



Тема 4. Углеродные наноструктуры, методы их создания и применения

Содержание темы: **Фуллерены. Методы синтеза:** лазерное облучение графита, электродуговой метод, сжигание углеводородов; **Применения:** полупроводники, фуллериты, минеральные смазки, получение искусственных алмазов.

Нанотрубки. Методы синтеза: метод лазерного испарения, электродуговой метод, высокотемпературное воздействие на сажу, каталитический пиролиз, электролитический синтез; **Применения:** добавление в композиты, диоды, полевые транзисторы, датчики веществ, ДНК-анализатор, дисплеи, нанопровода, суперконденсатор, топливный элемент, алмазная память для компьютеров, восстановление органических структур;

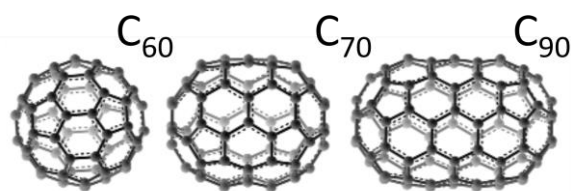
Нановолокна: методы синтеза и потенциальные применения;

Графен. Методы синтеза: механическое расщепление, химический метод получения из микрокристаллов, электрохимическое отшелушивание, радиочастотное плазмохимическое осаждение из газовой фазы, рост при высоком давлении и температуре, метод ионной имплантации; Создание графеновых электрических схем;

Применения: нанокомпозиты, графеновый аккумулятор, графеновый туннельный транзистор, гигагерцовый генератор.

I Фуллерены

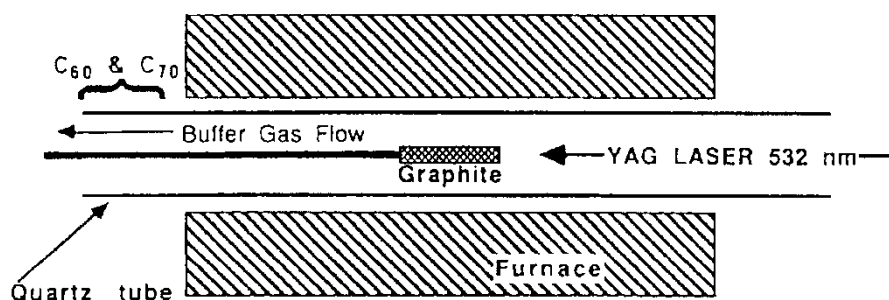
В 1985 году группа исследователей — Роберт Кёрл, Харольд Крото, Ричард Смолли, Хис и О'Брайен — исследовали масс-спектры паров графита, полученных при лазерном облучении (**абляции**) твёрдого образца, и обнаружили пики с максимальной амплитудой, соответствующие кластерам, состоящим из 60 и 70 атомов углерода (размером ~ 1 нм). Полиэдрические кластеры углерода (молекулы углерода в форме шара) получили название фуллеренов, а наиболее распространённая молекула C₆₀ — бакминстерфуллерена (или бакибóл), по имени американского архитектора Бакминстера Фуллера, применявшего для постройки куполов своих зданий пяти- и шестиугольники.



По мере исследования фуллеренов были синтезированы и изучены их молекулы, содержащие различное число атомов углерода – от 36 до 540.

Методы синтеза фуллеренов

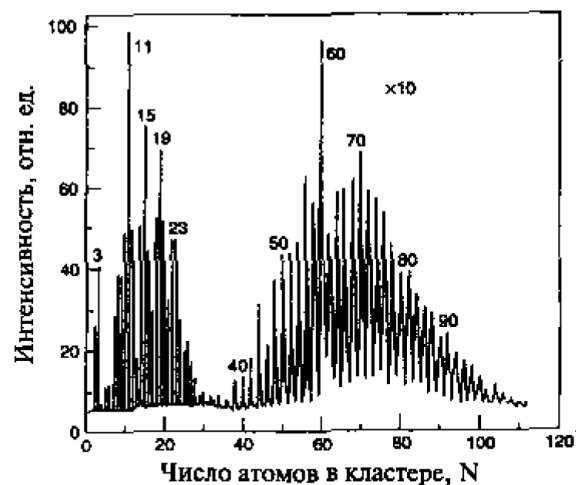
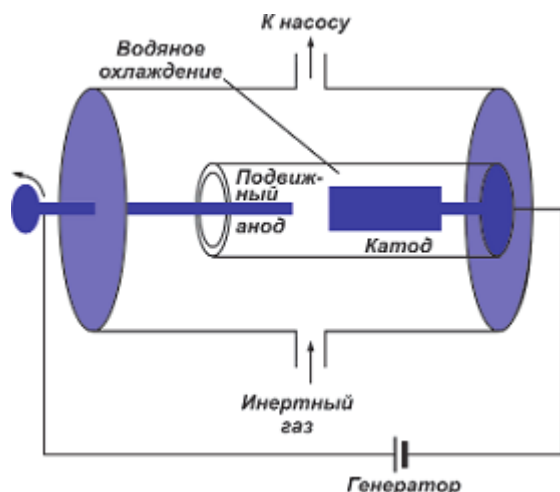
Первые фуллерены выделяли из конденсированных паров графита, получаемых при **лазерном облучении твёрдых графитовых образцов**. Фактически, это были следы вещества.



Способ более массового производства этих веществ открыли в 1990 году Кретчмер, Лэмб и Хаффман. Учёные исследовали природу материи в межзвездном пространстве, а именно поглощение света межзвездной пылью, т.е. малыми частицами вещества, находящимися в межзвездном и межгалактическом пространстве. При прохождении света удаленной звезды через космическое пространство его интенсивность уменьшается. Это явление называется оптическим поглощением и происходит вследствие поглощения и рассеяния света на межзвездной пыли, находящейся на пути распространения света от звезды к Земле. Ученые изучают это поглощение, измеряя интенсивность приходящего от звезд света на разных длинах волн, то есть разных цветов.

В результате проведения подобных исследований выяснилось, что в ультрафиолетовом диапазоне поглощение увеличивается при длинах волн около 220 нм (что соответствует энергии квантов 5,6 эВ). Это поглощение приписывалось рассеянию света на гипотетических малых частицах графита, находящихся в межзвездной среде. Хаффман и Кратчмер не были удовлетворены этим объяснением и решили продолжить изучение вопроса. С помощью **электрической дуги между двумя графитовыми электродами в атмосфере гелия** они создали мельчайшие частицы сажи и осадил их на пластинку из кварцевого стекла.

Исследуя осажденный графит с помощью инфракрасной и рамановской спектроскопий, которые способны измерять колебательные частоты молекул, физики обнаружили известные спектральные линии графита, но также и четыре дополнительные линии в ИК-диапазоне, которые хорошо соответствовали пикам молекулы C₆₀!



Впоследствии удалось подобрать оптимальные параметры испарения электродов (давление, состав атмосферы, ток, диаметр электродов), при которых достигается наибольший выход фуллеренов, составляющий в среднем 3-12 % материала анода, что, в конечном счёте, определяет высокую стоимость фуллеренов.

Фирме Mitsubishi удалось наладить промышленное производство фуллеренов методом **сжигания углеводородов**, но такие фуллерены содержат кислород, и поэтому дуговой метод по-прежнему остаётся единственным подходящим методом получения чистых фуллеренов.

Механизм образования фуллеренов в дуге до сих пор остаётся неясным, поскольку процессы, идущие в области горения дуги, термодинамически неустойчивы, что сильно усложняет их теоретическое рассмотрение.

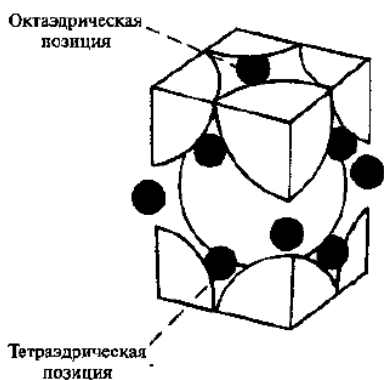
Высокую стоимость фуллеренов определяет не только их низкий выход при сжигании графита, но и сложность выделения, очистки и разделения фуллеренов различных масс из углеродной сажи. Обычный подход: сажу, полученную при сжигании графита, смешивают с толуолом или другим органическим растворителем, затем смесь фильтруют или отгоняют на центрифуге, а оставшийся раствор выпаривают. После удаления растворителя остается тёмный мелкокристаллический осадок — смесь фуллеренов (фуллерит).

Применения фуллеренов

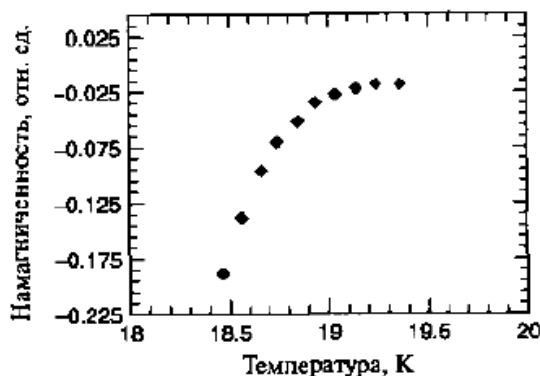
1. Молекулярный кристалл фуллерена является полупроводником с шириной запрещённой зоны $\sim 1,5$ эВ и его свойства во многом аналогичны свойствам других полупроводников. Поэтому ряд исследований был связан с вопросами использования фуллеренов в качестве нового материала для традиционных приложений в электронике: диод, транзистор, фотоэлемент и т. п. Здесь их преимуществом по сравнению с

традиционным кремнием является **малое время фотоотклика** (единицы нс). Однако существенным недостатком оказалось влияние кислорода на проводимость плёнок фуллеренов и, следовательно, возникла необходимость в защитных покрытиях. В этом смысле более перспективно использовать молекулу фуллерена в качестве самостоятельного наноразмерного устройства и, в частности, **усилительного элемента**.

2. Молекулярные кристаллы фуллеренов (**фуллериты**) - полупроводники, однако в начале 1991 года было установлено, что легирование твёрдого C_{60} небольшим количеством щелочного металла приводит к образованию материала с металлической проводимостью. В соединении K_3C_{60} атомы калия ионизируются до K^+ , а их электроны связываются с C_{60} , который становится отрицательным ионом C_{60}^{3-} . Таким образом, каждая молекула C_{60} получает три лишних электрона, слабо связанных с молекулой и способных передвигаться по кристаллу.



Элементарная ячейка кристалла C_{60} (большие шары), легированного щелочными атомами (темные кружки).



При температуре 19 К происходит переход соединения K_3C_{60} в сверхпроводящее состояние. При увеличении радиуса атома примеси параметр кубической решетки C_{60} увеличивается, а с ним увеличивается и температура сверхпроводящего перехода (до 33 К для Cs_2RbC_{60}). Это рекордное значение для молекулярных сверхпроводников.

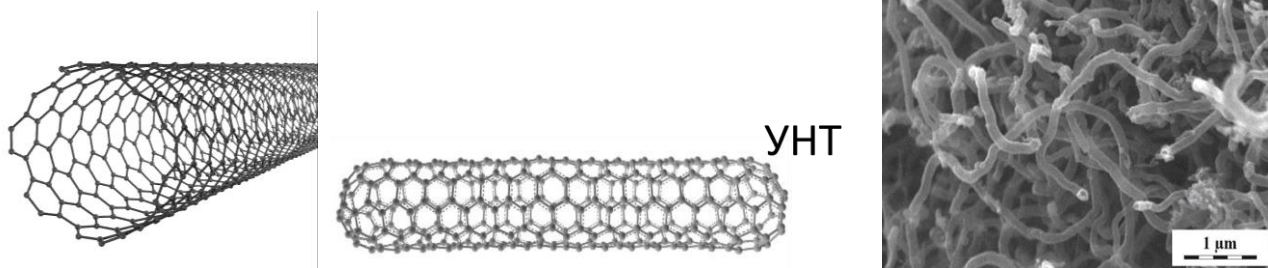
3. Присутствие фуллерена C_{60} в **минеральных смазках** инициирует на поверхностях контртел образование защитной фуллерено-полимерной плёнки толщиной 100 нм. Образованная плёнка защищает от термической и окислительной деструкции, увеличивает время жизни узлов трения в аварийных ситуациях в 3-8 раз, термостабильность смазок до 400 - 500 °С и несущую способность узлов трения в 2-3 раза, расширяет рабочий интервал давлений узлов трения в 1,5-2 раза, уменьшает время приработки контртел.

4. Фуллерены также могут быть использованы в качестве добавок для **получения искусственных алмазов** методом высокого давления. При этом выход алмазов увеличивается на $\approx 30\%$.

II Нанотрубки

В 1952, в статье советских учёных Радужкевича и Лукьяновича сообщалось об электронно-микроскопическом наблюдении волокон с диаметром порядка 100 нм, полученных при термическом разложении окиси углерода на железном катализаторе. В 1991 г. японский микроскопист Сумио Ииджима, используя просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ), первым обнаружил, что при электродуговом испарении графитовых электродов наряду с образованием фуллеренов образуются протяженные цилиндрические структуры.

Углеродные нанотрубки (УНТы) - это протяжённые цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров ($\sim 1 - 10$ нм) и длиной до нескольких сантиметров (~ 1 см), состоящие из одной или нескольких свёрнутых в трубку графеновых плоскостей. Закрытые нанотрубки заканчиваются не дыркой, а полусферической головкой (половина молекулы фуллера). При этом существуют технологии, позволяющие сплести нанотрубки в нити неограниченной длины (углеродные волокна).



Взаимная ориентация гексагональной сетки графита (состоящей из шестиугольников), из которой УНТ как бы свёрнута, и продольной оси УНТ определяет важную характеристику – хиральность. Хиральность (10,10) характерна тем, что две из С-С-связей, входящих в состав шестигранников, ориентированы параллельно продольной оси трубки, из-за чего УНТ обладает свойствами металла! Таким образом выбор хиральности определяет металлические, полупроводниковые и диэлектрические свойства УНТ.

Хиральность нанотрубок обозначается набором символов (m, n) , указывающих координаты шестиугольника, который в результате сворачивания плоскости должен совпадать с шестиугольником, находящимся в начале координат.

Структура **одностенных** (single-walled) нанотрубок, наблюдаемых экспериментально, во многих отношениях отличается от представленной выше идеализированной картины.

Прежде всего это касается вершин нанотрубки, форма которых, как следует из наблюдений, далека от идеальной полусферы.

Многостенные (multi-walled) нанотрубки отличаются от одностенных значительно более широким разнообразием форм и конфигураций. Разнообразие структур проявляется как в продольном, так и в поперечном направлении. Структура типа «**матрёшки**» (russian dolls) представляет собой совокупность коаксиально вложенных друг в друга цилиндрических трубок. Другая разновидность этой структуры представляет собой совокупность вложенных друг в друга **коаксиальных призм**. Наконец, последняя из приведённых структур напоминает **свиток** (scroll). Для всех структур на рис. характерно значение расстояния между соседними графеновыми слоями, близкое к величине 0,34 нм, присущей расстоянию между соседними плоскостями кристаллического графита



Добавление к нанотрубке дополнительных органических молекул (адденов), а также помещение внутрь нанотрубки различных металлических атомов радикально меняет её физико-химические свойства.

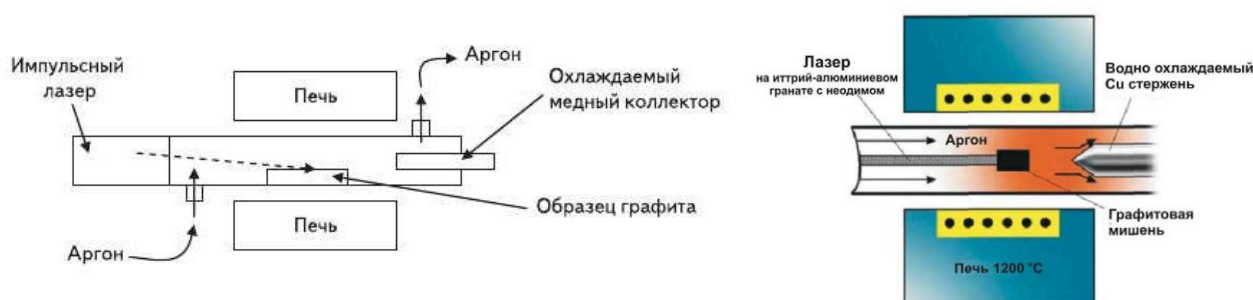
Автор оригинальной 3D-модели нанотрубок, профессор университета Линкольна в Небраске, научился придавать им такую форму при помощи лазера.



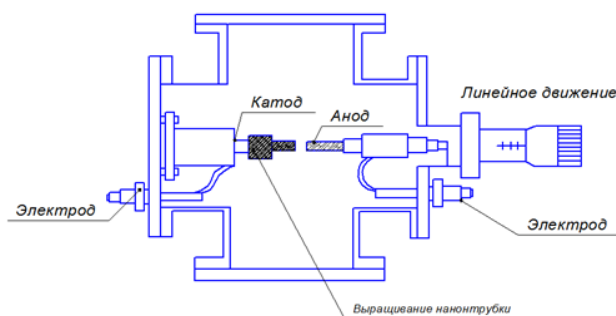
Кроме углеродных, получают также бор-азотные нанотрубки.

Методы синтеза углеродных нанотрубок

1. Установка для абляции (метод лазерного испарения) представляет собой обычную печь с резистивным нагревом, дающую температуру 1200°C. Чтобы получить в ней более высокие температуры, необходимые для формирования нанотрубок, достаточно поместить в печь мишень из углерода и направить на неё лазерный луч. Однако, выход УНТ этого метода слишком низкий.

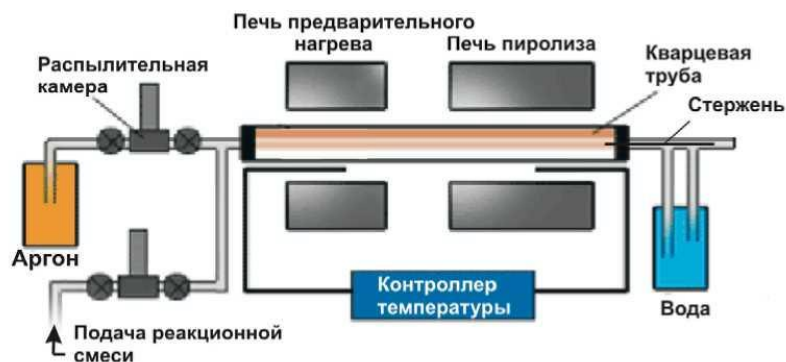


2. К высокотемпературным методам получения УНТ относится **электродуговой метод**. Если испарить графитовый стержень (анод) в электрической дуге, то на противоположном электроде (катоде) образуется жесткий углеродный нарост (депозит) в мягкой сердцевине которого содержатся многостенные УНТ. Установка для электродугового синтеза металлоёмка, энергозатратна, но универсальна для получения различных типов углеродных наноматериалов.

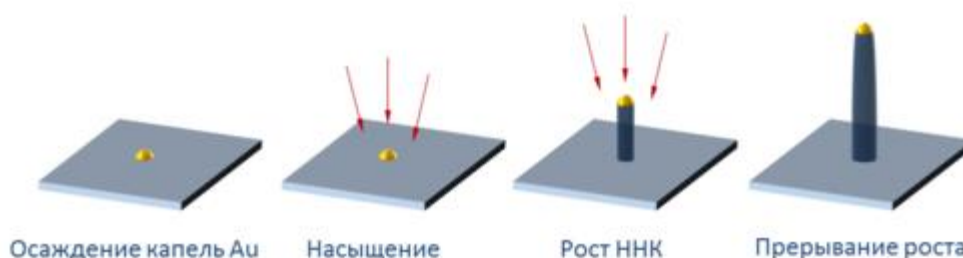


3. Формирование УНТ из фуллереновой сажи при **высокотемпературном тепловом воздействии на сажу**.

4. Когда стало очевидным, что металл является катализатором роста, появились первые работы по получению нанотрубок низкотемпературным методом — методом **каталитического пиролиза углеводородов**, где в качестве катализатора использовались частицы металла группы железа. Например, низкотемпературный синтез УНТ методом каталитического пиролиза ацетилена в присутствии частиц Fe при 550°C.



Образующийся при термическом разложении углеводорода, углерод растворяется в наночастице металла. При достижении высокой концентрации углерода в частице на одной из граней частицы-катализатора происходит энергетически выгодное «выделение» избыточного углерода в виде искаженной полуфуллереновой шапочки.

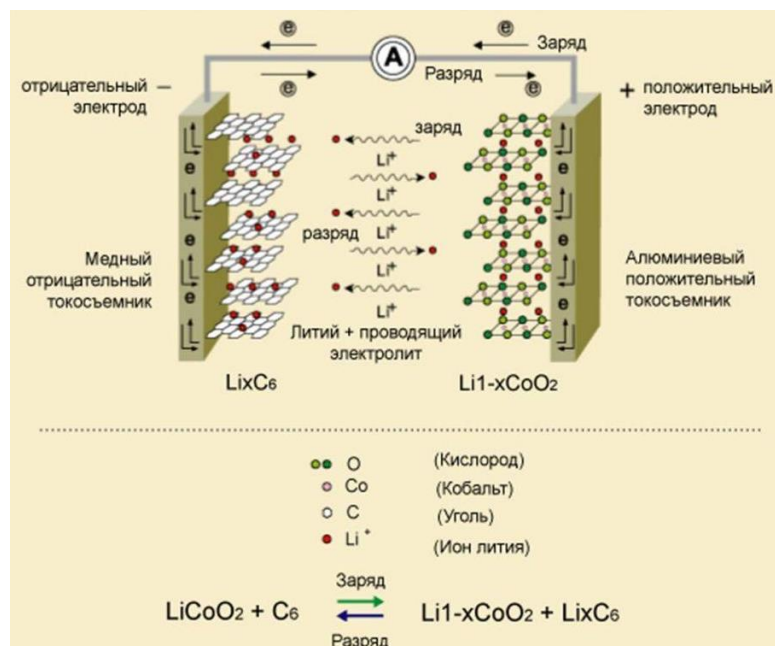


Так зарождается нанотрубка. Разложившийся углерод продолжает поступать в частицу катализатора, и для сброса избытка его концентрации в расплаве нужно постоянно избавляться от него. Поднимающаяся полусфера (полуфуллерен) с поверхности расплава увлекает за собой растворенный избыточный углерод, атомы которого вне расплава образуют связь С-С, представляющую собой цилиндрический каркас-нанотрубку.



Ученые из Университета Аделаиды предложили получать углеродные нанотрубки из использованных полиэтиленовых пакетов, которые не поддаются разложению. Подход австралийских ученых позволяет избежать применения вредных катализаторов и растворителей для получения нужных материалов, тем самым снижая негативное влияние на окружающую среду.

5. **Электролитический синтез.** Основная идея этого метода состоит в том, чтобы получить углеродные нанотрубки, пропуская электрический ток между графитовыми электродами, находящимися в расплавленной ионной соли (например, хлорид лития LiCl).



Графитовый катод расходуется в процессе реакции и служит источником атомов углерода. В результате на аноде, сделанном в форме лодочки из высокочистого графита, формируется широкий спектр наноматериалов.

Для осуществления процесса графитовая лодочка нагревается до температуры плавления хлорида лития (604 °C) на воздухе или в атмосфере инертного газа (аргона). В расплавленный хлорид лития погружается катод, и в течение ~ минуты между электродами пропускается ток 1–30 А, при котором погруженная в расплав часть катода эродирует. Далее расплав электролита, содержащий частицы углерода, охлаждается до комнатной Т. В состав продуктов входят закапсулированные частицы металла и многослойные углеродные нанотрубки различной морфологии, включая спиральные и сильно изогнутые. Диаметр нанотрубок колеблется от 2 до 20 нм, а длина достигает 5 мкм.

Группа из ИВМ разработала **метод отделения полупроводящих нанотрубок от металлических**: смешанные пучки нанотрубок осаждают на кремниевую подложку, а затем на эти пучки напыляют металлические электроды. Используя подложку как электрод, на него подают небольшое напряжение смещения, запирающее полупроводниковые трубки и эффективно превращающее их в изоляторы. Затем между металлическими электродами прикладывается высокое напряжение, создающее большой ток в металлических нанотрубках, что приводит к их испарению, после чего на подложке остаются только полупроводниковые нанотрубки.

Применения нанотрубок



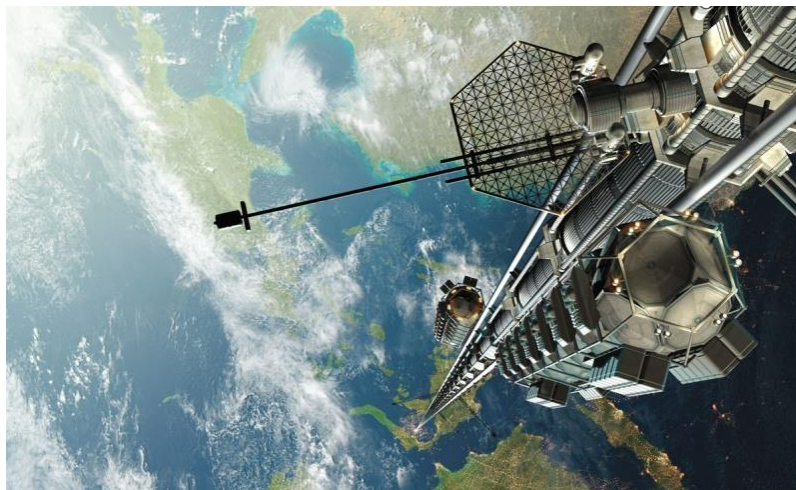
1. Механические применения нанотрубок

Нанотрубки, теоретически, могут держать огромный вес — до тонны на квадратный миллиметр. Предел прочности однослойной углеродной нанотрубки составляет 45 ГПа, в то время как стальные сплавы разрушаются при 2 ГПа. Нанотрубки в 50-100 раз прочнее стали и имеют в 6 раз меньшую плотность!

Характеристика	Однослойные нанотрубки (диаметр 10 нм, длина 100 нм)	Многослойные нанотрубки (диаметр 200 нм)	Сталь
Модуль упругости	1280—1800 ГПа	600 ГПа	210 ГПа
Прочность при растяжении	45,0 ГПа	7,0 ГПа	20-2,2 ГПа

Модуль Юнга углеродной нанотрубки тоже почти в десять раз больше, чем у стали. При этом нанотрубка очень упруга при изгибе. Она гнется как соломинка, но не ломается и может распрямиться без повреждений.

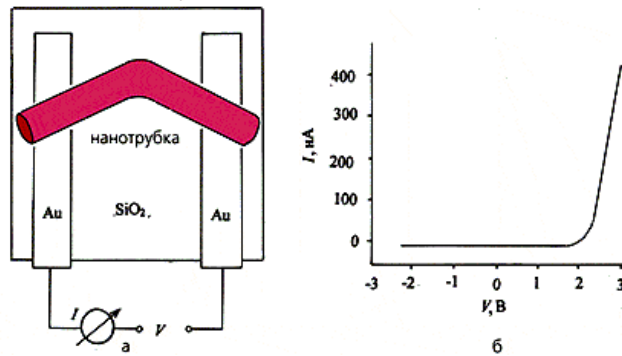
Из нанотрубок планируется сделать трос для космического лифта. Однако получить достаточно длинные УНТ с толщиной стенок в один атом до сих пор не удаётся. Пока приходится использовать нити, сплетённые из относительно коротких нанотрубок, что уменьшает итоговую прочность.



Добавление нанотрубок в композиты придаёт материалам избыточную прочность и упругость. Путём введения парафина в скрученную нить из нанотрубок международной команде ученых из университета Техаса удалось создать **искусственную мышцу**, которая в 85 раз сильнее человеческой. Углеродные нанотрубки используются для **армирования металлов** с целью улучшения их электрических свойств. К тому же добавление УНТ в композиционные покрытия увеличивает их коррозионную стойкость.

2. Диоды из углеродных нанотрубок

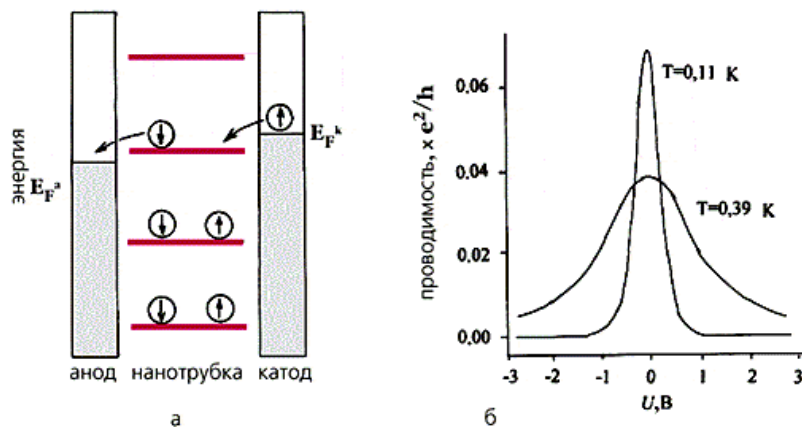
Изогнутая УНТ – это молекулярный гетеропереход металл-полупроводник. Из-за различия в хиральностях слева от изгиба нанотрубка металлическая, а справа - полупроводниковая. Это система диода Шоттки, в которой наблюдается “одностороннее” прохождение тока.



Большой ток не нагревает трубку так, как он разогревает медный провод. Это вызвано отсутствием дефектов на пути электронов в кристаллической структуре. К тому же теплопроводность нанотрубок почти вдвое превышает теплопроводность алмаза.

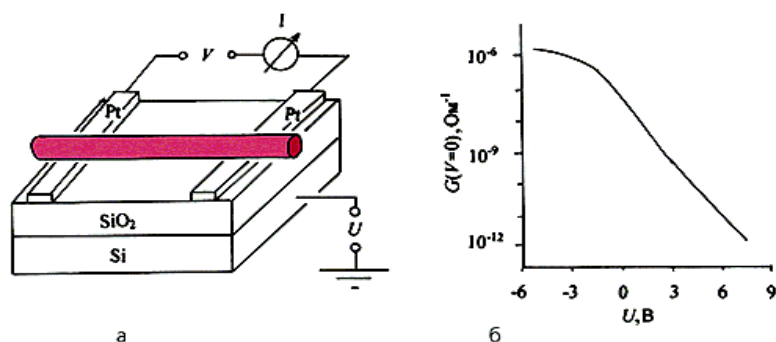
3. Полевые транзисторы из углеродных нанотрубок

Если положить **металлическую нанотрубку** на два электрода, энергии Ферми которых близки к одному из её уровней проводимости (энергии молекулярных орбиталей), и подать напряжение, то по нанотрубке потечёт туннельный ток.

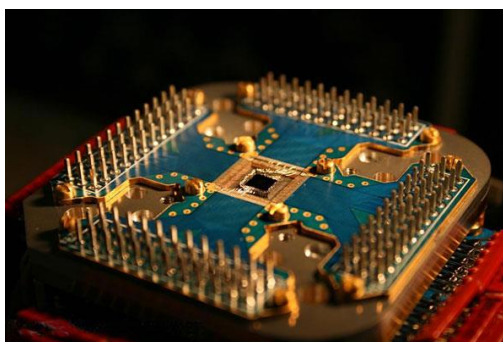


Если внешним электрическим полем сместить уровни энергии нанотрубки, то ток перестанет течь. Таким образом, небольшое напряжение на затворе может изменить проводимость нанотрубки более чем в 10^6 раз, что сравнимо со значениями для кремниевых полевых транзисторов. Время переключения такого устройства будет очень маленьким, а возможная тактовая частота оценочно может составить Терагерц, что в 1000 раз быстрее существующих процессоров.

Аналогичная система с **полупроводниковой** нанотрубкой позволяет подачей напряжения превращать нанотрубку из полупроводниковой в металлическую. И всё это работает при комнатной температуре!

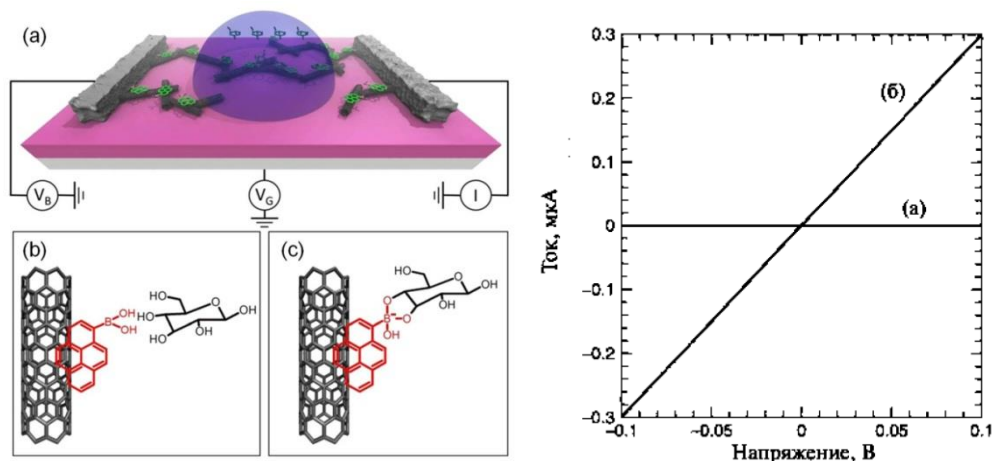


Уже сконструирован 16-кубитный процессор "Orion", состоящий из УНТ.



4. Датчики веществ

Одностенные нанотрубки являются миниатюрными датчиками для обнаружения молекул в газовой среде или в растворах. При адсорбции на поверхности нанотрубки молекул её электросопротивление, а также характеристики нанотранзистора могут изменяться. Полевой транзистор, сделанный на полупроводящей хиральной нанотрубке, является чувствительным детектором с ультравысокой чувствительностью.



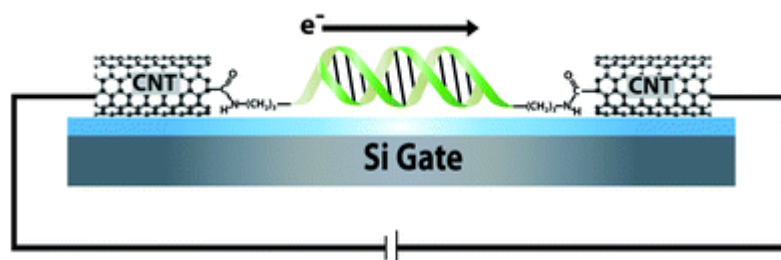
Справа зависимость тока от напряжения для полевого транзистора на отдельной нанотрубке: до (а) и после (б) воздействия газообразного NO_2 .

На основе транзисторов из углеродных нанотрубок группа ученых из США создала очень чувствительный электронный датчик, способный обнаружить предельно низкие концентрации глюкозы. Поскольку устройство вполне может обнаружить глюкозу в человеческой слюне, по мнению исследователей, такие датчики могут стать реальной альтернативой обычным глюкометрам, работающим на основе образца крови.

5. ДНК-анализатор

Химическая модификация молекул ДНК, в особенности – метилирование цитозиннуклеотидов в составе ДНК, представляет собой один из главных механизмов, с помощью которых клетки активируют и дезактивируют работу определенных генов.

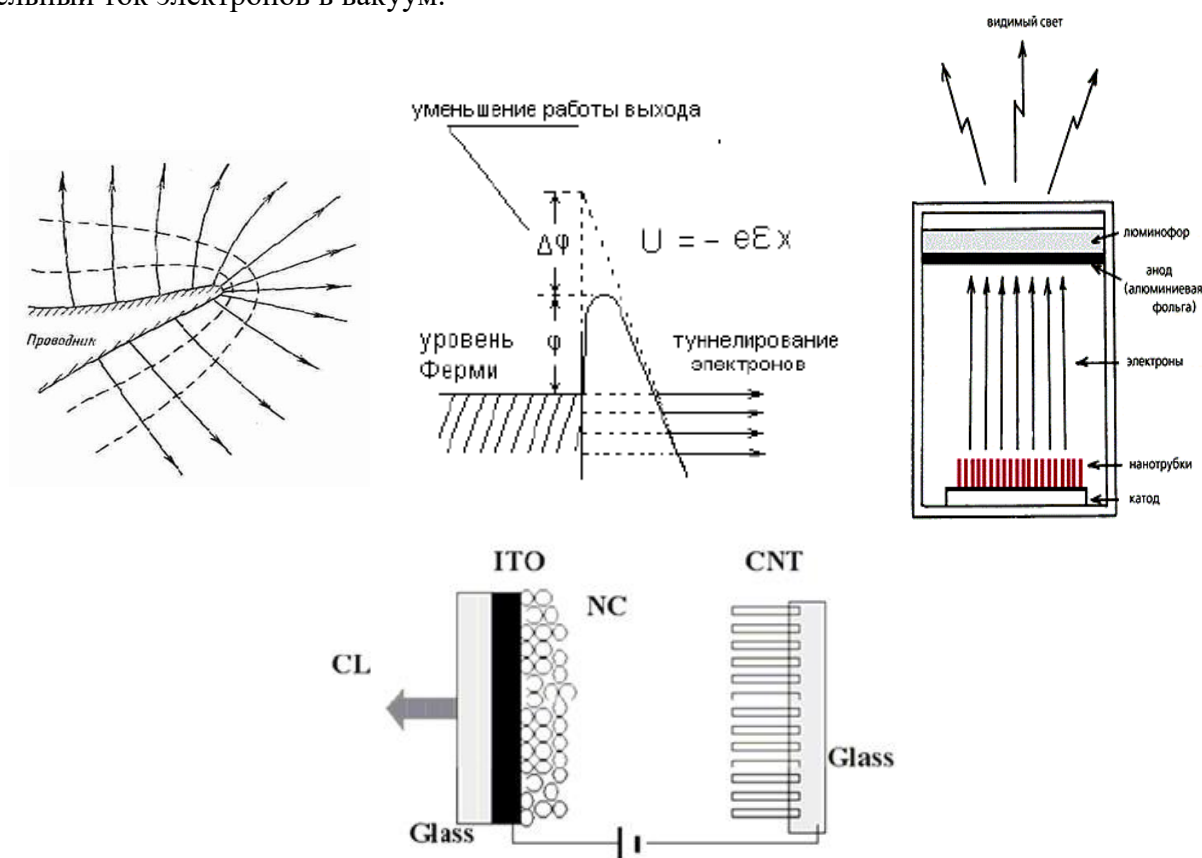
Исследователи из США решили исследовать особенности метилирования ДНК. Разработанная методика заключается в том, что первоначально в одностенной углеродной нанотрубке протравливается зазор, после чего в этот зазор помещается одностренивая ДНК, которая прикрепляется к двум концам разорванной нанотрубки; на завершающем этапе полученная система подключается к источнику электрического тока.



Измеряя силу тока, протекающего по системе нанотрубка-ДНК, исследователи обнаружили, что они могут определять моменты метилирования нити ДНК в режиме реального времени.

6. Дисплеи из углеродных нанотрубок

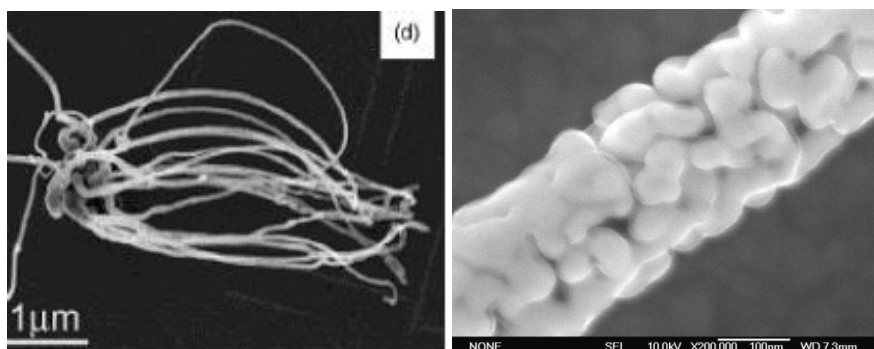
Если закрепить нанотрубки на катоде (например, в виде композита с полимером) и подать напряжение, то на остриях нанотрубок появится заряд, который "притянет" к себе силовые линии электрического поля, так что поле на конце будет огромным. Усиление электрического поля на остриях УНТ вызывает понижение потенциального барьера и создаёт туннельный ток электронов в вакуум.



Чтобы с помощью такой автоэлектронной эмиссии получить телевизионное изображение, на аноде закрепляют люминофор. Электронный удар возбуждает молекулы люминофора, которые затем возвращаются в основное состояние, излучая фотоны. Получается светодиод.

При использовании в качестве люминофора сульфида цинка с добавками меди и алюминия наблюдается зелёное свечение, а при добавлении серебра - синее. Красный цвет получают с помощью легированного европием оксида иттрия.

7. Нанопровода из углеродных нанотрубок

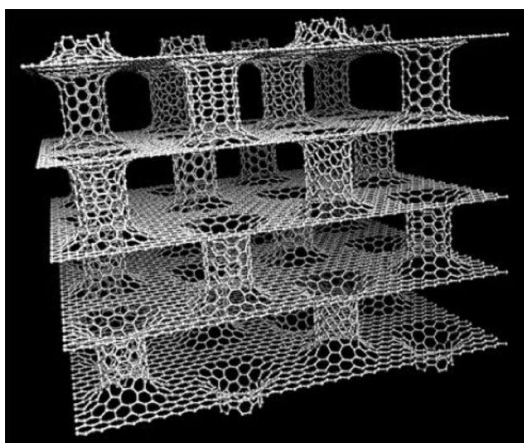


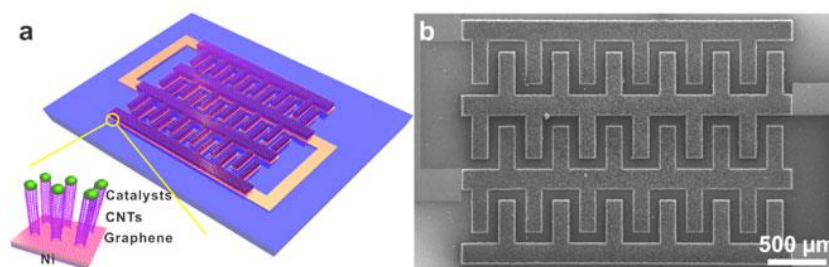
Длинные нанотрубки могут быть использованы в нанoeлектронных устройствах в качестве молекулярных проводов. В металлическом состоянии проводимость нанотрубок очень высока. Оценочно они могут пропускать миллиард ампер на квадратный сантиметр.

Исследования свойств УНТ обнаружили квантовую природу переноса заряда: с ростом напряжения на металлических нанотрубках наблюдается ступенчатое возрастание тока. К тому же нанотрубки обладают ярко выраженным **отрицательным магнитосопротивлением**: электросопротивление сильно зависит от индукции постоянного магнитного поля. Приложенное к трубке магнитное поле приводит к повышению проводимости материала.

8. Суперконденсаторы

Метод создания гибких печатных конденсаторов на основе УНТ предложен группой учёных из Калифорнийского и Стэнфордского университетов. Их прибор состоит из двух нанокomпозитных плёнок (композит графен + УНТ), разделённых полимером или жидким электролитом. При этом плёнки служат одновременно электродами и коллекторами тока.





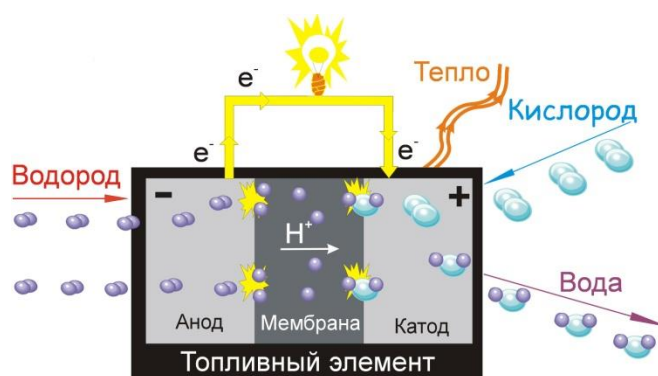
СТМ-скан напечатанного материала

Такие устройства позволяют запасти в два раза больше энергии на единицу объема, чем традиционные алюминиевые конденсаторы, обладают высокой электрохимической стойкостью и механической прочностью, что делает их очень гибкими, имеют емкость до 2,16 мкФ/см² в водном электролите и до 3,93 мкФ/см² в ионных, что сравнимо с характеристиками современных коммерческих суперконденсаторов, а их скорость разряда составляет 400 В/с, что в сотни раз превышает скорость разряда, наблюдаемую в большинстве современных суперконденсаторов.

Такие гибридные устройства могут стать в будущем идеальными дискретными источниками энергии для применения в портативной электронике.

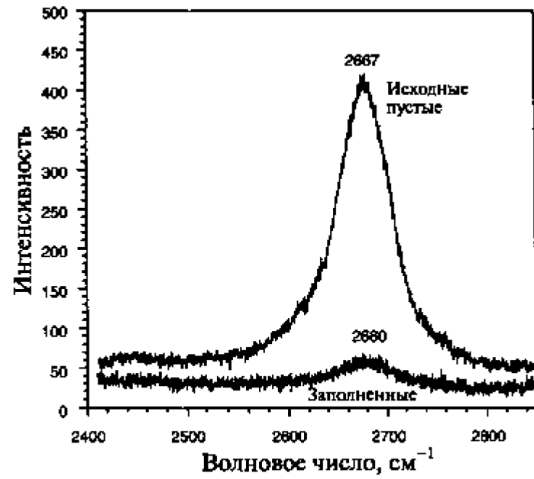
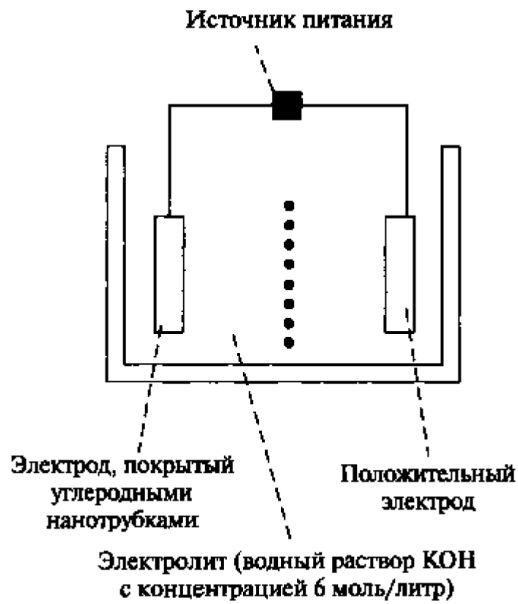
9. Топливные элементы

Топливный элемент состоит из двух электродов и специального электролита (мембраны), пропускающего ионы водорода между ними, но не пропускающего электроны.



Источником водорода могут быть батарейки-хранилища на основе УНТ. Литий, являющийся носителем заряда в некоторых батарейках, можно помещать внутрь нанотрубок.

Эlegantный метод заполнения углеродных нанотрубок водородом состоит в использовании для этого электрохимической ячейки.

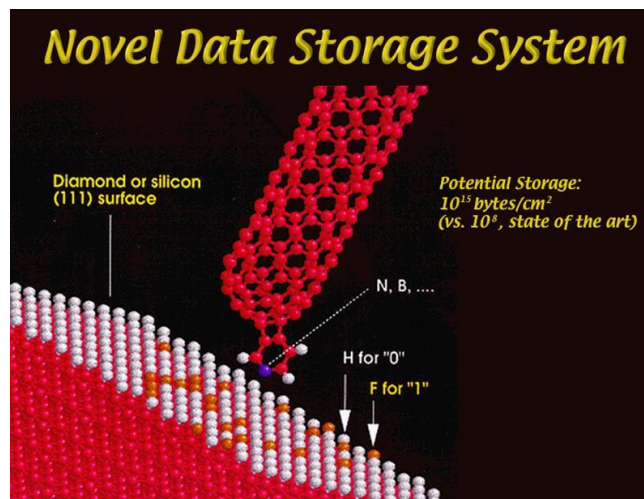


Отрицательный электрод в растворе КОН выполнен из нанокompозитного листа бумаги (целлюлоза + одностенные УНТ). Другой электрод (анод) состоит из Ni(OH)₂. Вода электролита разлагается на поверхности анода с образованием положительных ионов водорода (H⁺), которые двигаются полем через раствор к отрицательному электроду из нанотрубок и заполняют их.

Рамановский спектр (см. рис. справа) показывает появление водорода в обработанной таким образом нанокompозитной бумаге.

10. Алмазная память для компьютеров

Модель высокоплотной памяти разработана в NASA. Схема устройства проста и состоит из зонда и алмазной поверхности.



Зонд представляет собой углеродную нанотрубку, заканчивающуюся полусферой C_{60} , к которой крепится молекула C_5H_5N .

Алмазная поверхность покрывается монослоем атомов водорода.

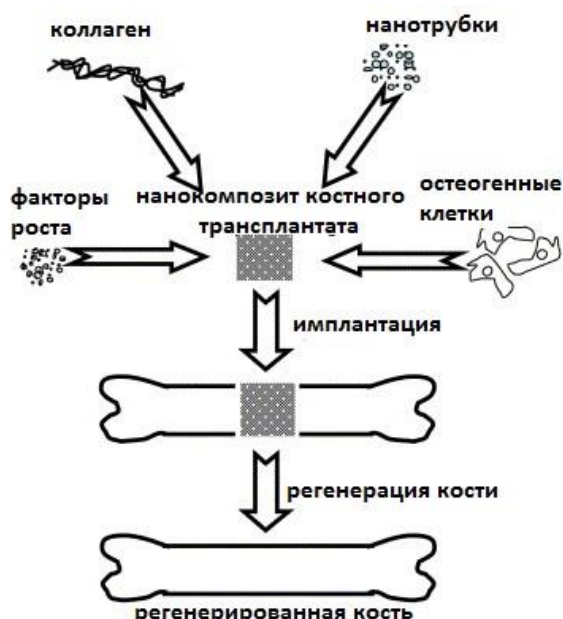
Некоторые атомы водорода замещаются атомами фтора.

При сканировании зонда вдоль алмазной поверхности, покрытой монослоем адсорбата, молекула C_5H_5N , согласно квантовым моделям, способна отличить адсорбированный атом фтора от адсорбированного атома водорода.

Поскольку на одном квадратном сантиметре поверхности помещается $\approx 10^{15}$ атомов, то плотность записи достигает $\approx 10^5$ GB/cm².

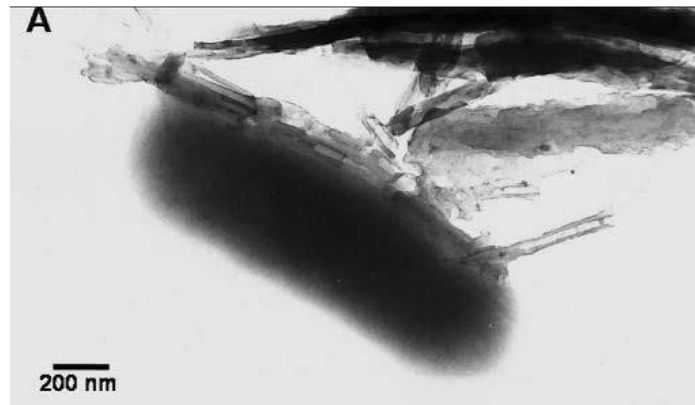
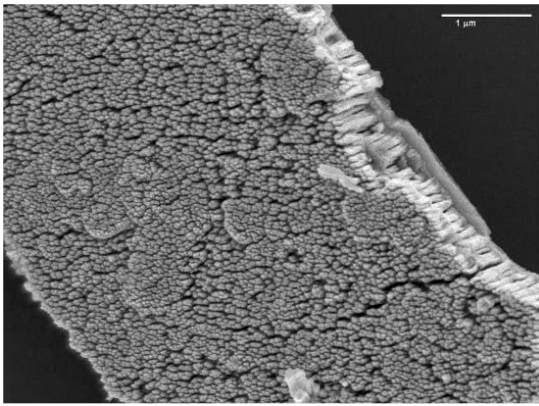
11. Восстановление органических структур

Наноконпозиты на основе УНТ помогут ускорить восстановление структуры поврежденных костей, а также зубной эмали:



12. Нанофильтры

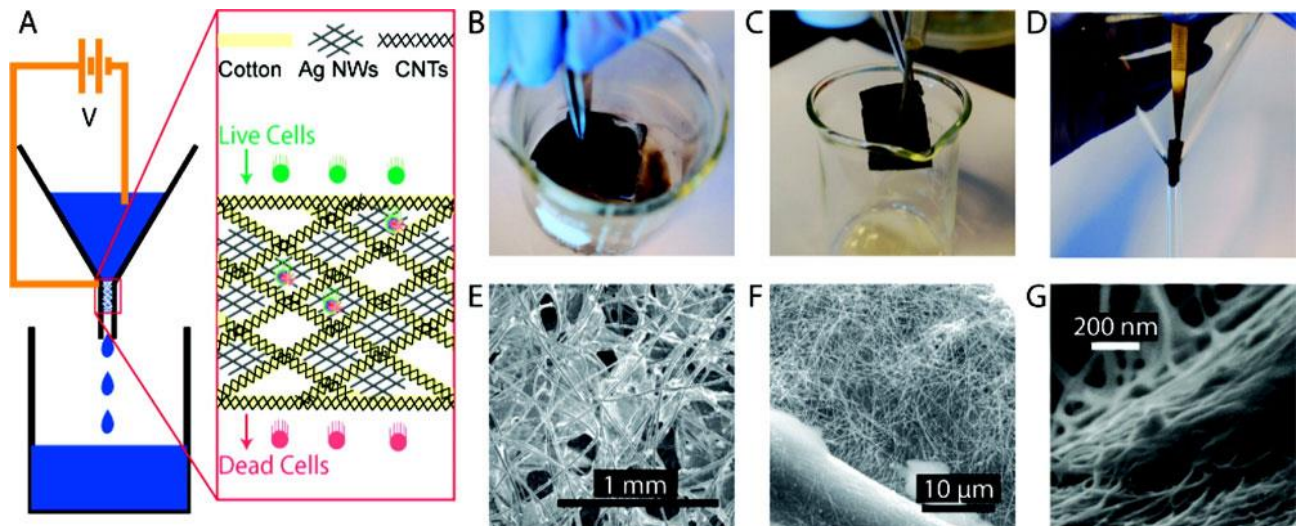
Ученые из Питсбургского университета создали нанокатализатор, который производит углеродные нанотрубки одинакового размера и заставляет их собираться в структуру, напоминающую ковер. «Наноковер» может быть использован в качестве биологического детектора либо бактерицидной поверхности в фильтрах для очистки воды и воздуха.



Слева: фотоизображение "ковра" из нанотрубок.

Справа: нанотрубка протыкает бактериальную мембрану.

Другой вариант нанофильтра - нанокомпозит "хлопок с нанотрубками":



Схема, приготовление и устройство фильтра из хлопка, серебряных нанопроволок и углеродных нанотрубок.

(A) Схематический рисунок предложенного прибора.

(B) Пропитка хлопка углеродными нанотрубками.

(C) Обогащение фильтра нанопроволоками из серебра.

(D) Внедрение приготовленного фильтра в воронку.

(E) СЭМ-изображение крупномасштабной структуры хлопковых нитей.

(F) СЭМ-изображение серебряных нанопроволок.

(G) СЭМ-изображение, демонстрирующее переплетение углеродных нанотрубок с хлопковыми нитками.

Другие применения нанотрубок

Микроэлектроника: светодиоды, прозрачные проводящие поверхности, топливные элементы; Прямозонность автоматически включает углеродные нанотрубки в число материалов оптоэлектроники; Существует мемристорный эффект (эффект памяти) на массиве разориентированных многослойных углеродных нанотрубок - резистивное переключение в массиве УНТ, которое обусловлено формированием электрическим полем проводящих каналов из ориентированных УНТ.

Медицина и биофизика: создание соединений между биологическими нейронами и электронными устройствами в нейрокомпьютерных разработках; капсулы для активных молекул, хранение металлов и газов, нанопипетки.

Генераторы энергии и двигатели: нити из парафина и углеродных трубок могут поглощать тепловую и световую энергию и преобразовывать её в механическую. Опыт показывает, что нити УНТ выдерживают более миллиона циклов скручивания/раскручивания со скоростью 12,500 об/мин или 1,200 циклов сжатия/растяжения в минуту без видимых признаков износа. Такие нити могут применяться для выработки энергии из солнечного света.

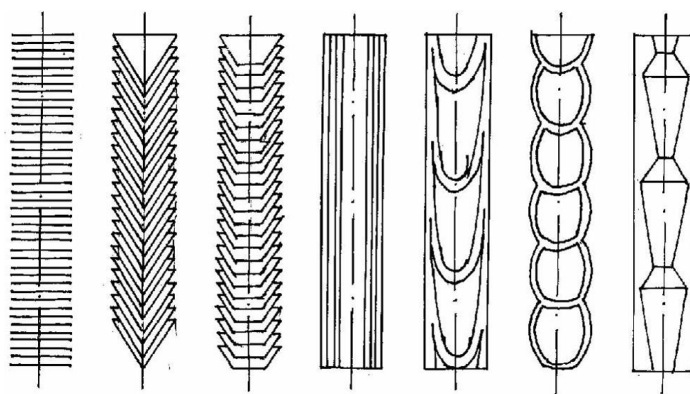
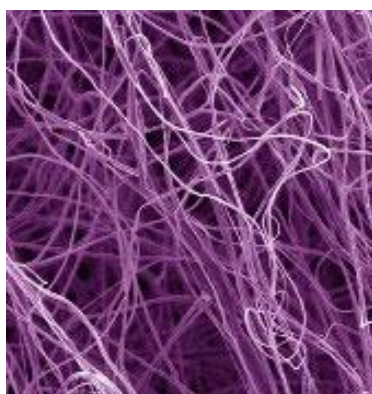
Китайские учёные доказали, что листы из углеродных нанотрубок можно использовать в качестве плоских прозрачных громкоговорителей.

III Нановолокна

Одним из первых данных о получении углеродных нановолокон, вероятно, является патент от 1889 на синтез нитевидного углерода Хьюзом и Чамберсом.

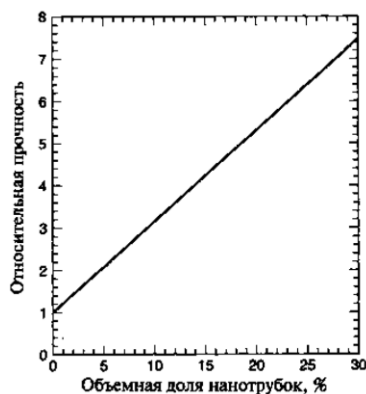
Углеродные нановолокна (УНВ) - цилиндрические наноструктуры, представляющие собой сложенные стопкой слои графена в виде конусов, «чашек» или пластин.

Изогнутые графеновые слои или наноконусы сложены в форме квази-одномерной нити, чья внутренняя структура может быть охарактеризована углом α между слоями графена и осью волокна (в случае настоящих нанотрубок α равна нулю).



Благодаря исключительным свойствам УНВ и низкой стоимости, они в настоящее время все чаще и чаще используются в различных материалах, в т.ч. в композитах. Полиакрилонитрил имеет прочность на разрыв порядка 7 ГПа и диаметр 1 - 10 микрон. В исследовательском центре корпорации Дженерал Моторз было показано, что добавка 11,5 весовых процентов многослойных углеродных нанотрубок диаметром 0,2 микрона к полипропилену приводит к удвоению его прочности на разрыв.

Теоретические оценки показывают, что при оптимальной доле трубок в материале около 10 объемных процентов его прочность на разрыв должна увеличиться в шесть раз.



Добавление 5 объемных процентов нанотрубок к алюминию также увеличивает прочность материала на разрыв вдвое по сравнению с так же обработанным алюминием, но без армирования. Алюминиевая пудра и углеродные нанотрубки смешивались и нагревались до температур выше 800 К в вакууме и затем сжимались стальными штампами. После этого из расплава экструзией получали стержни.

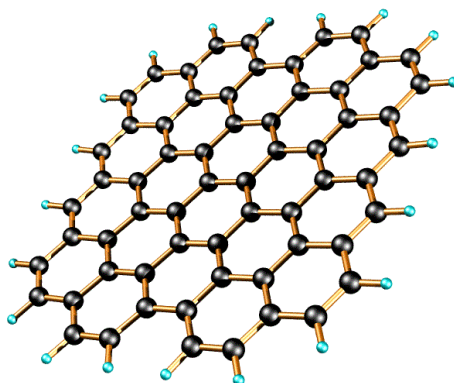
Основными **коммерческими технологиями для получения УНВ** являются каталитическое химическое газофазное осаждение (CCVD) и просто химическое газофазное осаждение (CVD). Длину волокна можно контролировать управляя временем присутствия газа (смесь углеводородов с водородом и гелием) в реакторе. Волокно длиной в несколько сантиметров можно получить всего за 10 минут. По существу, углеродные нановолокна получают с помощью того же процесса, что и **углеродные волокна** выращенные из газовой фазы (VGCF), только их диаметр, как правило, меньше 200 нм.

Применение:

1. Источники электронов (полевая эмиссия)
2. Композитные материалы (в т.ч. пористый композит для устранения разливов нефти)
3. Иглы в сканирующей зондовой микроскопии
4. Платформа для транспорта генов в биотехнологиях
5. Материал для электродов

IV Графен

Графен – двумерная аллотропная модификация углерода, слой атомов углерода толщиной в один атом с гексагональной кристаллической решёткой (одна плоскость графита). Обладает большой механической жёсткостью (~ 1 ТПа) и рекордно большой теплопроводностью ($\sim 5 \cdot 10^3 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$).



Максимальная подвижность электронов среди всех известных материалов делает графен одной из основ для нанoeлектроники и возможной заменой кремния в интегральных микросхемах.

Методы синтеза

Методы получения графена разделяют на три класса по возможным областям применения: 1) композитные материалы, проводящие чернила и т. п.; 2) графен низкого качества для электронных приложений; 3) графен высокого качества для электронных приложений.

1. Механическое расщепление

Тонкие слои высокоориентированного пиролитического графита помещают между липкими лентами и отщепляют раз за разом плёнки графита, пока не будет получен достаточно тонкий слой. После отшелушивания скотч с тонкими плёнками графита и графена прижимают к подложке окисленного кремния. При этом трудно получить плёнку определённого размера и формы в заранее известных местах подложки (горизонтальные размеры плёнок составляют обычно около 10 мкм). С помощью атомно-силового микроскопа определяют реальную толщину плёнки графита (она может варьироваться в пределах 1 нм для графена).

Используя электронную литографию и реактивное плазменное травление, плёнке придают форму, необходимую для электрофизических измерений.

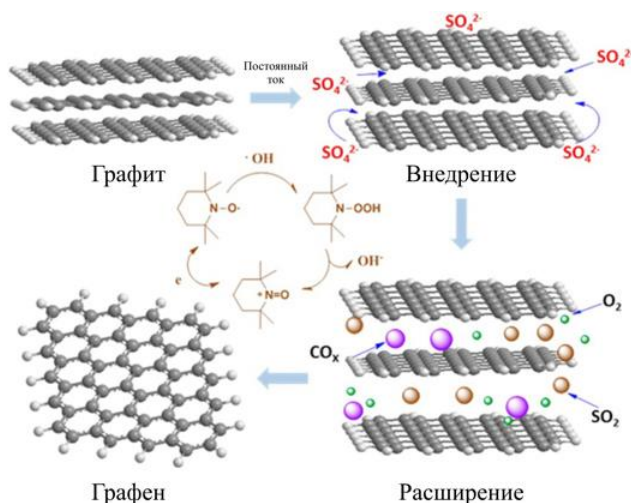
Альтернативный метод: окисленную подложку кремния покрывают эпоксидным клеем и тонкую пластинку графита прижимают к клею при помощи пресса. После удаления графитовой пластинки (с помощью липкой ленты) на поверхности клея остаются области с графеном и графитом.

2. Химический метод получения из микрокристаллов

Микрокристаллы графита подвергаются действию смеси серной и азотной кислот. Графит окисляется, и на краях образца появляются карбоксильные группы графена. Их превращают в хлориды. Затем под действием растворов (*октадециламина в растворах тетрагидрофурана, тетрахлорметана и дихлорэтана*) они переходят в графеновые слои толщиной 0,54 нм. Меняя органические растворители и химикаты, можно получить нанометровые слои графита.

3. Электрохимическое отшелушивание

Механизм электрохимического отшелушивания графена с помощью органических свободных радикалов:

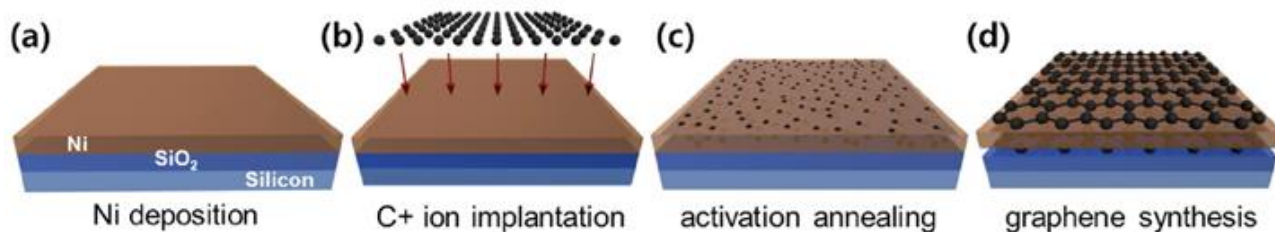


4. Радиочастотное плазмохимическое осаждение из газовой фазы

5. Рост при высоком давлении и температуре

Применение этих методов требует высокой температуры (порядка 1000 С) и приводит к образованию значительного количества дефектов в структуре графена. Кроме того, они несовместимы с традиционными кремниевыми нанотехнологиями, что затрудняет их использование при массовом производстве электронных приборов.

6. Метод ионной имплантации



На подложку SiO₂/Si методом электроннолучевого напыления наносят пленку Ni. (никель, хорошо растворяющий углерод, является катализатором синтеза графена). С целью увеличения размера зерен Ni пластину Ni/SiO₂/Si предварительно отжигают при температуре 500°C. Далее пластину облучают ионами C⁺. Глубина проникновения ионов в никелевую пленку составляет примерно 24 нм. После отжига при температуре 600°C печь быстро охлаждают (со скоростью ~15°C/с), что приводит к образованию с двух сторон никелевой пленки графена.

Этот метод реализуется при более низких температурах, чем CVD, и вполне совместим с современными процедурами, используемыми в рамках традиционной кремниевой технологии.

Создание графеновых электрических схем

Графеновые электрические схемы можно создавать с помощью печати, т.е. последовательного переноса с кремниевой подложки (Si/SiO₂) золотых контактов, графена и наконец диэлектрика (полимер PMMA) с металлическим затвором на прозрачную подложку из полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Подложка предварительно нагревается выше температуры размягчения (до 170 °C), благодаря чему контакты вдавливаются в ПЭТФ, а графен приобретает хороший контакт с материалом подложки.

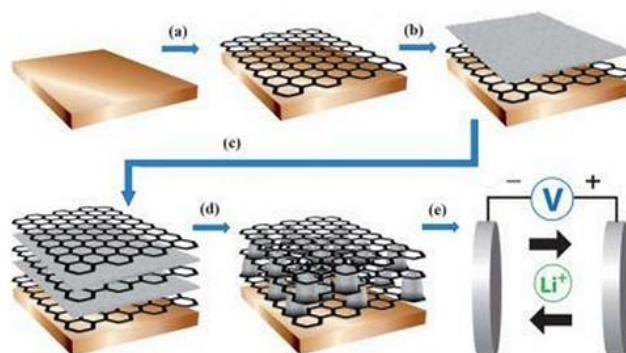
Применения

1. Наноккомпозиты

Добавление графена к **эпоксидным композитам** приводит к увеличению жесткости и прочности материала по сравнению с композитами, содержащими углеродные нанотрубки, потому что графен лучше соединяется с эпоксидным полимером.

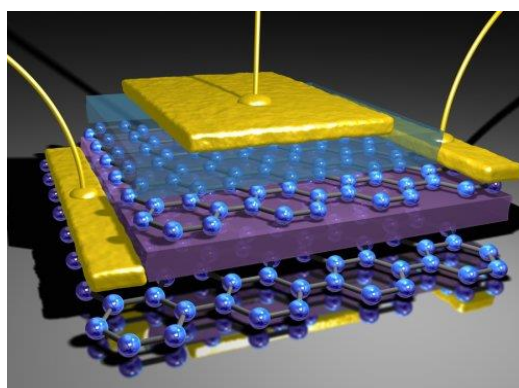
2. Графеновый аккумулятор

Наноккомпозит, содержащий графен и олово способен заметно увеличить емкость литий-ионных аккумуляторов и уменьшить их вес:



3. Графеновый туннельный транзистор

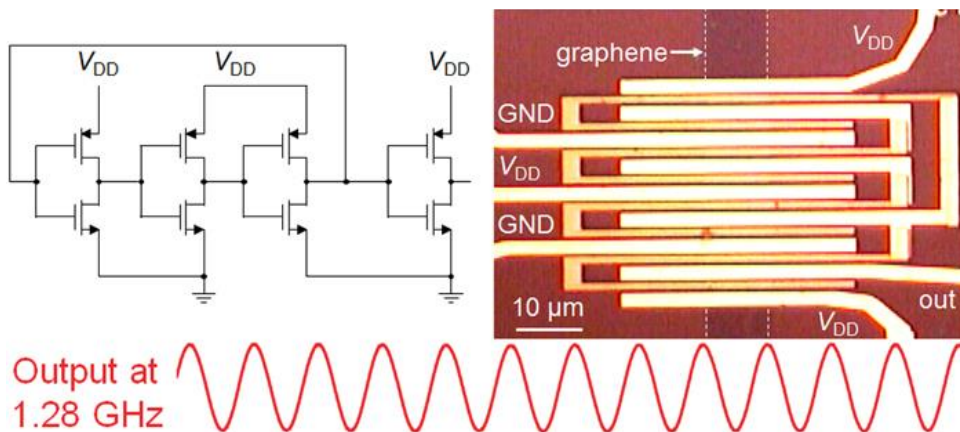
Графеновый транзистор: управляемый туннельный диод, в котором электроны от слоя к слою графена туннелируют сквозь слой диэлектрика.



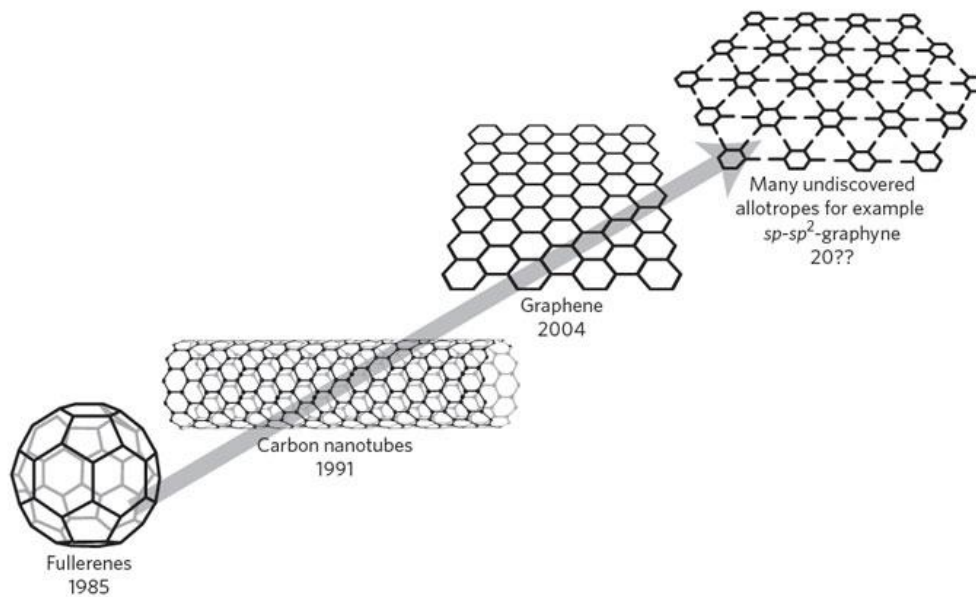
Прибор может быть изготовлен в виде небольших устройств (60 атомов в ширину), рассеивает мало энергии, имеет высокие скорости переключения, работает при комнатных температурах.

4. Гигагерцовый генератор

Совместной группе ученых из США и Италии удалось создать первую интегральную схему на основе графена, представляющую собой генератор, функционирующий на гигагерцовых частотах. Схема включает в себя кольцо из элементарных осцилляторов. Как считают ученые, разработанная схема является важным (недостающим) шагом на пути к созданию любых микроволновых устройств на основе графена.



Тенденция развития наномолекулярной физики:



Басня про Людей:

Один парикмахер постригал клиента и разговорился с ним о Боге.

- Если Бог существует, откуда столько больных людей? Столько беспризорных детей и несправедливых войн? Если бы Бог действительно существовал - то не было бы ни страданий, ни боли. Трудно представить себе любящего Бога, который допускает все это. Поэтому я не верю в его существование.

Тогда клиент сказал парикмахеру:

- Знаете, что я скажу - парикмахеров не существует.

- Как это? - удивился парикмахер, один из них перед вами.

- Нет! - воскликнул клиент, их не существует. Иначе не было бы столько заросших и небритых людей, как вон тот человек, что идет по улице.

- Ну, дело не в парикмахерах! Просто они сами ко мне не приходят.

- В том-то и дело - сказал клиент. И я о том же. Бог есть. Просто люди не ищут его и не приходят к нему. Вот почему в мире так много боли и страданий.