляду, відмінного від ГЦК ґратки. Наприклад, легування фулериту K, Rb, Cs до насичення супроводжується перебудовою ГЦК ґратки в ОЦК із нещільним упакованням.

Одну з граней такого куба схематично показано на рис. 2.16. Комірка має вигляд чотирьох атомів, розміщених так, як у кристалічній ґратці алмазу,

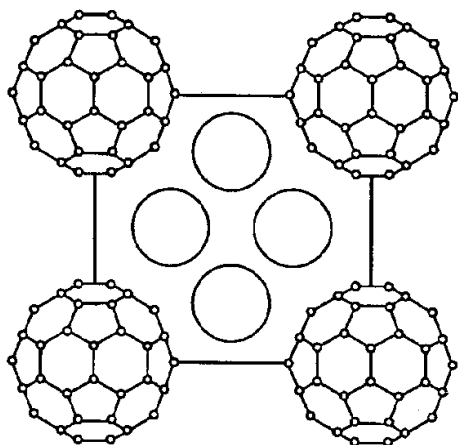


Рис. 2.16. Схематичне зображення грані куба, перпендикулярної до осі Z для ОЦК комірки M_6C_{60} , $M = K, Rb, Cs$

в еквівалентних положеннях. Кожна молекула C_{60} оточена 24 атомами металу, і кожний з цих атомів зумовлює тетрагональність чотирьох молекул C_{60} .

У процесі легування фулериту лужними металами було одержано стехіометричну ГЦК фазу фулериду типу M_xC_{60} ($x = 3$), а також стехіометричні об'ємцетровані тетрагональні фази зі значеннями $x = 4$ і $x = 6$.

Перша з них виявилася **високотемпературним надпровідником**. Під час дослідження надпровідників M_3C_{60} було відзначено підвищення температури переходу у надпровідний стан T_c зі збільшенням розміру атома лужного металу. Ця закономірність відображається в майже лінійній залежності між T_c і параметром a ГЦК ґратки. Експериментальні дані обґрунтовувалися за припущення наявності слабкого зв'язку відповідно до теорії Бардіна–Купера–Шиффера й того, що T_c залежить тільки від перекриття найближчих молекул C_{60} . Однак залишаються нез'ясованими роль і вплив легувальних елементів.

Установлено, що різні лужні метали в сполуках типу M_3C_{60} підлягають правилу спарювання електронів за участю в цьому процесі фононів лужних іонів, коли перехід напівпровідник–метал у фулериді обумовлюється переходом електронів з основного стану на нижчий рівень.

Вуглецеві нанотрубки

Відкриття фулеренів стало спонукальним мотивом дослідження інших потенційно можливих вуглецевих наноструктур і принципів моделювання їх побудови з вуглецевих елементів з типом зв'язку sp^2 на основі простих геометричних зображень. У результаті були отримані нові дані, що належать до симетрії і структур, властивості яких привабливі й корисні для застосування.

Одним зі значущих результатів таких досліджень виявився синтез вуг-

лецевих нанотрубок – тонких ниток, що мають незвичайні електричні й механічні властивості, про які науковий світ довідався в 1991 р. З'ясувалося, що механічна міцність одношарових вуглецевих трубок більш ніж на порядок перевищує міцність високолегованих сталей. За електричною електропровідністю нанотрубки можуть бути напівпровідниковими або металевими залежно від їх структурної організації, керованої технологічно. Більше того, вуглецеві трубки можуть бути наповнені «мономолекулярними нитками» різних металів або сполук. Питома поверхня нанотрубок може бути настільки великою, що уможливить створення структур з величезною питомою поверхнею, перспективних для акумуляції водню.

Таким чином, **нанотрубки** можна визначити як протяжні структури, які складаються зі згорнутих гексагональних шарів з атомами вуглецю у вузлах ґратки. Можна розглядати нанотрубки як протяжні молекули фулеренів, у яких довжина значно переважає діаметр.

1. Методи виготовлення нанотрубок

Основними методами синтезу нанотрубок (як вуглецевих, так і з інших матеріалів) є методи електричного дугового розряду, лазерного випаровування або абляції у вакуумі та хімічного осадження з парової фази.

Метод **дугового розряду** тривалий час був найбільш простим і поширеним методом створення нанотрубок. Він дозволяє синтезувати найбільший відсоток виходу нанотрубок порівняно з іншими методами синтезу. Основу методу становить синтез за допомогою дугового розряду між графітовими анодом і катодом. У ході цього процесу анод випаровується, а на поверхні катода наростають багат шарові нанотрубки. Побічними продуктами в цій реакції є аморфний вуглець і кулясті молекули фулерену.

Додавання у графітові електроди металу (кобальту, нікелю, заліза, ітрію або молібдену) як каталізатора дозволяє синтезувати одношарові нанотрубки, істотно зменшуючи утворення побічних продуктів. Кількість і якість синтезованих нанотрубок залежить від концентрації каталізатора, тиску інертного газу, його складу та конфігурації електродів. Зазвичай, діа-

метр одношарових вуглецевих нанотрубок змінюється в межах 1,2–1,4 нм. Збільшення частки аргону з відносно низькими коефіцієнтами теплопровідності й дифузії сприяє створенню тонких нанотрубок діаметром 1,2 нм.

Для створення нанотрубок методом *хімічного осадження* зазвичай використовують газ, молекули якого містять вуглець, наприклад, метан CH_4 (рис. 2.17). Газ, нагрітий до високих температур (400–700 °С для метану), пропускають через шар наночастинок різних металів, наприклад, заліза, нікелю або кобальту. Металеві наночастинки є каталізатором реакції розпаду метану на вуглець і водень. Атоми вуглецю осідають на металеві наночастинки, поступово формуючи нанотрубки.

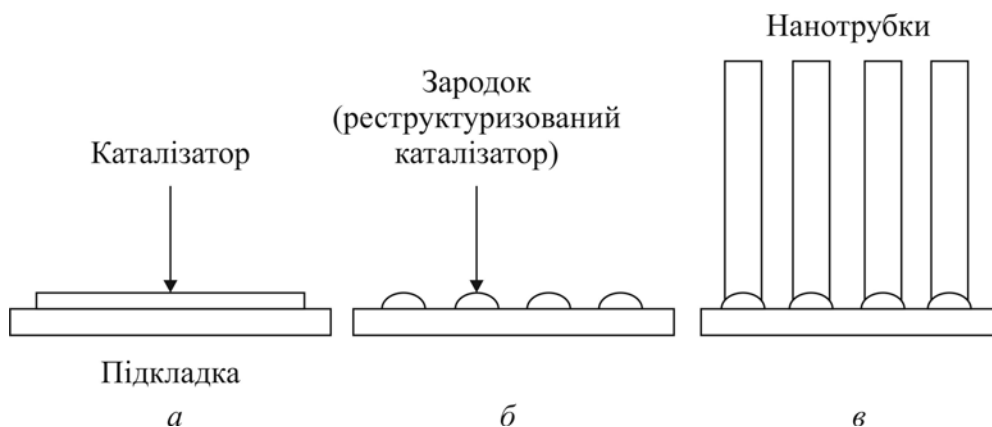


Рис. 2.17. Тристадійне вирощування вуглецевих нанотрубок методом хімічного осадження з парової фази: *а* – каталізатор на підкладці; *б* – реструктуризовані наночастинки каталізатора після відпалу; *в* – вирощені нанотрубки

Запропоновано способи синтезу одношарових вуглецевих нанотрубок заданої кіральності і, як наслідок, заданої електропровідності. Розроблено способи легування нанотрубок домішками *p*- і *n*-типів та способи керування концентрацією носіїв заряду. Метою є досягнення аналогії зі стандартною напівпровідниковою технологією, проте розміри елементів пристроїв на основі одностінних нанотрубок становлять одиниці нанометрів.

Структура багатшарових нанотрубок, нарощених методом хімічного осадження, істотно відрізняється від структури нанотрубок, сформованих методом дугового розряду. Синтезується менше нанотрубок з кристалічною структурою, вони більш вигнуті й мають набагато більше дефектів.

Залежно від каталізатора, може спостерігатися спіральне наростання нанотрубок. Кількість шарів у нанотрубці зазвичай змінюється від трьох до ста, вони ростуть перпендикулярно до підкладки і дуже витягнені: нанотрубки можуть мати довжину порядку сантиметрів за діаметра не більше 100 нм.

Стандартна методика хімічного осадження не дозволяє одночасно синтезувати надто велику кількість нанотрубок. Але під впливом високої температури наночастинки металевих каталізаторів сплавляються і суттєво втрачають свою ефективність. Якщо частинки металу первісно надто віддалені одна від одної, то вони не злипаються, проте кількість синтезованих нанотрубок зменшується. Тому стандартна технологія хімічного осадження потребує удосконалення. Натепер запропоновано багато модифікацій цього методу; зокрема такі, як хімічне осадження з парової фази за низького тиску, хімічне осадження, удосконалене плазмовим синтезом та індукованою металізацією та інші.

Нещодавно вчені вдосконалили технологію хімічного осадження для вирощування вуглецевих нанотрубок з використанням алмазних наночастинок. Частинки металів замінили на алмазні наночастинки, діаметр яких близько 5 нм, які не злипаються. Метан замінили на етанол (за високої температури він перебуває в газоподібному стані). Під час пропускання етанолу крізь шар алмазних наночастинок синтезується велика кількість нанотрубок, незважаючи на те, що вони не можуть каталізувати реакцію розкладання етанолу. Температура, за якої синтезувалися нанотрубки, становить близько 900 °C, що відповідає розпаду молекул етанолу.

Лазерна абляція дозволяє формувати переважно одношарові нанотрубки, тоді як інші методи – створювати суміш багатшарових і одношарових нанотрубок. Довжина, діаметр і кіральність нанотрубок, синтезованих методом лазерної абляції, порівнянні з нанотрубками, одержаними методом дугового розряду. Одношарові нанотрубки, синтезовані методом лазерної абляції, мають високу якість.

Електроліз – менш поширений метод виготовлення вуглецевих нанотру-

бок. Натепер це єдиний метод формування нанотрубок з конденсованої фази. Синтезований матеріал містить багатшарові вуглецеві нанотрубки, інкапсульовані у вуглець металеві частинки іонів, аморфний вуглець і його волокна.

Крім вуглецевих і кремнієвих нанотрубок, понад десять років тому було передбачено можливість синтезу одношарових нанотрубок з напівпровідниковими властивостями з іншого дуже міцного й хімічно стійкого матеріалу – нітриду бору. Нині у ряді праць показано, що нанотрубки з нітриду бору (BN), як чисті, так і леговані вуглецем (BN-C), можуть знайти важливі застосування в новітніх приладах наноелектроніки, де вуглецеві нанотрубки не є достатньо ефективними.

Таким чином, способи формування нанотрубок можуть бути різними. Оптимізація технології виготовлення нанотрубок дала змогу домогтися виходу «придатного продукту» – кілька десятків відсотків від маси осаду, утвореного на катоді. Технологія виготовлення нанотрубок з використанням каталізаторів (головним чином металів) дозволяє одержувати як одношарові, так і багатшарові нанотрубки у різних структурних станах. Дослідження в напрямі поліпшення способів синтезу нанотрубок продовжуються, але уже тепер стабільно одержують досить чисті вуглецеві трубки.

2. Основні фізичні властивості нанотрубок

Отже, нанотрубки – це квазіодновимірні вуглецеві ниткоподібні кристали, що мають досконалу трубчасту структуру, властивості якої порівнянні з властивостями ідеального графітового волокна. Діаметр таких трубок, як правило, не перевищує декількох нанометрів, а довжина – від десятих часток мікрона до десятків мікронів. На поздовжньому зрізі виявляється, що кожна нитка складається з одного або декількох шарів, кожний з яких являє собою гексагональну ґратку графіту. Основу такої ґратки складають шестикутники, на вершинах кутів яких розміщені атоми вуглецю (рис. 2.18, *a*). В усіх випадках відстань між шарами дорівнює 0,34 нм, тобто така ж, як і між шарами у кристалічному графіті. Циліндричну структуру побудовано на основі гексагональної ґратки вуглецю із sp^2 зв'язками

без ненасичених зв'язків. На рисунку показано один шар графіту, згорнутий в напрямку кінців, що містять ненасичені зв'язки. Сформований у такий спосіб циліндр є структурним базовим елементом нанотрубки.

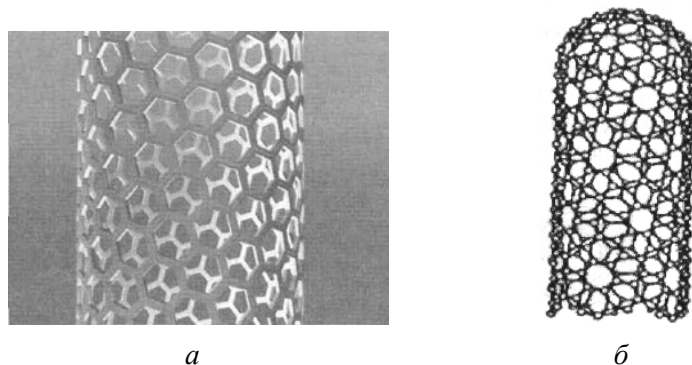


Рис. 2.18. Одношарова вуглецева нанотрубка: *а* – схематичне зображення; *б* – фулереноподібний закритий кінець нанотрубки

Як правило, кінці нанотрубок закриті одно- або багат шаровими напівсферичними кришечками (рис. 2.18, *б*), кожен шар яких складений із шестикутників і п'ятикутників, що нагадують структуру половинки молекули фулерену.

Унікальність структури нанотрубки полягає у **спіральному розміщенні** вуглецевих шестикутників на поверхні шару, який являє собою коміркову ґратку. Спіральна структура, яка характеризується симетрією конфігурації і певним діаметром трубки (кожний з цих параметрів визначає розмір повторюваного структурного елемента), вносить значні зміни в **густину електронних станів**, і, отже, зумовлює унікальні електричні властивості нанотрубок. Важливим фактором є топологія, тобто певним чином орієнтована геометрична конфігурація окремих шарів у кожній нанотрубці, що дуже впливає на фізичні властивості вуглецевих сполук. Комбінація розміру, структури і топології наділяє нанотрубки незвичайними механічними властивостями (стійкістю, міцністю, твердістю або гнучкістю під час деформації), а також особливостями перенесення електричного заряду (когерентного переміщення електронів).

Багат шарові нанотрубки вуглецю відрізняються від одношарових більшою різноманітністю форм і конфігурацій. Можливі різновиди поперечної

структури багатшарових нанотрубок показано на рис. 2.19. Структура, зображена на рис. 2.19, *а*, отримала назву «російська матрьошка». Вона являє собою коаксіально вкладені одношарові циліндричні нанотрубки. Іншого типу структура, показана на рис. 2.19, *б*, нагадує рулон. Для розглянутих структур середня відстань між сусідніми шарам, як і в графіті, дорівнює 0,34 нм.

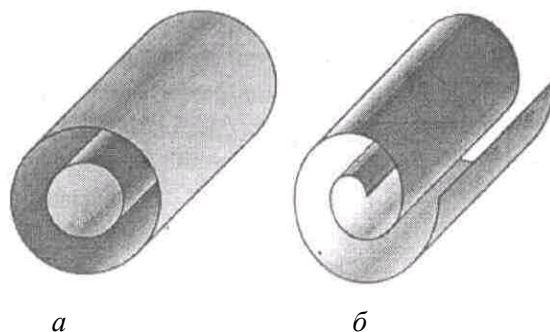


Рис. 2.19. Моделі багатшарових нанотрубок: *а* – «російська матрьошка»; *б* – рулон

Очікується низка успішних застосувань нанотрубок. Зокрема, **одношарові нанотрубки** можна використовувати як індивідуальні квантові провідники, електронні прилади та як середовище, що акумулює водень.

Особливості **багатшарових нанотрубок** можна застосовувати:

- а) у польових емісійних пристроях як нанозонди, що з'єднані з робочими кінцями атомного силового мікроскопа;
- б) як ефективні опорні елементи для гетерогенного каталізу;
- в) для мікроелектродів для електрокаталітичних реакцій.

Перші дослідження вуглецевих нанотрубок показали, що в них виявляються незвичайні ефекти. Наприклад, нанотрубки з відкритими кінцями виявляють **капілярний ефект**, тобто здатні втягувати в себе розплавлені метали й інші рідкі речовини. Це відкриває перспективу створення *провідних і надпровідних ниток діаметром декілька нанометрів*, що можуть стати основою електронних пристроїв нанометрового масштабу.

Електричні властивості нанотрубки визначаються її **спіральною структурою**, зокрема, кутом орієнтації графітової площини відносно осі трубки. Залежно від цього одношарова трубка може мати такі ж електричні властивості, як і графіт («напівметал», що не має забороненої зони), або

бути напівпровідником із шириною забороненої зони 0,01–0,7 еВ. Структура із двох стикованих нанотрубок, які мають різну *кіральність* (тобто різний кут нахилу спіральної структури) і завдяки цьому різні електронні характеристики, являє собою *p-n*-перехід, розміри якого становлять усього кілька нанометрів. Така структура може стати основою електронних пристроїв наступного покоління.

Особливості структури нанотрубок. Ідеальна нанотрубка – це циліндр, побудований згортанням плоскої гексагональної ґратки графіту без швів (рис. 2.20, *а*). Показано трубки з різною *кіральністю* – важливою структурною характеристикою, що визначає взаємну орієнтацію гексагональної ґратки графіту і поздовжньої осі нанотрубки.

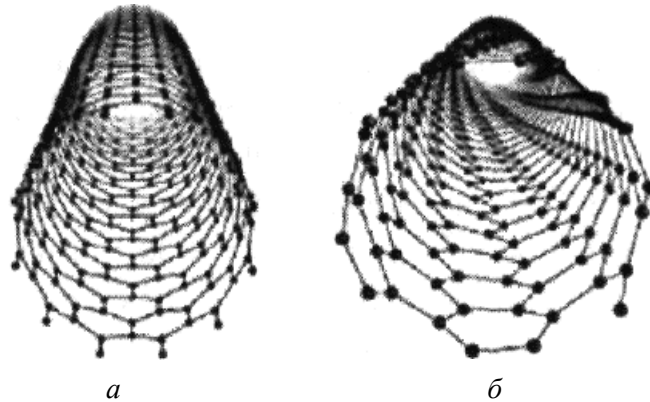


Рис. 2.20. Модель нанотрубок: *а* – з нульовою кіральністю; *б* – кіральність трубки

Приклади одношарових нанотрубок, створених згортанням гексагональної ґратки графіту, показано на рис. 2.21. Напрямок вектора згортання *C* (*chiral*) визначають відносним розміщенням двох гексагональних ділянок: одну з них беруть за початок координат (0,0), а місце розміщення другої ділянки визначають двома цілими числами (*m, n*) з одиничними векторами a_1 і a_2 ($C = ma_1 + na_2$). У наведеному на рис. 2.22 прикладі гексагональну ґратку згорнуто вздовж напрямку, який з'єднує початок координат (0,0) і точку *C* з координатами (11,7).

Відомо багато варіантів згортання нанотрубок, але серед них виділяються ті, реалізація яких не приводить до скручування структури гексагональної ґратки під час згортання. До трубок такого типу належать

трубки *armchair* («гофр» або «крісло»), якщо $m = n$, і трубки типу *zigzag* («зигзаг»), якщо $m = 0$ (або $n = 0$). Всі інші типи трубок є спіральними (скрученими) і мають кути згортання θ у межах $0 < \theta < 30^\circ$, тобто між напрямком «зигзаг» і напрямком «гофр». Ці напрямки позначені лініями, що складаються з точок. Пунктирна лінія, перпендикулярна до вектора \mathbf{C} , є напрямком осі трубки (вектор \mathbf{T}).

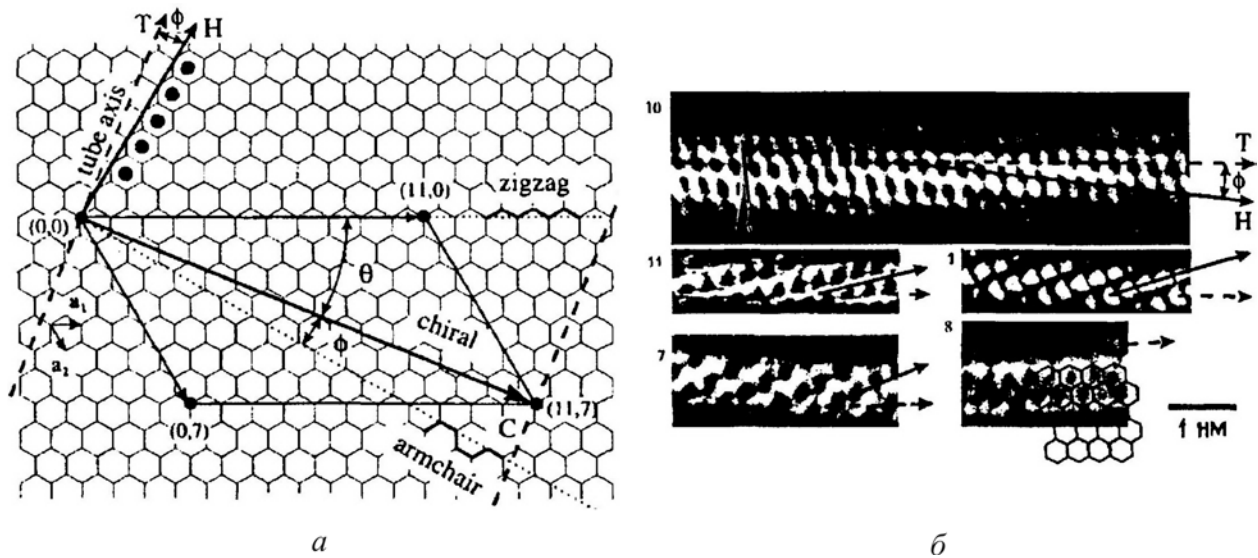


Рис. 2.21. Приклади нанотрубок: *a* – модель створення нанотрубок з різною кіральністю згортанням у циліндр гексагональної ґратки графіту; *б* – мікрофотографії високої роздільної здатності окремих одношарових нанотрубок

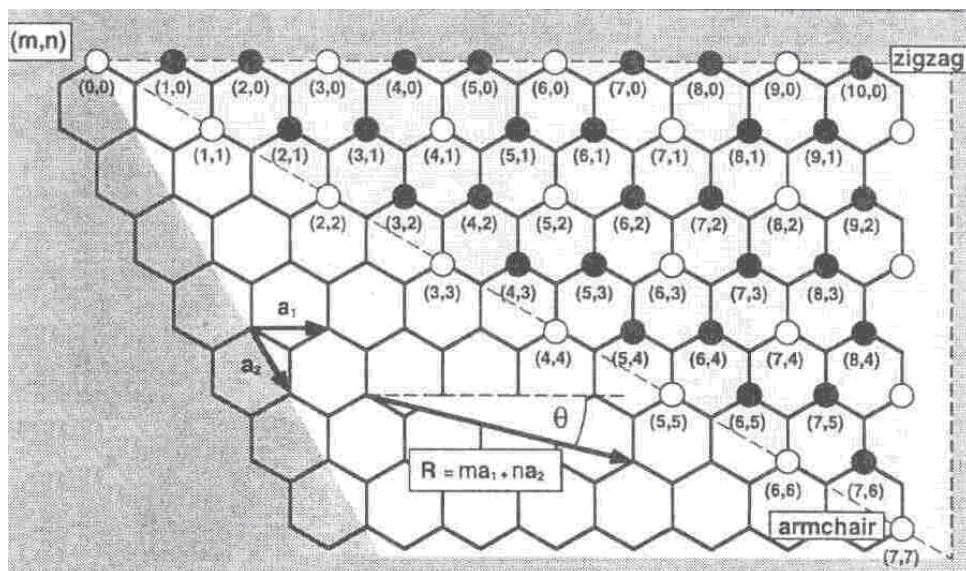


Рис. 2.22. Схема згортання для створення нанотрубових циліндрів із планарних розграфлених смуг: ○ – метал; ● – напівпровідник; θ – гелікоїдний кут

Особливе місце серед одношарових нанотрубок займають нанотрубки з вектором C (10,10). У нанотрубках такого типу два з C – C -зв'язків, що входять до складу кожного шестичленного кільця, орієнтовані паралельно поздовжній осі трубки. Нанотрубки подібної структури повинні мати чисто *металічну провідність* та підвищену стабільність порівняно з трубками іншої кіральності (усе це справедливо для одношарових нанотрубок). Індексовану схему, що демонструє процедуру згортання трубки, показано на рис. 2.21, *a*. Індекс, показаний на ґратці, може бути співвіднесений з початком координат і привласнений нанотрубці. Наприклад, усі типи нанотрубок (p, p) , що належать до гофрованих трубок, позначено як *armchair*. Усі $(p, 0)$ трубки, позначені як *zigzag*, є зигзагоподібними. Розміщення і довжина вектора ґратки, які з'єднують початок координат із ґраткою (і відповідають індексу нанотрубки), визначають спіральність та діаметр трубки. Параметри a_1 і a_2 є базисними векторами гексагональної ґратки.

Синтезувати нанотрубки діаметром 1,36 нм і довжиною десятки й сотні нанометрів, що характеризуються металічною провідністю, можна опроміненням поверхні графіту з нікелевим каталізатором двома лазерними пучками. Такі нанотрубки з кіральністю (10,10) можуть утворювати джгути діаметром 5–20 мкм, згорнуті в клубки і заплутані довільним чином.

У міру збільшення кількості шарів у нанотрубці дедалі більше виявляються відхилення від ідеальної циліндричної форми. У деяких випадках зовнішня оболонка навіть набуває форми багатогранника. Іноді поверхневий шар являє собою структуру з неупорядкованим розміщенням атомів вуглецю. В інших випадках на ідеальній гексагональній ґратці зовнішнього шару нанотрубки утворюються дефекти у вигляді п'ятикутників і семикутників, що призводить до порушення їх циліндричної форми. Наявність п'ятикутника зумовлює опуклість, а наявність семикутника – увігнутий вигин циліндричної поверхні нанотрубки. Подібні дефекти ведуть до формування вигнутих і закручених нанотрубок, що у процесі росту вигинаються, скручуються між собою, утворюючи петлі й інші складні за формою протяжні

структури. Конфігурації нанотрубок у разі їх вигину показано на рис. 2.23, *а*, вигнуту тонку трубку поруч з прямою товстою трубкою – на рис. 2.23, *б*.

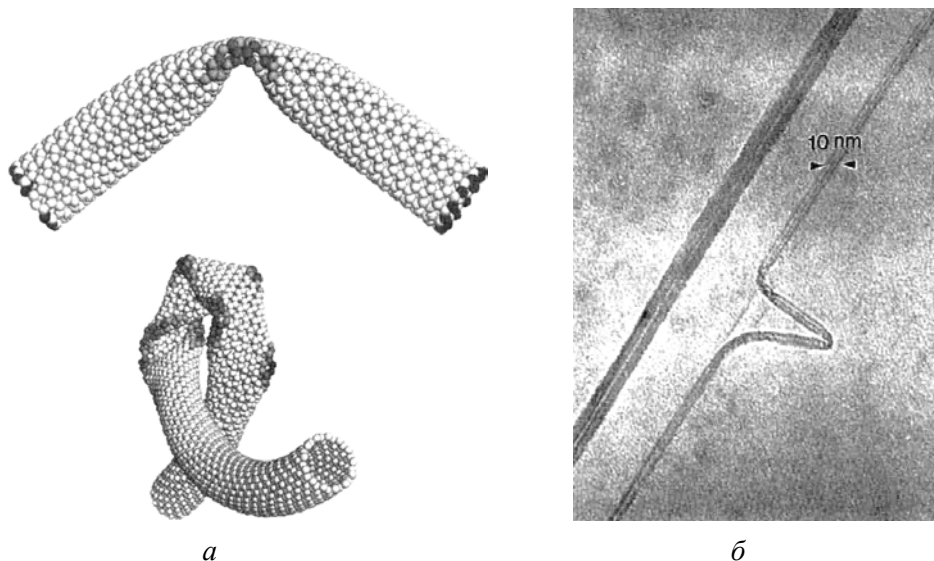


Рис. 2.23. Модель поведінки нанотрубок у разі поздовжнього вигину: *а* – дві конфігурації, яких нанотрубки набувають у стані вигину; *б* – зображення багатошарових нанотрубок, отримане просвітлювальним електронним мікроскопом

Вплив дефектів структури на електричні властивості нанотрубок. Одним з найважливіших видів топологічних дефектів вуглецевих нанотрубок є дефекти типу 7-5-5-7, які містять пару п'ятичленних і пару семичленних кілець (рис. 2.24). Дефект 7-5-5-7 спричиняє локальну деформацію бокової графітової стінки трубки.

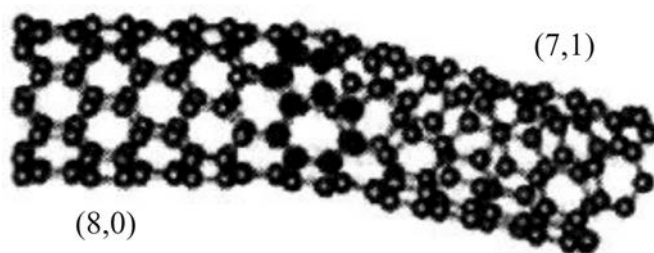


Рис. 2.24. Штучно створений дефект на нанотрубці; цифрами показано кіральність двох частин нанотрубки

Коли п'ятикутник з'єднується із семикутником, то це викликає топологічні зміни. Пара 5-7 генерує зміни кіральності структури залежно від орієнтації шестикутників графітової ґратки стінки нанотрубки.

Оскільки кіральність нанотрубки визначає її електронні властивос-

ті, то такого типу дефекти забезпечують можливість створення на основі нанотрубок наноелектронних приладів, зокрема різноманітні нанопереходи молекулярних розмірів: метал–напівпровідник, метал–метал чи напівпровідник–напівпровідник.

Капілярні ефекти в нанотрубках вуглецю. Можливість заповнення внутрішнього каналу нанотрубок різними речовинами має велике значення для прикладних завдань. Приклади заповнення трубки показано на рис. 2.25. Нанотрубку, заповнену провідником, напівпровідником або надпровідним матеріалом, можна розглядати як *найбільш мініатюрний елемент у мікроелектроніці*.

Для того щоб ввести в нанотрубку рідину, необхідно «відкрити» її, тобто видалити верхню частину нанотрубки («зняти кришечку»). Цю операцію добре відпрацьовано. Один зі способів її виконання полягає у відпалі матеріалу катодного осаду за температури 850 °C протягом декількох годин у потоці вуглекислого газу. У результаті окиснення близько 10 % усіх нанотрубок виявляються відкритими. Інший спосіб руйнування закритих кінців нанотрубок – це витримування нанотрубок у концентрованій азотній кислоті протягом 4,5 год за температури 240 °C. У результаті такого оброблення 80 % нанотрубок стають відкритими.

Перші дослідження капілярних явищ показали, що спостерігається зв'язок між значенням поверхневого натягу й можливістю проникнення рідини всередину каналу нанотрубки. Капілярні властивості вуглецевих нанотрубок виявляються тільки з тими рідинами, що мають поверхневий натяг $\sigma < 200$ мН/м. Експериментально встановлено, що велику роль у капілярних явищах відіграє кисень. На поверхні рідких металів за наявності кисню утворюються оксиди, поверхневий натяг яких менший, ніж рідких металів.

Іншим способом уведення всередину нанотрубок рідин є використання розчинників, що мають низький поверхневий натяг. Як розчинник можна використовувати концентровану азотну кислоту, поверхневий натяг якої невеликий – близько 43 мН/м (вода має поверхневий натяг 73 мН/м).

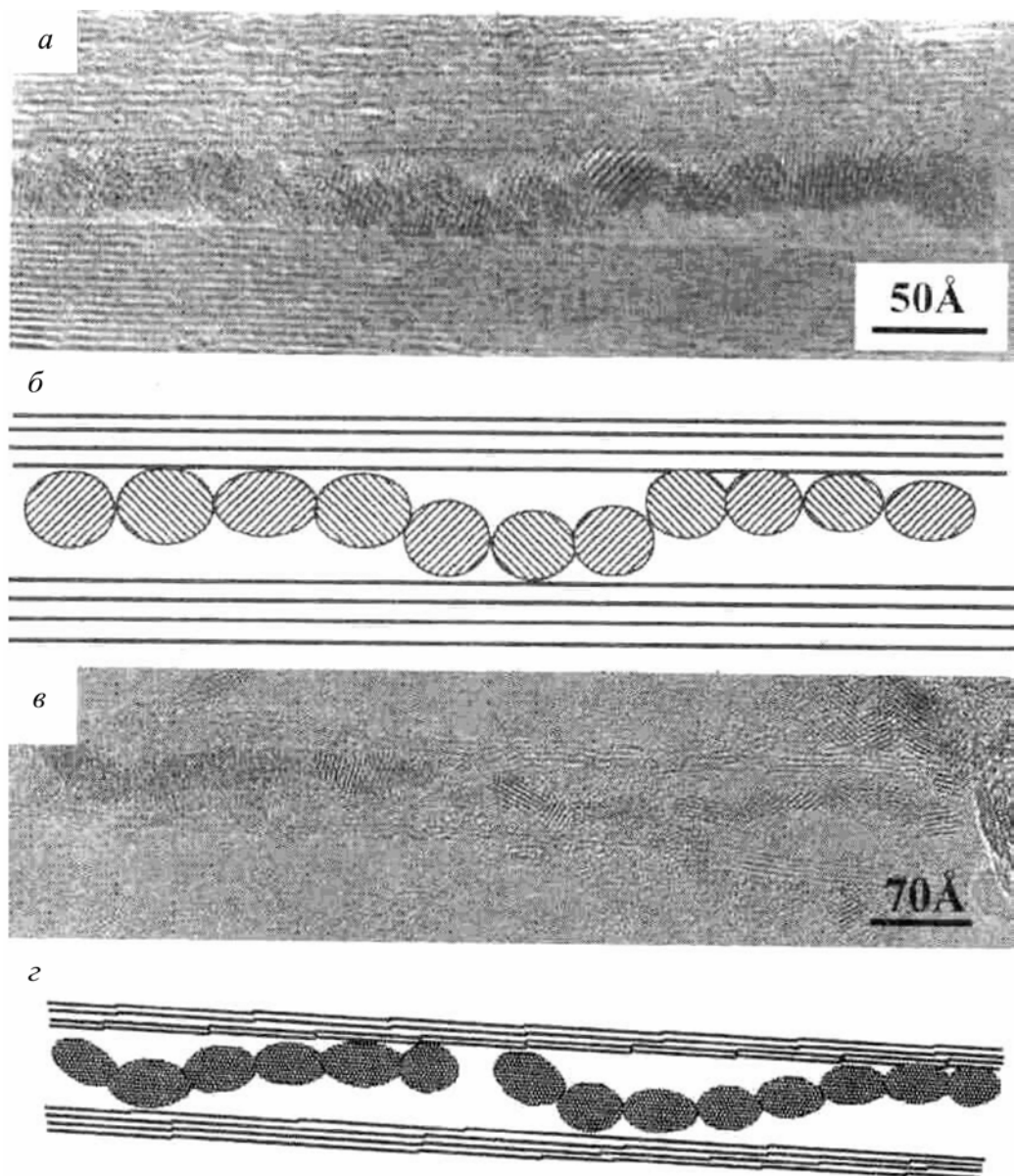


Рис. 2.25. Мікрофотографія (а) та схематичне зображення (б) спіралеподібного зростання кристала Sn усередині капіляра багатошарової нанотрубки. Мікрофотографія (в) і схематичне зображення (г) спіралеподібного зростання кристала, що спостерігається для UCl_4 усередині капіляра багатошарової нанотрубки

Розроблені також методи заповнення нанотрубок металами. Наприклад, для заповнення трубки нікелем технологічні засоби дозволяють виготовляти 80 % відкритих трубок, за таких умов 60–70 % трубок містять нікелевий матеріал. Цей матеріал являє собою NiO у вигляді кристаликів, що мають діаметр 3–6 нм, довжину до 30 нм і містяться всередині нанотрубок, причому часто далеко від вершини. Аналогічні результати були отримані

для трубок із вмістом Fe і Co. Для заповнення нанотрубок використовували розчин металів або їхніх оксидів в азотній кислоті. Вона сприяла відкриттю нанотрубок і проникненню металу у їхні внутрішні канали.

Розпиленням порошку танталу й графіту в електричній дузі було синтезовано нанотрубки, що містять частинки TaC з поперечним розміром 2–20 нм. За результатами вимірювань магнітної сприйнятливості визначено температуру переходу у надпровідний стан частинок TaC. Вона виявилася рівною 10 К. Таким чином, експериментально показано можливість виготовлення *надпровідних дротиків діаметром кілька нанометрів*.

Речовина проникає всередину нанотрубки під впливом зовнішнього тиску або внаслідок капілярного ефекту й утримується там завдяки силам адсорбції. Це може мати важливі й різноманітні практичні застосування. Так, нанотрубки можна використовувати як унікальні «посудини» для зберігання речовин, які перебувають у газоподібному, рідкому або твердому станах. Графітова оболонка забезпечує достатньо добрий захист поміщеного в ній матеріалу від зовнішнього хімічного чи механічного впливу. Це дає змогу розглядати вуглецеві нанотрубки як потенційний засіб для зберігання матеріалу впродовж тривалого часу. Зокрема, ведуться інтенсивні дослідження, спрямовані на розроблення пристроїв на основі вуглецевих нанотрубок для зберігання водню. Це необхідно для екологічно чистих двигунів.

Питомий електричний опір вуглецевих нанотрубок. Унаслідок малих розмірів вуглецевих нанотрубок тільки порівняно недавно вдалося виміряти їх питомий електричний опір ρ безпосередньо чотиризондовим методом. На поліровану поверхню оксиду кремнію у вакуумі наносили золоті смужки. У проміжки між ними поміщували нанотрубки довжиною два – три мікрони. Потім на одну з обраних для вимірювання нанотрубок наносили чотири вольфрамові провідники товщиною 80 нм, розміщення яких показано на рис. 2.26. Показано також чотири 80-нанометрові вольфрамові провідні доріжки, сформовані на діелектричній підкладці з оксиду кремнію; вони підводяться до нанотрубки за

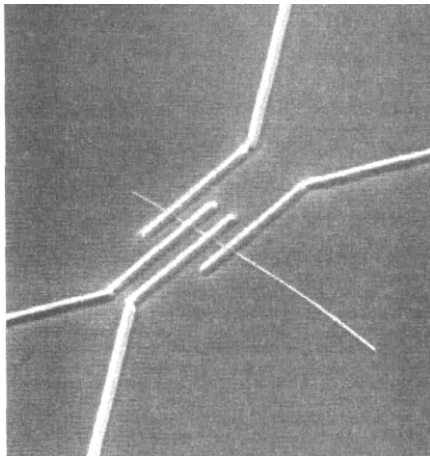


Рис. 2.26. Топологія чотиризон-
дової схеми вимірювання
електричного опору окремої
нанотрубки

допомогою золотих контактних доріжок. Кожний з вольфрамових провідників має контакт з однією із золотих смужок. Відстань між контактами на нанотрубці становить 0,3–1 мкм.

Результати прямих вимірювань показали, що опір нанотрубок може дуже змінюватися від $5,1 \cdot 10^{-6}$ до 0,8 Ом·см. Мінімальне значення ρ нанотрубок на порядок нижче, ніж графіту. Велика частина нанотрубок має металічну провідність, а менша – виявляє властивості напівпровідника із шириною забороненої зони $E_g = 0,1 - 0,3$ еВ.

Дослідження, проведені за допомогою сканувального тунельного мікроскопа, дозволили вивчити електронний спектр одношарових нанотрубок. Установлено, що електронний спектр залежить від ступеня кіральності (m і n) нанотрубок. У напрямку скручування (уздовж напрямку C) періодично реалізуються граничні умови $\mathbf{Ck} = 2\pi q$, де \mathbf{k} – хвильовий вектор; q – ціле число.

Отримані значення \mathbf{k} зіставляли з дисперсійним співвідношенням гексагональної ґратки графіту й розраховували для різних одновимірних мод. Розрахунки показали: якщо $n = m$, то в електронному спектрі трубки утворюється зона, яка перетинає рівень Фермі. Тоді нанотрубки дійсно повинні мати металічні властивості. Для всіх інших типів трубок (у тому числі й типу «зигзаг») реалізуються дві можливості: 1) якщо $n - m = 3l$ (де l – ціле число), трубки мають металічну провідність; 2) якщо $n - m \neq 3l$, нанотрубки набувають напівпровідникових властивостей із шириною забороненої зони $E_g = 2\gamma_0 ac/d$, де γ_0 – енергія перекриття вуглецевих зв'язків С–С, за яких атоми вуглецю перебувають на найближчій відстані (0,142 нм).

Електропровідність нанотрубок вивчали також за допомогою сканувального тунельного мікроскопа. Вимірювали тунельний струм залежно від напруги. Більшість вольт-амперних характеристик показали низьку провідність за малої напруги, але потім зі збільшенням напруги вона нелінійно зростала.

Досліджені нанотрубки поділяють на дві групи. До першої групи належать нанотрубки із забороненою зоною $E_g \sim 0,5\text{--}0,6$ еВ. Значення забороненої зони в них узгоджується з очікуваною E_g напівпровідникових трубок. Друга група – нанотрубки зі значенням $E_g \sim 1,7\text{--}2,0$ еВ, що узгоджується з розрахунковим E_g для трубок ($n - m = 3l$) діаметром 1,4 нм. Таким чином, експериментально підтверджено теоретичні очікування того, що кіральність трубок визначає їхні напівпровідникові або металічні властивості й залежить здебільшого від варіацій кута згортання або діаметра трубки.

Магнітна сприйнятливість нанотрубок. Однією з важливих особливостей вуглецевих нанотрубок є висока *діамагнітна* сприйнятливість χ . Магнітну сприйнятливість нанотрубок порівняно з іншими структурами вуглецю показано на рис. 2.27. З цього рисунка видно, що досліджені нанотрубки мають порівняно велику від'ємну магнітну сприйнятливість. Передбачається, що такий високий діамагнетизм зумовлюється протіканням *електронних струмів по колу нанотрубок*. Цей діамагнетизм підсилюється в умовах низьких температур, що свідчить про те, що, крім звичайного діамагнетизму, діє механізм, характерний для металів, а можливо – і для надпровідників.

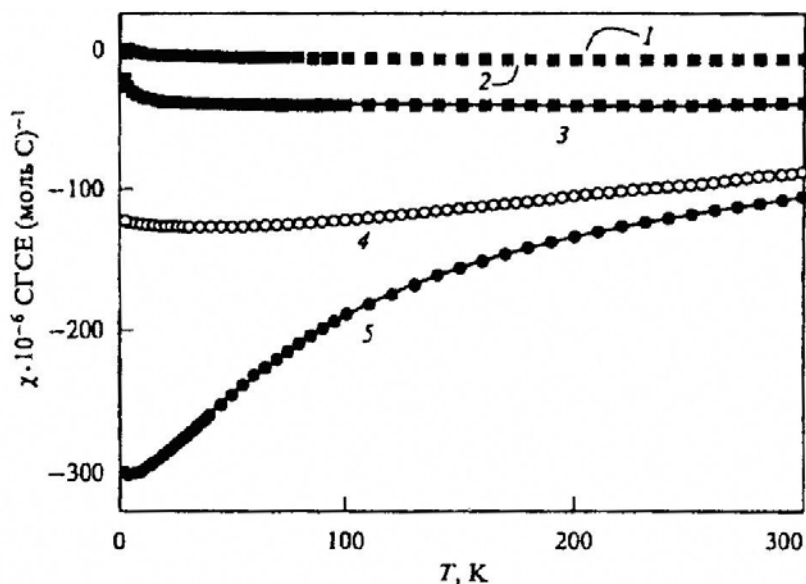


Рис. 2.27. Температурна залежність магнітної сприйнятливості χ різних форм вуглецю: 1 – фулерит C_{60} ; 2 – алмаз; 3 – аморфний вуглець; 4 – орієнтований кристалічний графіт; 5 – нанотрубки

Діамагнетизм зазвичай зумовлюється прецесією електронних орбіталей атомів, іонів, молекул (механізм Ланжевена). Така прецесія завжди відбувається в зовнішнім магнітному полі як прояв фундаментальних властивостей електронів, що рухаються в атомі по орбіті (теорема Лармора). Оскільки електронні оболонки атомів і іонів майже не залежать від температурних коливань кристала, то діамагнітна сприйнятливість, що зумовлена механізмом Ланжевена, залишаючись від'ємною, слабо змінюється з підвищенням температури.

Оскільки вуглецеві нанотрубки часто виявляють металічні властивості, то в них виявляється й інший вид діамагнетизму – механізм Ландау. Магнітні властивості електронного газу, поміщеного в магнітне поле, зумовлюються наявністю в електронах власного спінового моменту, внаслідок чого виникає як парамагнетизм (Паулі), так і діамагнетизм (Ландау). Останній механізм пов'язаний із квантуванням руху електронів провідності в магнітному полі. Такий діамагнетизм може бути значним і в низькорозмірній структурі, крім того, він зростає зі зниженням температури такої структури. Так, наприклад, діамагнетизм, що підвищується під час охолодження, має квазідвовимірну ($2D$) структура графіту. Вочевидь, діамагнетизм у квазіодновимірній ($1D$) структурі вуглецевих трубок має подібний характер. Слід зазначити, що низькорозмірні електропровідні структури часто схильні до появи надпровідності (коли діамагнетизм в них стає «гігантським»). Вивчення магнітних властивостей нанотрубок продовжується.