

Технологии и методы получения нанотрубок

Д.П. Николаев

Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»
101000, Российская Федерация, г. Москва
ул. Мясницкая, 20

В статье рассмотрены основные понятия о фуллеренах, представляющих собой молекулярную форму углерода, и об углеродных однослойных и многослойных нанотрубках. Показаны структуры нанотрубок. Приведены основные методы получения многослойных нанотрубок. Углеродные нанотрубки обычно получают при конденсации углеродно-металлического пара путем каталитического пиролиза углеводородных композиций из CO, CH₄, C₂H₂, C₂H₄. В простейшем случае их можно представить как свернутый в цилиндр лист графита моноатомной толщины, в котором атомы углерода расположены в вершинах шестиугольников. Углеродные нанотрубки различаются по диаметру и размещению шестиугольников по их длине. На концах нанотрубок образуются шапочки конической или полусферической формы.

Ключевые слова: однослойные нанотрубки, многослойные нанотрубки, фуллерен, получения нанотрубок.

Углеродные нанотрубки (НТ) – своеобразные цилиндрические молекулы диаметром примерно от половины нанометра и длиной до нескольких микрометров. Эти полимерные системы есть как побочные продукты синтеза фуллерена C₆₀. Фуллерен – это широкий класс многочастотных молекул углерода C_n, где $n \geq 60$ и твердые тела на их основе. Еще недавно фуллереном (бакминстерфуллереном) называли молекулу C₆₀, то есть молекулу, состоящую из 60 атомов углерода, расположенных на сферической поверхности, где атомы углерода располагаются на поверхности сферы в вершинах пятиугольников (пентагонов) и шестиугольников (гексагонов). Молекулы C₆₀ могут кристаллизоваться, образуя кристаллическую решетку. Таким образом, фуллерен является четвертой аллотропной формой углерода (первые три – алмаз, графит и карбин) [1; 5; 13]. Уже сейчас на основе углеродных нанотрубок создаются электронные устройства нанометрового (молекулярного) размера. Существуют 2 основных типа нанотрубок: одностенные нанотрубки ОСНТ (Single-walled nanotubes – SWNT), у которых одна оболочка из атомов углерода, и многостенные МСНТ (multi-walled nanotubes – MWNT), которые состоят из множества сгруппированных углеродных трубок. Нанотрубки склонны крепко слипаться между собой, формируя наборы или «канат», состоящий из металлических и полупроводниковых нанотрубок [13; 15].

Металлические проводящие ток нанотрубки могут выдерживать плотности тока в 10²–10³ раза выше, чем обычные металлы, а полупроводниковые нанотрубки можно электрически включать и выключать посредством поля, генерируемого электродом, что позволяет создавать полевые транзисторы [5; 6; 11].

1. Свернутый графитовый слой

Не содержащая дефектов одностенная углеродная нанотрубка представляет собой свернутую в виде цилиндра ленту с упаковкой атомов по типу графита (рис. 1).

Чтобы представить пространственное расположение атомов в нанотрубке, отложим на графитовом слое вектор $C = (nq_1, mq_2)$, где q_1 и q_2 – базисные векторы, а n и m – целые числа. Через точки начала и конца этих векторов проведем нормально им две прямые – L и L_1 и вырежем из слоя бесконечную ленту вдоль этих линий, затем свернем ленту в цилиндр так, чтобы прямые L и L_1 совместились. Таким образом у нашего цилиндра прямая L будет образующей, а длина окружности равна модулю вектора C . В результате мы получаем нанотрубку (n, m) . В общем случае нанотрубки обладают винтовой осью симметрии (тогда говорят, что они хиральны). Нехиральными оказываются нанотрубки $(n, 0)$ и (n, n) , в которых углеродные шестиугольники ориентированы параллельно и перпендикулярно оси цилиндра соответственно.

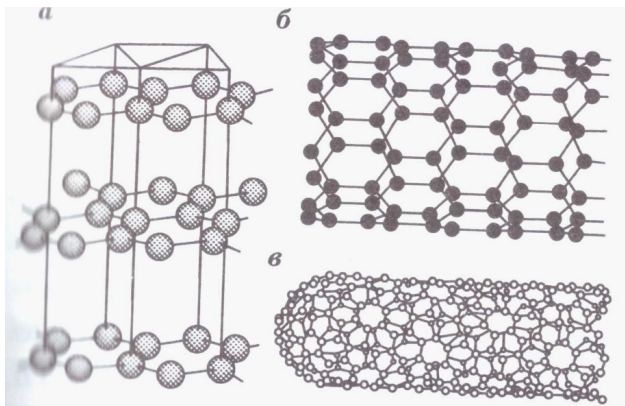


Рис. 1. Модель структуры графита (а); модель графитовой плоскости, свернутой в цилиндр в виде нанотрубки (б); модель закрытой нанотрубки, т. е. с головкой на конце (в). Способы сворачивания графитовой плоскости на рисунках б) и в) различны

Отметим, что взаимная ориентация гексагональной сетки и оси нанотрубки определяется основной характеристикой нанотрубки, которая называется *хиральностью*. Хиральность задается набором двух целых чисел m и n [14]. Они называются координатами шестиугольника, который в результате сворачивания графитовой плоскости совпадает с шестиугольником в начале координат. Различным числам m и n соответствуют различные нанотрубки ($m = 6, 12, 18$; $n = 0, 2, 3, 6, 9$). Числа m и n определяют диаметр трубки D : [4; 5; 7]

$$D = \sqrt{m^2 + n^2 + mn} \frac{\sqrt{3}q_0}{\pi},$$

где $q_0 = 0.142$ нм – сторона шестиугольной графитовой ячейки.

Особыми свойствами отличаются нанотрубки с хиральностью (10,10). В них две связи С-С в ячейке параллельны оси трубки. Из проведенных экспериментов было установлено, что такие нанотрубки имеют чисто металлическую проводимость, повышенную стабильность и при получении массива нанотрубок количественно преобладают над трубками с отличной хиральностью.

Но пока не удается найти способ выращивания НТ с заданной хиральностью, поскольку в одном процессе синтеза образуются нанотрубки с различными хиральностями. Диаметр и длину трубки можно варьировать, изменяя условия синтеза.

Практически нанотрубки существуют не только в форме прямых цилиндров. Разработаны технологические процессы получения Т-образных и У-образных нанотрубок [3; 4; 6].

Нанотрубки после процесса получения обычно закрыты многослойными полусферическими головками, каждый слой которых состоит из 5- и 6-угольных ячеек. Причем химическая активность головки и стенок различна; головки менее активны и устойчивы, поэтому специальной химической обработкой можно удалить головки и получить нанотрубки с открытыми концами. Однослойные нанотрубки получают специальными методами синтеза. А в других методиках получаемые трубки многослойные, они содержат от двух до десятка слоев [6; 10; 11].

Для создания электронных устройств и их объединения в сложные приборы требуются полупроводники и материалы с высокой электропроводностью. Нанотрубки с разными значениями индексов (n, m) – это полимеры разного строения, и поэтому они должны обладать различными электрическими свойствами. Зависимости электрических свойств НТ от геометрических параметров были предсказаны на основе квантово-химических расчетов их зонной структуры [5; 10]. Они показали, что металлическими ионами зонной структуры обладают те нанотрубки, для которых разность $n - m$ кратна трем, т. е. треть нанотрубок. Остальные нанотрубки должны быть полупроводниками с шириной запрещенной зоны от нескольких десятых до примерно двух эВ, возрастающей с уменьшением диаметра нанотрубки [8; 15].

2. Методы получения углеродных нанотрубок

Электродуговой метод

В настоящее время наиболее широко распространен метод получения нанотрубок, использующий термическое распыление графитового электрода в плазме дугового разряда, горящей в атмосфере He.

В дуговом разряде между анодом и катодом при напряжении 20–25 В, стабилизированном постоянном токе дуги 50–100 А, межэлектродном расстоянии 0.5–2 мм и давлении He 100–500 Торр происходит интенсивное распыление материала анода. При этом часть продуктов распыления, содержащая графит, в том числе и многослойные углеродные нанотрубки (МСНТ), осаждаются на поверхности катода. На выход нанотрубок влияет ряд факторов – параметров.

Наиболее выраженным из них является давление He в реакционной (вакуумной) камере,

которое в оптимальных с точки зрения производства НТ условиях составляет 500 Торр, но не 100–150 Торр, как в случае получения фуллеренов. Другим, не менее важным фактором является ток дуги: максимальный выход НТ наблюдается при минимально возможном токе дуги, необходимом для ее стабильного горения. Эффективное охлаждение стенок вакуумной камеры и электродов также не менее важно во избежание растрескивания анода и его равномерного испарения, что влияет на содержание НТ в катодном депозите.

Использование автоматического устройства для поддержания межэлектродного расстояния на фиксированном уровне способствует увеличению стабильности параметров дугового разряда и обогащению нанотрубками материала катодного депозита.

Лазерное распыление

В конце двухтысячного года появилось сообщение о синтезировании углеродных НТ 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 градусов Цельсия, по которой течет буферный газ [8; 11].

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 осаждается на охлаждаемой водой медной подложке. Сажа, содержащая НТ, собирается с медной подложки, стенок кварцевой трубки и обратной стороны мишени. Так же как и в дуговом методе, получается несколько видов конечного материала:

– в экспериментах, где в качестве мишени использовался чистый графит, получались МСНТ [13], которые имели длину до 300 нм и состояли из 4–24 графеновых цилиндров-слоев. Структура и концентрация таких НТ в исходном материале главным образом определялась температурой. При 1200 °С все наблюдаемые НТ не содержали дефектов и имели шапочки на окончаниях. При понижении температуры синтеза до 900 °С в НТ появлялись дефекты, число которых увеличивалось с дальнейшим понижением температуры, и при 200 °С образования НТ не наблюдалось;

– при добавлении в мишень небольшого количества переходных материалов в продуктах конденсации наблюдались ОСНТ. Но в процессе испарения мишень обогащалась металлом и выход ОСНТ снижался.

Для решения этой проблемы стали использовать две облучаемые одновременно мишени, одна из которых является чистым графитом, а другая состоит из сплава металлов.

Процентный выход НТ резко меняется в зависимости от катализатора. Так, например, высокий выход НТ получается на катализаторах Ni, Co, смеси Ni и Co с другими элементами. Получаемые ОСНТ имели одинаковый диаметр и были объединены в пучки диаметром 5–20 нм. Смеси Ni/Pt и Co/Pt дают высокий выход НТ, тогда как использование чистой платины приводит к низкому выходу ОСНТ. Также смесь Co/Cu дает низкий выход ОСНТ, а использование чистой меди вообще не приводит к формированию ОСНТ. На окончаниях ОСНТ, свободных от частиц катализатора, наблюдались сферические шапочки [4; 6; 15].

В качестве разновидности в настоящее время получил распространение метод, где вместо импульсного лазерного излучения использовалось сфокусированное солнечное излучение. Данный метод используется для получения фуллеренов, а после доработки и для получения НТ. 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 3000 К. Лодочка находится внутри графитовой трубки, которая играет роль теплового экрана. Вся система помещена в камеру, заполненную инертным газом [8; 11; 12].

В качестве катализаторов были использованы различные металлы и их смеси. В зависимости от выбранного катализатора и давления инертного газа получались разные структуры. При применении никель-кобальтового катализатора при низком давлении буферного газа синтезированный образец состоял в основном из бамбукообразных МСНТ. При повышении давления появлялись и начинали доминировать ОСНТ диаметром 1–2 нм, которые были объединены в пучки диаметром до 20 нм с поверхностью, свободной от аморфного углерода [9; 11; 12].

Каталитическое разложение углеводородов

Широко применяемый способ получения НТ основан на использовании процесса разложения ацетилена в присутствии катализаторов. В качестве катализаторов использовались частицы металлов Ni, Co, Cu и Fe размером в несколько нанометров. В кварцевую трубку длиной 600 мм и внутренним диаметром 4 мм помещается керамическая лодочка с 20–50 мг катализатора. Смесь ацетилена C_2H_2 (2.5–10 %) и азота прокачивается через трубку в течение нескольких часов при температуре 500–1100 °С, после чего система охлаждается до комнатной температуры. На эксперименте с кобальтовым катализатором наблюдалось четыре типа структур:

1. Аморфные слои углерода на частицах катализатора.
2. Закапсулированные графеновыми слоями частицы металлического катализатора.
3. Нити, образованные аморфным углеродом.
4. МСНТ.

Наименьшее значение внутреннего диаметра этих МСНТ составляло 10 нм. Наружный диаметр свободных от аморфного углерода НТ находился в пределах 25–30 нм, а для НТ, покрытых аморфным углеродом, – до 130 нм. Длина НТ определялась временем протекания реакции и изменялась от 100 нм до 10 мкм.

Выход и структура НТ зависят от типа катализатора – замена Co на Fe дает меньшую концентрацию НТ, и количество бездефектных НТ сокращается. При использовании никелевого катализатора большинство нитей имело аморфную структуру, иногда встречались 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 НТ 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 НТ, что продиктовало использование таких структур в качестве эмиттеров. Существуют два пути массивов ориентированных НТ – ориентация узлов выросших НТ и рост ориентированных НТ с использованием каталитических методов [13; 14].

Поэтому было предложено применять в качестве подложки для роста НТ пористый крем-

ний [13; 14], поры которого заполнены наночастицами железа. Подложка помещалась в среду буферного газа и ацетилена, находящихся при температуре 700 °С, где железо катализировало процесс термического распада ацетилена. В результате на площадях в несколько $мм^2$ нормально подложке формировались ориентированные многослойные нанотрубки.

Аналогичный метод – это использование в качестве подложки анодированного алюминия. Поры анодированного алюминия заполняются кобальтом. Подложка помещается в проточную смесь ацетилена и азота при температуре 800 °С. Получаемые ориентированные НТ имеют средний диаметр 50 ± 0.7 нм с расстоянием между трубками 104.2 ± 2.3 нм. Средняя плотность была определена на уровне $1.1 \cdot 10^{10}$ НТ / $см^2$. ПЭМ нанотрубок выявила хорошо графитизированную структуру с расстоянием между графеновыми слоями 0.34 нм. Технологически, изменяя параметры и время обработки алюминиевой подложки, можно менять как диаметр НТ, так и расстояние между ними.

Процесс получения, протекающий при более низких температурах (ниже 660 °С), также рассмотрен в ряде работ. Низкие температуры в процессе синтеза позволяют использовать в качестве подложки кварц с нанесенной пленкой никеля. Никелевая пленка служит катализатором для роста НТ методом осаждения из газовой среды в активированной плазме с горячей нитью. В качестве источника углерода использовался ацетилен. Варьируя условия эксперимента, можно менять диаметр трубок от 20 до 40 нм и их длину в пределах 0.1–50 мкм. Получаемые МСНТ большого диаметра (больше 100 нм) прямые, и их оси направлены строго перпендикулярно подложке. Наблюдаемая плотность НТ по показаниям растровой электронной микроскопии составляет 10^7 НТ / $мм^2$. Когда диаметр НТ становится меньше 100 нм, преимущественная ориентация, перпендикулярная плоскости подложки, исчезает. Ориентированные массивы МСНТ могут создаваться на площадях в несколько $см^2$ [5; 7; 11].

Конденсационный метод

В методе квазисвободной конденсации пара углеродный пар образуется в результате резистивного нагревания графитовой плиты и конденсируется на подложку из высокоупорядоченного пиролитического графита, охлажденную до температуры 30 °С в вакууме 10^{-8} Торр.

ПЭМ исследования полученных пленок толщиной 2–6 нм показывают, что они содержат углеродные НТ диаметром 1–7 нм и длиной до 200 нм, большинство из которых заканчивается сферическим окончанием. Содержание НТ в осадке превышает 50 %. Для многослойных НТ расстояние между образующими их графеновыми слоями составляет 0.34 нм. Трубки располагаются на подложке практически горизонтально [5; 6].

Электролитический синтез

Основная идея этого метода состоит в том, чтобы получить НТ, 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 ванночку, сделанную из высокочистого графита и заполненную хлоридом натрия. Ванночка нагревается до температуры плавления хлорида лития (604 °С) на воздухе в атмосфере инертного газа (обычно аргона) [5; 6]. 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 охлаждается до комнатной температуры.

Для того чтобы выделить частицы углерода, получившиеся вследствие эрозии катода, соль растворялась в воде. Выделившийся осадок растворялся в толуоле и диспергировался в ультразвуковой ванне. Продукты электролитического синтеза исследовались с помощью ПЭМ. В результате было выявлено, что они состоят из закапсулированных частиц металла, лукович 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 МСНТ достигала 5 мкм. Были найдены оптимальные условия по току 3–5 А. При более высоком значении тока (10–30 А) образуются только закапсулированные частицы и аморфный углерод. При низких значениях тока меньше одного ампера образуется только аморфный углерод [8; 12; 15].

Заключение

К настоящему времени накоплен большой опыт методов получения нанотрубок в промышленных условиях, поскольку углеродные нанотрубки привлекают огромное внимание благодаря возможности изготовления на их основе устройств нанометровых размеров. Целью данной статьи является попытка объединить наиболее перспективные технологии производства НТ в одно целое. Фронт работ в области нанотехнологий чрезвычайно обширен. Обилие новых принципов, методов и материалов, привлекаемых для создания электронных устройств, огромно.

Пока неясно, какие из методов и материалов станут для нанoeлектроники базовыми, т. е. выведут ее на уровень полномасштабного серийного производства высоконадежных экономически конкурентных приборов, схем и систем. Несмотря на многочисленные исследования в этой области, вопрос о массовом (серийном) производстве таких устройств остается открытым, что связано с невозможностью точного контроля получения НТ с заданными параметрами и свойствами. Составленная задача средствами контроля ТСМ и АСМ полностью не решается, однако в ближайшем будущем следует ожидать бурного развития в этой области производства микропроцессоров и чипов на основе нанотранзисторов и других устройств.

Список литературы

1. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки, материалы для компьютеров XXI века // Природа. 2000. № 11. С. 23–30.
2. Manipulation of carbon nanotubes and properties of nanotube field-effect transistors and rings / H.R. Shea [et al.] // Microelectronic Engineering. 1999. № 46. P. 101–104.
3. Single-wal carbon nanotube based devices / I. Lefebvre [et al.] // Carbon. 2000. № 38. P. 1745–1749.
4. An-under-date triode structure field emission display with carbon nanotube emitters / Y.S. Choi [et al.] // Diamond and Related Mathematics. 2001. № 10. P. 1705–1708.
5. Лозовский В., Константинова Г., Лозовский С. Нанотехнологии в электронике. Введение в специальность. СПб.; М.: Лань, 2008. 327 с.
6. Суздаев И.П. Нанотехнология. М.: КомКнига, 2005. 589 с.
7. Мальцев И.П. Мир материалов и технологий. М.: Техносфера, 2006. 150 с.
8. Афанасьев А.В. Нанотехнология: физика, диагностика, приборы. М.: Физматгиз, 2006. 260 с.

9. Чаплыгин Ю.А. Нанотехнологии в электронике. М.: Техносфера, 2005. 448 с.
10. Невалин В.К. Зондовые нанотехнологии в электронике. М.: Техносфера, 2005. 152 с.
11. Битюков В.К., Голоденко Б.А. Нанотехнологии. Принципы и методы реализации. Воронеж: Гостехнологическая академия, 2003. 192 с.
12. Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию. М.: Машиностроение, 2003. 111 с.
13. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применение. М.: Бином, 2006. 293 с.
14. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию. М.: Бином, 2005. 185 с.
15. Асеев А.А. Нанотехнологии в полупроводниковой электронике. Новосибирск: Изд-во Сибирского отд. РАН, 2004. 367 с.

Technologies and methods for producing nanotubes

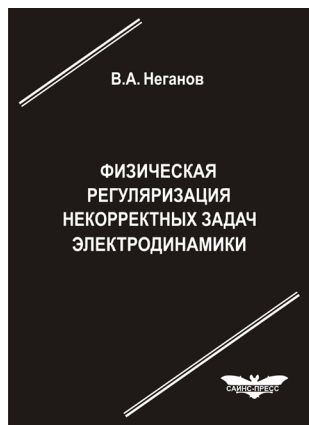
D.P. Nikolaev

Main conception of fullerenes that represents a molecular formula of carbon and about single-layer and multilayer carbon nanotubes. Structure of nanotubes are presented in this article. Main methods of multilayer nanotube production are brought into account. Carbon nanotubes are usually produced in a process of condensation of carbon-metallic vapor by catalytic pyrolysis of hydrocarbon formula from CO, CH₄, C₂H₂, C₂H₄. In a simplest case it can be performed as graphite plate with monoatomic thickness, convoluted in cylinder, where carbon atoms are situated in hexagon apexes. Carbon nanotubes differ by diameter and hexagon locations in question of length. Conic and semi-spherical caps form at nanotubes ends.

Keywords: single layer nanotubes, multi layer nanotubes, fullerene, nanotube production.

Неганов, В.А.

Физическая регуляризация некорректных задач электродинамики: линии передачи, антенны, дифракция электромагнитных волн / В.А. Неганов. – М.: «САЙНС-ПРЕСС», 2008. – 432 с., 122 ил.



ISBN 978-5-88070-161-2

УДК 537.87

ББК 32.84

Н 41

Изложены основы физической регуляризации некорректных задач электродинамики, связанной с особенностями физических и математических моделей задач (физические допущения, некорректные математические выкладки, отсутствие предельного перехода). Подход, по мнению автора, обладает большими возможностями, чем метод регуляризации Тихонова А.Н. интегральных уравнений Фредгольма первого рода, названный в книге методом математической регуляризации. Метод физической регуляризации (МФР) применен к анализу волноведущих и излучающих структур, а также задачам дифракции электромагнитных волн на некоторых телах. МФР позволил впервые корректно осуществить анализ полей в ближних зонах некоторых антенн, устранить несамосогласованное приближение Кирхгофа в задачах дифракции, установить связь поверхностной плотности тока проводимости с напряженностями электрического и магнитного полей для диполя Герца и т. п.

Для специалистов в области радиотехники и радиофизики СВЧ, электромагнитной совместимости РТС, математической теории дифракции и математического моделирования электродинамических структур самого широкого назначения. Может быть полезна преподавателям вузов, докторантам, аспирантам и студентам старших курсов соответствующих специальностей.