

Технология получения и сферы применения углеродных нанотрубок

Виталий ГРИБАЧЕВ
reshebnik@rambler.ru

Без особого преувеличения можно сказать, что впервые молекула фуллера C_{60} , состоящая из 60 атомов углерода и внешне похожая на футбольный мяч, была найдена среди звезд.

Харольд Крото был членом научной группы в университете Сассекса (Англия), изучавшей углеродные молекулы, содержащиеся в межзвездном пространстве. Он предположил, что подобные молекулы могли образоваться в результате химических реакций, происходящих во внешних атмосферах звезд, называемых красными гигантами. Поставив задачу имитировать возможные условия образования таких молекул, Крото обратился к профессору Ричарду Смолу из университета Райса в Хьюстоне, который собрал установку для получения малых кластеров вещества при помощи высокоэнергетических лазерных импульсов. Схема установки показана на рис. 1.

В этой установке мишенью для лазерных импульсов служил графитовый диск. Испарение графита под воздействием лазерных импульсов приводило к образованию облачка углеродсодержащих частиц, которые подхватывались потоком гелия и переносились вместе с ним в зону охлаждения и конденсации, где образовывали малоатомные кластеры. Затем охлажденный поток частиц направлялся в масс-спектрометр. Прибор фиксировал частицы с массовым числом 720, то есть частицы, состоящие из 60 атомов углерода, с массой 12 атомных единиц каждый. Таким образом было доказано существование молекулы углерода C_{60} . Используя результаты эксперимента, авторы построили сферическую модель новой молекулы и дали ей имя. За открытие фуллеренов авторы и были удостоены в 1985 году Нобелевской премии.

Что касается углеродных нанотрубок, то время и обстоятельства их открытия точно не установлены, поскольку образование волокнистых и трубкообразных структур из графита в разных условиях и в разное время наблюдали многие исследователи, о чем делались разрозненные сообщения в научной печати. Так, в 1952 году ученые Лукьянович и Радушкевич под электронным микроскопом наблюдали образование волокон, получаемых в результате термического разложения окиси углерода на железном катализаторе. В 1976 году исследовательской группой, в которую входили М. Эндо, А. Оберлин и Т. Койяма, были описаны тонкие углеродные волокна с диаметром менее 100\AA , получаемые путем конденсации из паров углеродсодержащей смеси. Однако публикация материалов этих и других подобных исследований на тот момент не получила должной оценки научной общественности и дальнейшего развития.

Саму нанотрубку принципиально можно представлять либо как свернутый в трубку лист графита, либо как разрезанный по средней линии «мячик» фуллерена, между половинками которого вставлены дополнительные ячейки атомов углерода. Таким образом, структуру фуллерена можно представить как предельный, частный случай нанотрубки (рис. 2).

Соответственно, нанотрубки бывают как с закругленными концами, закрытыми фуллереновыми колпачками, так и с открытыми концами.

Потенциально нанотрубки имеют невероятно широкую сферу применения, но прежде чем рассматривать конкретные области их использования, стоит сказать несколько слов о тех замечательных физико-химических свойствах, которые обуславливают такие возможности.

В зависимости от своей внутренней конфигурации нанотрубки могут быть проводниками металлического типа или полупроводниками.

Хотя в действительности углеродные нанотрубки не получают путем сворачивания

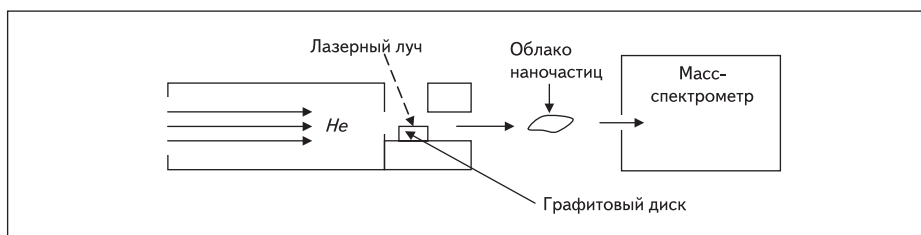


Рис. 1. Установка для получения наночастиц углерода

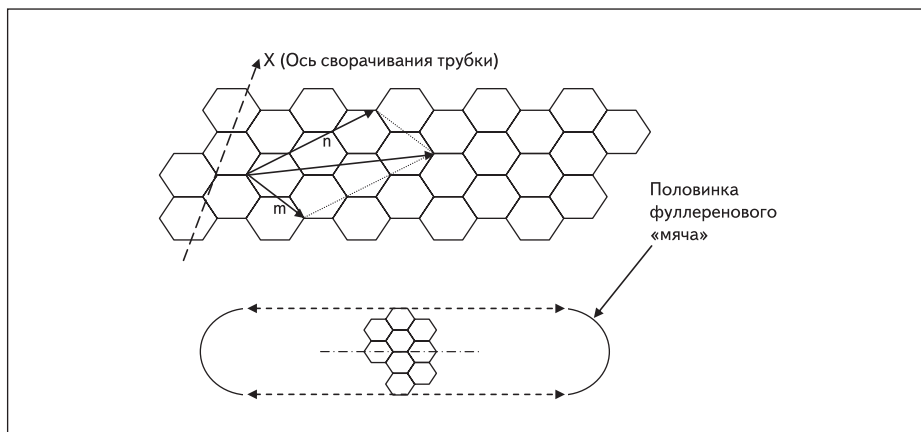


Рис. 2. Структура углеродной нанотрубки

графитовых листов, тем не менее некоторые свойства нанотрубок можно объяснить, исходя из мысленного рассмотрения способов такого сворачивания. Так, например, проводящие свойства нанотрубок связаны с соотношением параметров n и m . Если отношение $(n-m)/3$ является целым числом, то проводимость нанотрубки будет металлического типа. В противном случае проводимость будет полупроводниковой.

Нанотрубки с металлическим типом проводимости оценочно могут пропускать миллиард ампер на квадратный сантиметр. Для сравнения, проводимость одного из лучших металлических проводников — меди — составляет не более миллиона ампер на квадратный сантиметр. При превышении этого порога медный проводник плавится. Одной из причин таких хороших проводящих свойств является маленькое количество дефектов, возникающих при синтезе нанотрубки, а также ее высокая теплопроводность. Она почти вдвое выше, чем теплопроводящие свойства алмаза.

Углеродные трубки очень прочные. Например, если сравнивать характеристики нанотрубок с характеристиками других материалов по такому параметру прочности, как модуль Юнга, то можно сказать, что модуль Юнга углеродных нанотрубок имеет величину порядка 1,28–1,8 ТПа. Модуль Юнга стали хороших марок составляет 0,21 ТПа, модуль Юнга эбонита — 2–3 ГПа, модуль Юнга каучука — 12 МПа. То есть модуль упругости углеродных нанотрубок почти на порядок выше, чем модуль упругости стали, и примерно в 100 000 раз выше, чем у каучука. Поскольку структура углеродных нанотрубок содержит мало дефектов, а соотношение длины трубки к ее диаметру может быть очень большим, помимо высокой жесткости, углеродная трубка обладает еще и значительной гибкостью. Пруток из пучка нанотрубок можно многократно изгибать в разные стороны, и при этом он будет распрямляться без повреждений. Это свойство является следствием того факта, что стенки нанотрубки состоят из углеродных колец, которые при изгибе могут значительно деформироваться без разрывов межатомных связей. Кроме того, в углеродных кольцах углеродные связи подвергнуты sp^2 -гибридизации и могут перегибридизоваться при изгибах.

Предел прочности стальных сплавов составляет величину порядка 2 ГПа, для нанотрубки эта величина равна 45 ГПа. Таким образом, при испытаниях на разрыв нанотрубки примерно в 20 раз прочнее стали. Именно это свойство позволило современным инженерам рассматривать нанотрубки в качестве перспективного материала для использования их в конструкции космического лифта [1]. Очевидно, что в настоящее время нанотрубки являются единственным материалом, из которого теоретически можно изготовить прочный многокилометровый канат, кото-

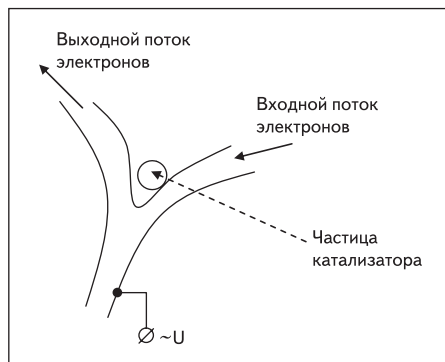


Рис. 3. Принцип функционирования транзистора на основе разветвленной нанотрубки

рый не оборвется под действием собственного веса.

Таким образом, возможно осуществить множество вариантов практического применения материалов на основе нанотрубок, где будут использоваться их уникальные механические свойства, и прежде всего это область военной техники. Это легкая и прочная броня для танков и т. д., бронезилеты, «вечные» шестеренки и подшипники, сверхпрочные канаты и подвесы. Однако потенциальная сфера применения этого материала намного шире.

Коллектив ученых из Национальной лаборатории Лоуренса в Беркли сообщил о создании действующего макета радиоприемника на основе единственной нанотрубки, которая одновременно выполняет функции антенны, настраиваемого полосового фильтра, усилителя и демодулятора [2]. Авторы изобретения утверждают, что устройство использует тот же принцип работы с потоком электронов, который был реализован в первых радиолампах, но, разумеется, с учетом новой материальной базы. Размеры нового устройства всего 1 микрон в длину и 10 нм в ширину.

Исследователям из американских университетов в Сан-Диего (Калифорния) и Клемсона удалось создать структуру на основе разветвленной углеродной нанотрубки (рис. 3), функционирующую как обычный полупроводниковый транзистор.

В стандартных условиях нанотрубки, как правило, образуют линейные структуры, однако благодаря использованию катализатора (покрытых титаном частиц железа) исследователям удалось добиться их ветвления с образованием Y-конфигурации. Дальнейшие исследования показали, что такая конфигурация может функционировать как обычный полупроводниковый транзистор. Если направить поток электронов в один из рукавов нанотрубки, то эти электроны через частицу катализатора будут свободно проходить в другой рукав. Отрицательный потенциал напряжения, приложенный к «стеблю», полностью прерывает этот поток. Причем процесс переключения обладает четко выраженной «ступенчатос-

тью» и малой инерционностью. Поток или полностью «включен», или полностью «выключен». Таким образом, данная конструкция может функционировать как обычный полупроводниковый транзистор с той лишь разницей, что ее размеры значительно меньше, чем размеры любого современного транзистора, изготовленного по традиционной планарной технологии.

Следует заметить, что возможные применения нанотрубок не исчерпываются попытками усовершенствовать существующие технологии. Квантово-химические расчеты показывают, что нанотрубки могут с большим успехом использоваться при построении квантовых компьютеров на основе ионов металлов, помещенных в так называемые ловушки Паули. При этом с точки зрения технологии квантовых вычислений ионы металла образуют структуру, называемую квантовыми кристаллами.

Традиционная ловушка Паули требует для своего создания набора электромагнитных полей, удерживающих ионы на равных расстояниях друг от друга, причем поля должны быть строго синхронизированы между собой с целью недопущения отклонения частиц от занимаемого в пространстве положения. Простейшие подобные системы представляют собой цепочки частиц, расположенных линейно одна за другой. Практическая реализация подобных систем неизбежно наталкивается на множество трудностей, главная из которых — случайные пространственные смещения частиц под воздействием теплового движения. Частицы, помещенные внутрь нанотрубки, не требуют приложения внешних полей для ограничения перемещений в поперечном направлении. Поперечные перемещения «механически» блокируются стенками нанотрубки, и, таким образом, схема построения квантового компьютера резко упрощается. Авторы исследования говорят о принципиальной возможности построения подобных вычислительных систем на основе бор-нитридных нанотрубок с помещенными внутри них ионами Be^+ , Mg^+ или атомами щелочных металлов [3].

Но и это еще не все. Группа исследователей из американской национальной лаборатории в Беркли разработала метод подключения живых клеток к матрице электродов, созданной на основе нанотрубок. Предварительно на подложке методом химического осаждения из газообразной фазы выращивается «лес» из нанотрубок. Потом на этот «йоговский коврик» высаживаются живые клетки. Каждая нанотрубка представляет собой отдельный электрод. Над технологией создания такого «коврика» ученые трудились несколько лет. Успеха удалось добиться благодаря использованию золотых частиц в качестве катализаторов роста нанотрубок. В итоге удалось получить систему, состоящую из живой клетки и введенных в нее электродов. Точность введения электродов в раз-

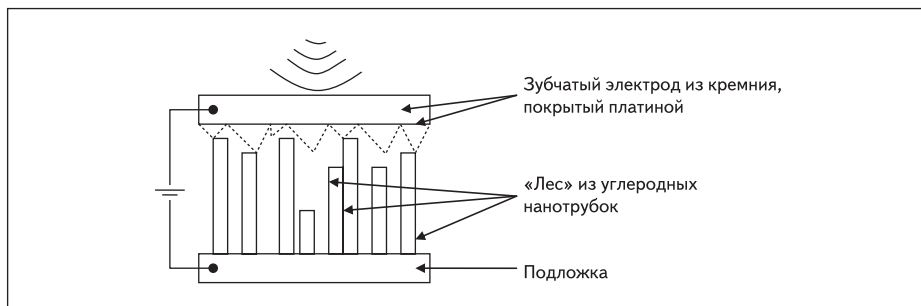


Рис. 4. Конструкция генератора тока на основе нанотрубок

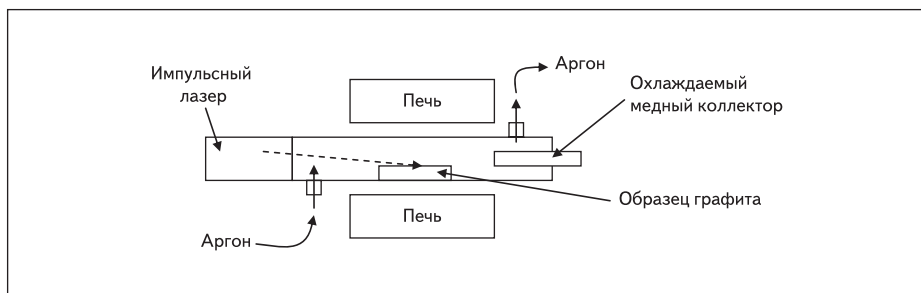


Рис. 5. Схема установки для получения нанотрубок методом лазерного испарения

личные участки клетки достигает 50 нм. Благодаря этой технологии появилась возможность измерять значения электрических потенциалов на различных участках живой клетки, производить электрическую стимуляцию отдельных участков мембраны и внутриклеточных структур, а также вводить в клетку новый генетический материал. Для проверки данной возможности поверхность нанoeлектродов покрыли короткими линейными или закольцованными молекулами ДНК, кодирующими синтез флуоресцирующего белка GFP. В результате после определенного времени культивирования клетки мышей на мезеном «коврике», некоторые из них приобрели возможность синтезировать белок GFP и, как следствие, светиться в ультрафиолетовых лучах, что свидетельствовало об успешном включении генетического материала в наследственный аппарат клетки. Таким образом, можно констатировать появление нового перспективного инструмента исследования живых клеточных систем, который в ближайшее время сможет дать миру много полезной информации [4].

Что касается прочих вариантов использования «ковриков» из нанотрубок, то биологическими применениями дело не ограничивается. Другая группа исследователей из технологического института Джорджии на основе подобных «наноконструкций» создала устройство для выработки электрической энергии. Принцип действия устройства понятен из рис. 4.

На подложке из арсенида галлия или сапфира выращивается «лес» из нанотрубок. После этого сверху накладывается электрод из кремния, поверхность которого специальным образом обрабатывают для получения

множества небольших зубцов и покрывают тонким слоем платины. Электрод накладывают так, чтобы большинство вертикально стоящих нанотрубок попадало в промежутки между зубчиками или слегка касалось их. В результате получается пьезоэлемент, способный генерировать электрический ток мощностью в пиковатты при напряжении порядка 0,5 мВ. При воздействии на верхний электрод каких-либо механических колебаний, например от ультразвукового излучателя, он начинает колебаться, зубцы задевают и наклоняют нанотрубки, в результате чего на электродах появляется разность потенциалов. Данное устройство привлекательно своими малыми размерами в сочетании с высокой эффективностью. Даже стендовый экземпляр имеет поперечник всего пару миллиметров. Малые размеры устройства позволяют в будущем использовать подобные конструкции в качестве элементов питания для нанороботов и нанодатчиков. На данный момент создано не слишком много конструкций, которые могли бы служить источниками питания для наноустройств, а, как известно, проблема источника питания является в наноприборостроении одной из самых актуальных [5].

В связи со всем вышеизложенным возникает закономерный вопрос: почему же при таких поистине замечательных свойствах мы все еще не наблюдаем массового бума применения устройств на основе нанотрубок в промышленности и народном хозяйстве?

Причина кроется в деталях, а именно — в деталях технологии получения нанотрубок.

Сейчас существуют всего три основные технологии получения нанотрубок и множества их модификаций.

1. Технология получения нанотрубок на основе метода лазерного испарения изображена на рис. 5.

При использовании этого метода происходит испарение образца графита с помощью мощного лазерного импульса в парах инертного газа аргона. Образец заключен в прочную кварцевую трубку, которая дополнительно подвергается нагреву в муфельной печи до температуры 1200 °С.

Внутри трубки за пределами горячей области находится охлаждаемый водой медный коллектор, на котором и происходит осаждение растущих нанотрубок. В качестве катализатора на поверхность мишени наносят некоторое количество кобальта и никеля. Атомы углерода, выбрасываемые внутрь кварцевой трубки после каждой вспышки лазера, подхватываются потоком инертного газа и переносятся к медному коллектору, на котором и происходит окончательное образование нанотрубок. Средний диаметр нанотрубок, получаемых этим методом, около 10–20 нм, а длина не превышает 100 микрон.

2. Технология получения нанотрубок с использованием вольтовой дуги.

Этот метод заключается в том, что нанотрубки получают, зажигая дугу между двумя графитовыми электродами, находящимися друг от друга на расстоянии 1 мм. Electroды погружены в атмосферу гелия под давлением порядка 500 Торр. Напряжение зажигания разряда составляет величину порядка 20–25 В. Нанотрубки осаждаются на отрицательном электроде, при этом положительный электрод покрывают частицами катализатора.

В качестве катализаторов в зависимости от вида техпроцесса могут использоваться не только кобальт или никель, но также железо, молибден, золото, иттрий и многие другие металлы [6]. Общепринято представление о том, что частицы катализатора служат зародышами образования нанотрубок, но относительно конкретного механизма воздействия частиц катализатора единого мнения нет. Согласно одной из гипотез, атомы катализатора, подобно скутеру, оббегают растущую нанотрубку по диаметру и способствуют присоединению к ней новых атомов углерода слой за слоем.

Следует отметить, что без катализатора также возможно образование нанотрубок, но они в большинстве случаев получаются многослойными (то есть вложенными одна в другую). В любом случае, в процессе синтеза обычно получается смесь нанотрубок разных типов и в различных пропорциях, которую нужно дополнительно разделять для получения заданного типа нанотрубок в чистом виде.

3. CVD-технология получения нанотрубок (метод химического осаждения из паровой фазы — chemical vapor deposition).

Данный метод в настоящее время считается наиболее перспективным, поскольку позволяет получать готовый продукт в не-

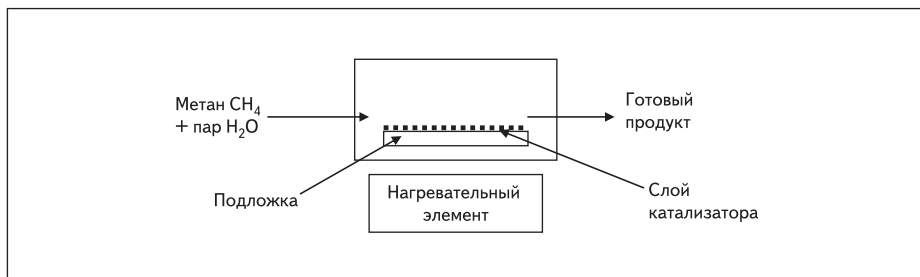


Рис. 6. Схема технологического процесса получения углеродных нанотрубок методом CVD

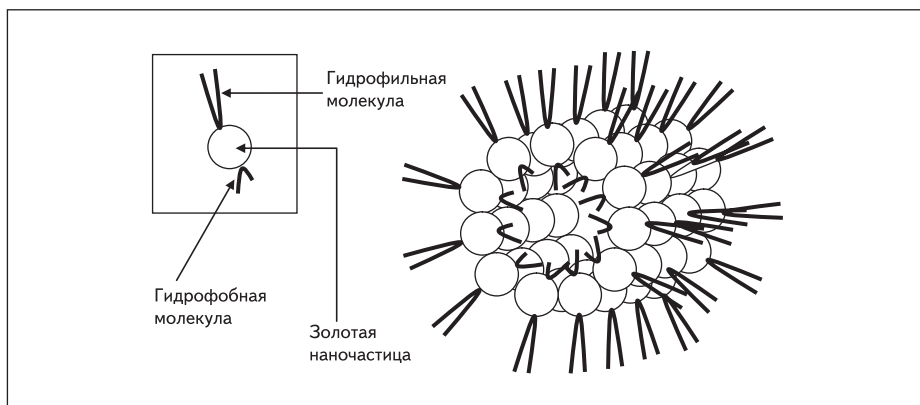


Рис. 7. Самосборка нанотрубок в растворе

прерывном режиме и допускает более гибкое управление параметрами техпроцесса. Схема технологического процесса показана на рис. 6.

Принцип действия установки основан на термическом разложении метана или другого углеродсодержащего газа и осаждении атомов углерода на более холодной подложке, покрытой частицами катализатора. Под воздействием катализатора на подложке происходит рост нанотрубок. Подложка помещена в емкость, разогреваемую каким-либо способом до рабочей температуры процесса 1100 °С.

Использование чистого метана в качестве исходного сырья не позволяет организовать стабильный технологический цикл производства нанотрубок, поскольку в результате термического разложения метана на подложке осаждаются не только нанотрубки, но также большое количество аморфных соединений углерода, которые покрывают частицы катализатора и тем самым инактивируют их, прерывая процесс роста нанотрубок. Для борьбы с этим явлением группа японских ученых в 2004 году предложила добавлять в состав газовой смеси пары воды из расчета 1/10 000 часть водяного пара на остальные части газовой смеси, в число которых кроме метана могут также входить какие-либо инертные газы. В результате добавления водяного пара аморфный углерод стал эффективно связываться, оставляя частицы катализатора в активном состоянии, что позволило организовать непрерывный цикл получения нанотрубок. Кроме того, добавление

водяного пара также позволило улучшить характеристики получаемого продукта. В частности, удалось получить более упорядоченные пакеты нанотрубок.

Таким образом, можно заметить, что ни один из рассмотренных технологических процессов не контролируется настолько, чтобы исследователи могли получать структуры на основе нанотрубок со строго заданными свойствами. В результате всех рассмотренных видов техпроцессов получаются смеси различных видов нанотрубок с преимущественным содержанием того или иного компонента. Кроме того, одна из самых важных на настоящий момент задач заключается в отыскании способов получения строго упорядоченных в пространственном отношении пучков нанотрубок. Нанотрубки получаются недостаточно длинными и расположенными хаотично, клубками. В частности, при изготовлении «наноконриков» для генерации тока исследователи столкнулись с тем, что все трубки в пакете оказались разной длины. Некоторые из них просто не доставали до верхнего зубчатого электрода, а некоторые оказывались слишком длинными, жестко упирались в верхний электрод и в результате этого теряли способность генерировать электрический ток. Как правило, на подложках удается вырастить нанотрубки высотой не более сотни нанометров. Очевидно, что настало время для поисков альтернативных способов производства нанотрубок и технологических процессов с более управляемыми параметрами. Пробообразом таких техпроцессов

может служить самосборка мицеллоподобных нанотрубок в растворах на основе золотых частиц.

Химики из университета Райса разработали новую технологию самосборки нанотрубок в растворах по аналогии с самосборкой липидных мембран (рис. 7). Для осуществления процесса готовятся золотые наночастицы, к каждой из которых «пришивается» по две молекулы: одна — имеющая средство к молекулам воды (гидрофильная), другая — не имеющая средства (гидрофобная). После помещения полученных частиц в водный раствор происходит процесс мицеллообразования, аналогичный тому, как в естественных условиях формируются мембраны или оболочки мыльных пузырей.

В результате золотые наночастицы выстраиваются в структуры, аналогичные углеродным нанотрубкам, при этом прикрепленные к ним гидрофильные молекулы оказываются снаружи, а гидрофобные внутри. Получаются весьма плотно упакованные цилиндры, длиной порядка сотни нанометров и около 18 нм в диаметре [7].

Оказалось, что с помощью этой технологии можно формировать не только нанотрубки, но также сферы и некоторое подобие наномешков. Замечательно, что технологический процесс является хорошо управляемым. То есть, подбирая длину и разнородность гидрофильных и гидрофобных молекул, можно управлять внешней формой получаемых нанообъектов. Кроме того, можно выращивать нанотрубки до 1000 нм в длину.

Разумеется, понятно, что подобный технологический процесс в силу своих специфических особенностей не допускает непосредственного переноса в сферу производства, однако вполне очевидно, что разработка более гибких и управляемых техпроцессов производства углеродных нанотрубок на подобных рассмотренному или совершенно новых принципах является на настоящий момент насущной необходимостью. ■

Литература

- <http://www.membrana.ru/articles/technic/2002/08/12/224200.html>
- <http://algonet.ru/?ID=636314&4Print=1>
- <http://www.membrana.ru/articles/readers/2004/03/12/185000.html>
- <http://www.membrana.ru/articles/inventions/2007/08/16/170600.html>
- <http://www.membrana.ru/articles/technic/2007/04/09/170100.html>
- <http://www.nanonewsnet.ru/articles/2008/chto-soderzhat-seriino-vypuskaemye-nanotrubki>
- <http://www.sciencedaily.com/releases/2006/11/061127112811.htm>
- Нанотехнологии в электронике / Под ред. члена-корреспондента РАН Ю. А. Чаплыгина. М.: Техносфера, 2005.
- Пул Ч.-мл., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2007.