



ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА

Л.В. Кожитов, И.В. Запороцкова, В.В. Козлов

В Основах политики Российской Федерации в области развития науки и технологий на период до 2010 г. и дальнейшую перспективу, утвержденных Президентом Российской Федерации 30 марта 2002 г., переход к инновационному развитию страны определен как основная цель государственной политики в области развития науки и технологий, достижение которой является необходимой предпосылкой модернизации экономики и в конечном счете обеспечения конкурентоспособности отечественного производства. Развитие работ в области нанотехнологий и наноматериалов, системный подход к организации соответствующих научных исследований и внедрению их результатов в промышленное производство, становление nanoиндустрии как самостоятельной отрасли инновационной экономики приобретают особую значимость [22]. Влияние квантово-размерного эффекта наноструктуры на свойства вещества, развитие органических полупроводников и открытие новых форм углерода (фуллерен, углеродные нанотрубки, углеродная пена, графен) стимулировали интерес к синтезу новых углеродных наноконструктов с модифицированными химическими свойствами на основе полимеров, которые содержат искривленные углеродные плоскости (сферические, кольцеподобные и тубуленоподобные образования). Типы гибридизации sp^1 , sp^2 и sp^3 химических связей атомов углерода и присутствие гетероатомов предполагает возникновение новых углеродных наноструктур, которые изменяют физические и химические свойства (электрическую проводимость, оптоэлектронные свойства, плотность, адсорбцию, работу выхода электронов, электромагнитное поглощение, каталитические и сенсорные свойства), что обеспечивает возможность изготовления электронных устройств, сопряженных с биологическими субстанциями.

Углерод существует в твердой фазе в нескольких модификациях, свойства которых рез-

ко отличаются: графит, алмаз, карбин, лонсдейлит, фуллерен, нанотрубка. Важная особенность углерода – способность образовывать цепочки -С-С-С-, которые лежат в основе высокомолекулярных соединений [3; 10; 23; 24]. Углерод находится в 4-й группе Периодической системы и образует большое разнообразие соединений в результате способности к гибридизации и к образованию соединений с двойными и тройными связями, в которых присутствует π -связь. Следствием этого является огромное количество соединений на основе С, в том числе и таких сложных, как ферменты и другие биоактивные соединения [4; 25; 30]. Атомы С способны образовывать химические связи с разными типами гибридизации (типы гибридизации sp^1 , sp^2 и sp^3), которые могут приводить к новым углеродным nanoобразованиям с разнообразными свойствами (электрическая проводимость, оптоэлектронные свойства, плотность, адсорбция, работа выхода электронов, электромагнитное поглощение, каталитические и сенсорные свойства) [31].

Когда хотя бы в одном измерении протяженность изучаемого объекта становится меньше 100 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$), его свойства становятся зависимыми от размера, а площадь поверхности оказывается одним из решающих физических параметров, что принципиально важно для корректного определения терминов, начинающихся с приставки «нано-», получивших сегодня широкое распространение в самых разных разделах науки и техники. Из них самым употребляемым, безусловно, является термин «*нанотехнологии*». Под нанотехнологиями понимают совокупность контролируемых методов и способов синтеза, сборки, структуро- и фазообразования, нанесения, удаления и модифицирования материалов, а также их аппаратурное, материаловедческое, метрологическое и информационное обеспечение, направленное

на создание материалов и систем со структурными элементами, геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм. Термин «нанотехнологии» употребляется преимущественно во множественном числе, так как в силу междисциплинарного характера области объединяет в себе совокупность физических, химических и биологических методов, инструментов и технологий, а также отличается широким спектром сфер применения. Впервые этот термин был использован Н. Танигучи в 1974 г., который применил его для указания на возможность создания материалов, занимаясь их направленным конструированием на нанометровом уровне.

До середины XX в. считалось, что углерод может образовывать только две кристаллические структуры – алмаз и графит. Алмаз имеет пространственную структуру, в которой атомы углерода, образующие между собой химические связи, ориентированные относительно друг друга не в плоскости, а в пространстве. Длина связи С-С в алмазе равна 0,154 нм. Структура графита слоистая, то есть каждый атом образует сильные химические связи с другими атомами, расположенными в плоскости на расстоянии 0,142 нм, в то время, как сами плоскости находятся друг от друга на существенно большем расстоянии – 0,335 нм и связаны слабыми вандерваальсовыми силами, поэтому разделить соседние чешуйки гораздо легче, нежели чем разорвать химические связи в плоскости. В 1962 г. открыли новую форму элементарного углерода – карбин, в котором

имеется линейная полимерная цепочка полиинового ($-C\equiv C-C\equiv C-$) или кумуленового ($=C=C=C=$) типов и реализуется *sp*-гибридное состояние атомов углерода. Еще одной аллотропной формой углерода является лонсдейлит с кристаллической решеткой типа вюрцита ($a = 0,252$ нм, $c = 0,412$ нм) и плотностью, равной $3,51$ г/см³. Лонсдейлит был получен искусственно, но впоследствии был обнаружен в метеоритах.

1. Фуллерены

В конце XX в. происходит прорыв в получении наноматериалов на основе углерода. В 1966 г. D. Jones была предсказана структура фуллерена C_{60} , который представляет замкнутую геометрическую фигуру, состоящую из 60 атомов углерода (рис. 1) [7].

Позднее структура фуллерена C_{60} рассчитана квантово-химическим методом в 1973 году (Д.А. Бочвар и Е.Г. Гальперин [1]). Название «фуллерен» происходит от фамилии далекого от химии американского архитектора Фуллера, получившего в 1954 г. патент на строительные конструкции. Он предложил строить куполообразную кровлю без подпорок в виде конструкций из шестиугольных и пятиугольных фрагментов, соединенных в строго определенном порядке. Молекула C_{60} в точности повторяет одну из таких конструкций. Нужно отметить, что молекула C_{60} повторяет геометрическую фигуру, которую знал еще древнегреческий математик Архимед, и которую математики называют усеченным икосаэдром [7].

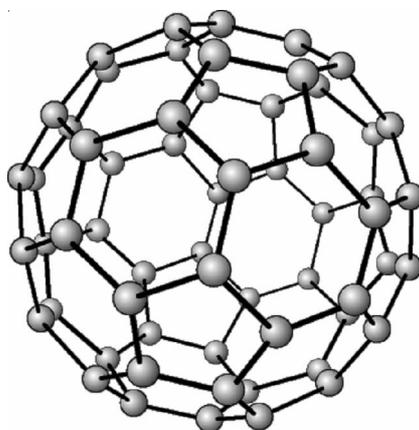


Рис. 1. Фуллерен C_{60}

Центральное место среди фуллеренов занимает молекула C_{60} , которая характеризуется наиболее высокой симметрией (точная группа симметрии I_h) и, как следствие, наибольшей стабильностью. Открытие молекулы, состоящей из 60 атомов углерода, явилось результатом исследований природы материи в межзвездном пространстве. При прохождении света удаленной звезды через космическое пространство его интенсивность уменьшается. Оптическое поглощение происходит вследствие поглощения и рассеяния света на межзвездной пыли, находящейся на пути распространения света от звезды к Земле. В результате 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 [38]. Английский химик Х. Крото изучал углеродные молекулы в космическом пространстве. Его интересовало происхождение таких молекул, и он предположил, что они образуются во внешних атмосферах звезд, называемых красными гигантами. Для проверки этой гипотезы он смоделировал условия во внешних частях атмосферы звезды в лабораторных условиях с целью установления возможности образования в ней линейных углеродных цепочек. Он знал, что лазерные импульсы высокой энергии могут имитировать условия, в которых могут находиться горячие пары углерода во внешних слоях красных гигантов. Х. Крото и Р. Смолли использовали установку для получения малых кластеров

атомов при помощи высокоэнергетичных лазерных импульсов (рис. 2) [38].

В этом эксперименте графитовый диск разогревался лазерным лучом высокой интенсивности, что приводило к испарению углерода. Поток газообразного гелия подхватывал эти пары и уносил их из камеры через небольшое отверстие. Расширение газа охлаждало пары, и они конденсировались в виде малоатомных кластеров. Этот охлажденный поток кластеров затем сужался коллиматором и направлялся в масс-спектрометр – прибор, предназначенный для измерения массы молекул или кластеров. Выполнение этого эксперимента с графитовым диском привело к неожиданным результатам: масс-спектрометр зарегистрировал частицы с массовым числом 720, то есть частицы, состоящие из 60 атомов углерода с массой 12 атомных единиц каждый (рис. 3).

Исследования в области углеродных кластеров проводили также Д. Хаффман и В. Кратчмер [37]. Они с помощью электрической дуги между двумя графитовыми электродами в атмосфере гелия получили мельчайшие частицы на кварцевой пластинке. Для исследования осажденного графита применялись различные методики, такие как инфракрасная и Рамановская спектроскопия, которые способны измерять колебательные частоты молекул. Они обнаружили известные спектральные линии графита, но также и четыре дополнительные линии в ИК-диапазоне, которые относились к C_{60} . Исследователям, открывшим фуллерен, присуждена Нобелевская премия по химии за 1996 год.

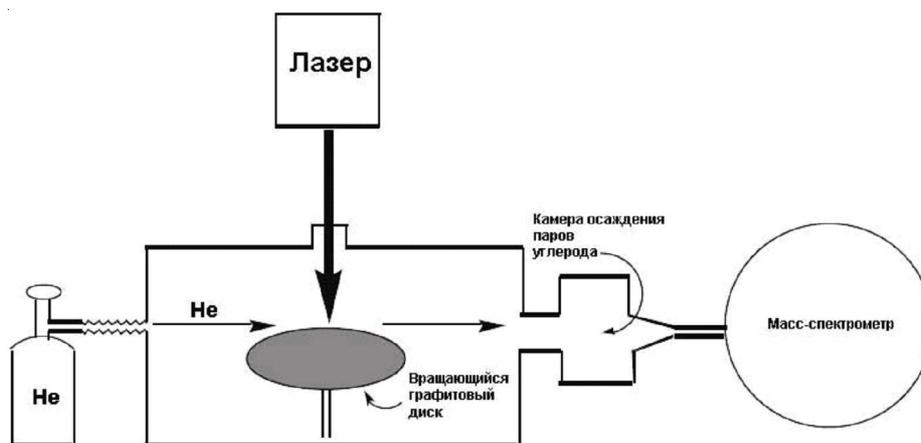


Рис. 2. Установка для получения фуллеренов

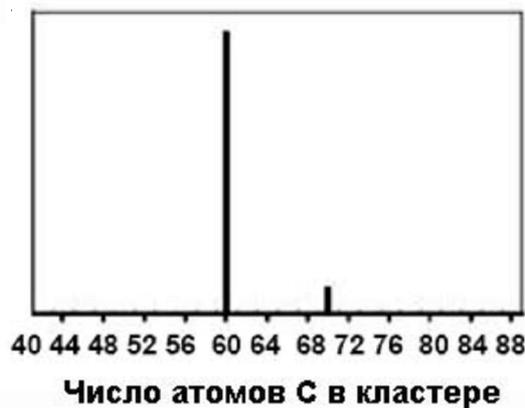


Рис. 3. Масс-спектры C_{60} и C_{70}

В молекуле C_{60} , имеющей структуру правильного усеченного икосаэдра, атомы углерода располагаются на сферической поверхности в вершинах 20 правильных шестиугольников и 12 правильных пятиугольников. Так что каждый шестиугольник граничит с тремя шестиугольниками и тремя пятиугольниками, а каждый пятиугольник – с пятью шестиугольниками. Валентные электроны каждого атома находятся в sp^2 -гибридизованных состояниях, сходных с состояниями электронов в графите [6].

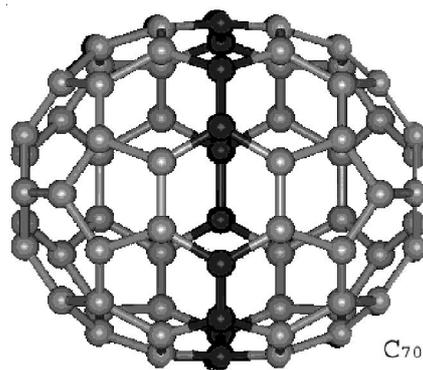
Наряду с C_{60} повышенной стабильностью обладает также молекула C_{70} , которая содержит 70 атомов углерода и имеет форму замкнутого сфероида (рис. 4).

Атомы в молекулах фуллеренов расположены на поверхности сферы или сфероида в вершинах гексагонов и пентагонов. Фуллерены с количеством атомов более 70 (например, C_{76} , C_{78} , C_{84}) называют высшими фуллеренами [28].

Если для получения чистого C_{60} в макроколичествах требуется только использование электродугового разряда, то получение высших фуллеренов требует последующей сложной и дорогой процедуры экстракции, основанной на принципах жидкостной хроматографии. Этот способ позволяет не только отделить, но и накопить более редко встречающиеся фуллерены C_{76} , C_{84} , C_{90} и C_{94} . Эти процессы идут параллельно получению C_{60} , отделение которого позволяет обогатить смесь высшими фуллеренами. Шарообразные молекулы фуллерена C_{60} связаны только слабыми вандерваальсовыми силами, которых хватает для построения из

сферических молекул кристаллических структур (фуллеритов). Можно поместить чужеродный атом в центральную полость фуллерена как в суперпрочный контейнер. Раскрыв внутренние связи (высоким давлением, интенсивным освещением и т. п.), можно соединить две фуллереновые молекулы в димер или полимеризовать фуллерены [16; 19; 32; 33].

Фуллерены мало реакционноспособны, они могут вступать только в реакции присоединения. В первую очередь в них участвуют связи между 5- и 6-членными кольцами. В молекуле фуллерена C_{60} диаметр составляет 0,7 нм; во внутреннюю полость молекулы фуллерена C_{60} могут поместиться некоторые атомы, например азота, металлов (La, Gd, Be, Ca и др.), инертных газов (He, Ne, Ar, Kr, Xe). Образуются так называемые эндоэдральные фуллерены. В случае содержания атома N внутри C_{60} эндоэдральный фуллерен обозначается $N@C_{60}$ [34]. Атомы, включенные в полость, не реагируют с оболочкой и выделяются только при разрушении оболочки фуллерена. В кристаллической решетке между сферическими молекулами фуллеренов имеются пустоты. Они могут заполняться атомами щелочных металлов. Эти «соединения включения» называют фуллеридами. Некоторые из них, например фуллерид рубидия, имеют сравнительно высокую температуру перехода в сверхпроводящее состояние. У Rb_3C_{60} это 29 К, что превышает температуру перехода в сверхпроводящее состояние некоторых сверхпроводников.

Рис. 4. Фуллерен C_{70}

Уникальные свойства фуллеренов (способность адсорбировать H_2 , очистка газов, хранение радиоактивных изотопов, оптические и смазочные свойства) исследуют для применения в разных областях. Применяют фуллерены в качестве основы для производства аккумуляторных батарей, принцип действия которых основан на реакции присоединения водорода, подобно тому как это происходит в широко распространенных металлургических никелевых аккумуляторах. Отличие заключается в том, что аккумуляторы на основе фуллеренов способны запасать примерно в пять раз большее количество водорода и, следовательно, емкость их в пять раз больше. Кроме того, батареи на фуллеренах характеризуются малым весом, а также высокой экологической и санитарной безопасностью. Планируется широкое использование таких аккумуляторов для питания персональных компьютеров и других приборов [24].

Практическое применение фуллерены находят для создания фотоприемников и оптоэлектронных устройств, алмазных и алмазоподобных пленок, лекарственных препаратов, сверхпроводящих материалов, а также в качестве красителей для копировальных машин [23]. Много внимания уделяется проблеме использования фуллеренов в медицине и фармакологии. Одна из трудностей – создание водорастворимых нетоксичных соединений фуллеренов, которые могли бы вводиться в организм человека и доставляться кровью в орган, подлежащий терапевтическому воздействию. В решении этой проблемы уже имеются успехи. Широко обсуждается идея создания противораковых медицинских препаратов на основе водорастворимых эндоэдраль-

ных соединений фуллеренов с радиоактивными изотопами. Разрабатываются следующие потенциальные применения фуллеренов: сверхпроводник (допированный K и Rb); немагнитный ферромагнитный материал [23]; хранение газа и сепарирование газов; очистка газов [25]; топливные элементы и хранение водорода [7]; хранение радиоактивных изотопов; смазочные материалы [23].

2. Нанотрубки

В 1991 г. японский исследователь Иджима изучал осадок, образующийся на катоде при распылении графита в электрической дуге [29]. Его внимание привлекла необычная структура осадка, состоящего из микроскопических нитей и волокон. Измерения, выполненные с помощью электронного микроскопа, показали, что диаметр таких нитей не превышает нескольких нанометров, а длина – от одного до нескольких микрон. Л.А. Чернозатонский и М.Ю. Корнилов подтвердили результаты измерений японского ученого [27]. Разрезав трубочки вдоль продольной оси, установили, что трубки состоят из одного или нескольких слоев, каждый из которых представляет собой гексагональную сетку графита, основу которой составляют шестиугольники с расположенными в вершинах углов атомами углерода. Во всех случаях расстояние между слоями равно 0,34 нм, то есть такое же, как и между слоями в кристаллическом графите. Как правило, верхние концы трубочек закрыты многослойными полусферическими крышечками, каждый слой которых составлен из шестиугольников и пятиугольников, напоминающих структуру половинки молеку-

лы фуллерена (рис. 1). Таким образом, была получена другая аллотропная форма углерода – углеродные нанотрубки. Стенки этих трубок сетчатые, из шестигранных ячеек, как и плоскости из атомов углерода в графите. Диаметр и длина углеродных трубок составляют 0,7–30 нм и 1–8 мкм соответственно, поэтому их назвали нанотрубками (рис. 5). Взаимная ориентация гексагональной сетки графита и продольной оси нанотрубки определяет очень важную структурную характеристику нанотрубки, которая получила название хиральности. Хиральность характеризуется двумя целыми числами (n, m) , которые указывают местонахождение того шестиугольника сетки, который в результате свертывания должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат. Сказанное иллюстрирует рисунок 6, где показана часть гексагональной графитовой сетки, свертывание которой в цилиндр приводит к образованию однослойных нанотрубок с различной хиральностью.

торых не происходит искажения структуры гексагональной сетки. Этим направлениям отвечают углы $\alpha = 0$ и $\alpha = 30^\circ$, что соответствует хиральности $(n, 0)$ и (n, n) . Нанотрубки типа «зиг-заг» определяются углом $\alpha = 0^\circ$, что соответствует вектору $(n, m) = (n, 0)$. В них связи С-С располагаются параллельно оси трубки (рис. 6). Структура типа «кресло» характеризуется углом $\alpha = 30^\circ$, соответствующим вектору $(n, m) = (n, n)$. Эта группа трубок будет иметь С-С связи, перпендикулярные оси трубки (рис. 6).

Индексы хиральности однослойной трубки определяют ее диаметр D :

$$D = \sqrt{m^2 + n^2 - mn} \times \frac{3d_0}{\pi},$$

где $d_0 = 0,142$ нм – расстояние между атомами углерода в гексагональной сетке графита.

Приведенное выражение позволяет по диаметру нанотрубки определить ее хиральность [5].

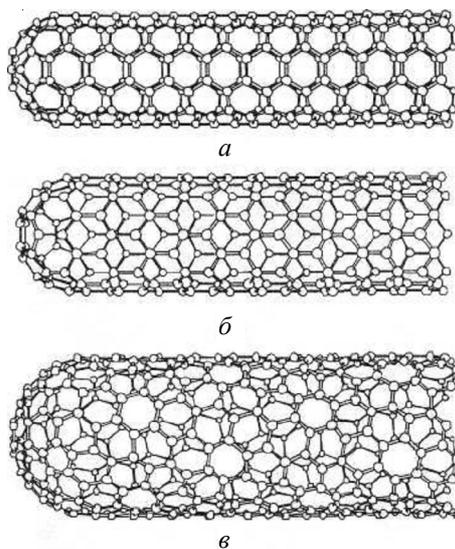


Рис. 5. Структуры углеродных нанотрубок (а, б, в) в зависимости от способа сворачивания графитового атомного слоя

Хиральность нанотрубки может быть также однозначно определена углом α , образованным направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону (рис. 6). Есть очень много вариантов образования нанотрубок, но среди них выделяются те, в результате реализации ко-

Необходимым условием получения нанотрубок является наличие катализатора (Co, Ni, Fe). Существует несколько методов синтеза углеродных нанотрубок: метод электродугового распыления графита; метод лазерной абляции; метод плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD); метод каталитического пиролиза углеводородов.

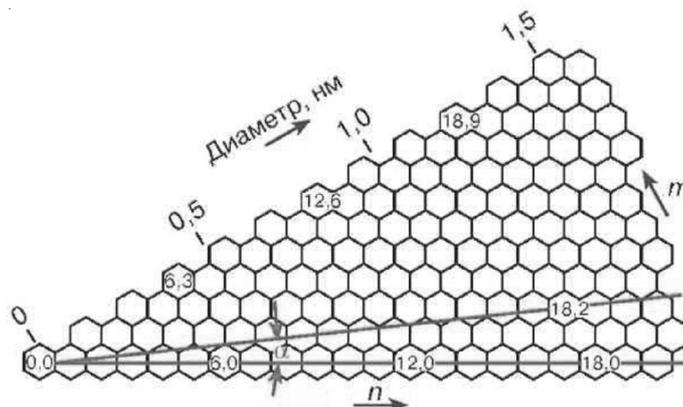


Рис. 6. Модель образования нанотрубок с различной хиральностью при свертывании в цилиндр гексагональной сетки графита

Метод электродугового распыления графита основан на образовании углеродных нанотрубок при термическом распылении графитового электрода в плазме дугового разряда, горящего в атмосфере гелия. Атомы углерода вылетают из положительного электрода и образуют нанотрубки на отрицательном, при этом длина положительного электрода уменьшается, а на отрицательном электроде осаждается углеродный материал. Для получения нанотрубок в центральную область положительного электрода добавляют небольшие количества кобальта, никеля или железа. На рисунке 7 показана схема установки для получения нанотрубок методом электродугового распыления графита.

Распыление графита осуществляется при пропускании через электроды величины тока от 100 до 200 А при напряжении 10 ÷ 20 В. Основная часть подводимой мощ-

ности выделялась в дуге разряда, а не в графитовом стержне. Камера заполняется гелием с давлением от 100 до 500 Торр. При этом поверхность корпуса реактора, охлаждаемого водой, покрывается продуктом испарения графита, то есть графитовой сажей. Если получаемый порошок удалить со стенок и выдержать в течение нескольких часов в кипящем толуоле, то получается темно-бурая жидкость. При выпаривании ее во вращающемся испарителе получается мелкодисперсный порошок, вес которого составляет не более 10 % от веса продукта. В этом способе гелий играет роль буферного газа, способствующего отводу тепла, выделяющегося при образовании углеродных нанотрубок. Опыт показывает, что оптимальное давление гелия для получения фуллеренов находится в диапазоне 100 Торр, для получения нанотрубок – в диапазоне 500 Торр.

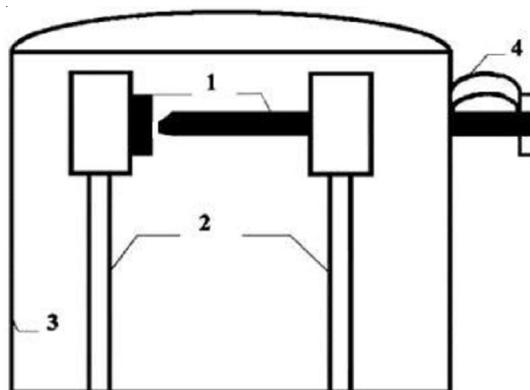


Рис. 7. Схема установки для получения фуллеренов и нанотрубок методом электродугового распыления графита:

1 – графитовые электроды; 2 – охлаждаемая медная шина; 3 – медный кожух, охлаждаемый водой; 4 – пружины

Одним из способов выращивания нанотрубок в дуговом разряде является метод лазерной абляции. В данном методе синтезируются нанотрубки при испарении смеси углерода и переходных металлов лазерным лучом из мишени. По сравнению с методом дугового разряда, прямое испарение позволяет обеспечить более детальный контроль условий роста, проводить длительные операции и производить нанотрубки с большим выходом годных и лучшего качества. В этом случае атомы углерода агломерируют и образуют углеродную нанотрубку в месте нахождения частиц металлического катализатора. В установке (рис. 8) сканирующий лазерный луч фокусировался в пятно диаметром 6 мм на мишень, представляющую смесь металл – графит. Мишень помещалась в реактор, наполненный аргоном ($P = 500$ Торр), и нагревалась до $1\ 200\ ^\circ\text{C}$. Сажа, которая образовывалась при лазерном испарении графита, уносилась потоком аргона из зоны высокой температуры и осаждалась на медном коллекторе, охлаждаемом водой, который находился на выходе из трубы.

Метод плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD) основан на том, что газообразный источник углерода (метан, ацетилен, монооксид углерода) подвергают воздействию плазмы для того, чтобы расщепить молекулу соединения углерода на реакционно-активный атомарный углерод (рис. 9). Далее происходит его осаждение на разогретую подложку, покрытую слоем катализатора

(обычно это переходные металлы первого периода Fe, Co, Ni), на котором осаждается углерод. Воспроизведение направления роста нанотрубок может быть достигнуто только при получении их методом каталитического плазмохимического осаждения из газовой фазы. Возможен точный контроль за диаметром нанотрубок и скоростью их роста. В зависимости от диаметра частиц катализатора могут расти исключительно однослойные либо многослойные нанотрубки. Это свойство широко используется в технологии создания зондов для сканирующей зондовой микроскопии. Задавая положение катализатора на конце кремниевой иглы кантилевера, можно вырастить нанотрубку, которая значительно улучшит воспроизводимость характеристик и разрешающую способность микроскопа, как при сканировании, так и при проведении литографических операций [39].

Следует отметить метод каталитического пиролиза углеводородов, в котором возможно реализовать управление условиями образования нанотрубок (рис. 10). В качестве катализатора обычно используется железо, которое образуется в восстановительной среде из различных соединений железа (хлорид железа (III), салицилат железа (III) или пентакарбонил железа). Смесь солей железа с углеводородом (бензолом) распыляется в реакционную камеру либо направленным потоком аргона, либо с использованием ультразвукового распылителя. Полученный аэрозоль с потоком аргона поступает в кварцевый реактор.

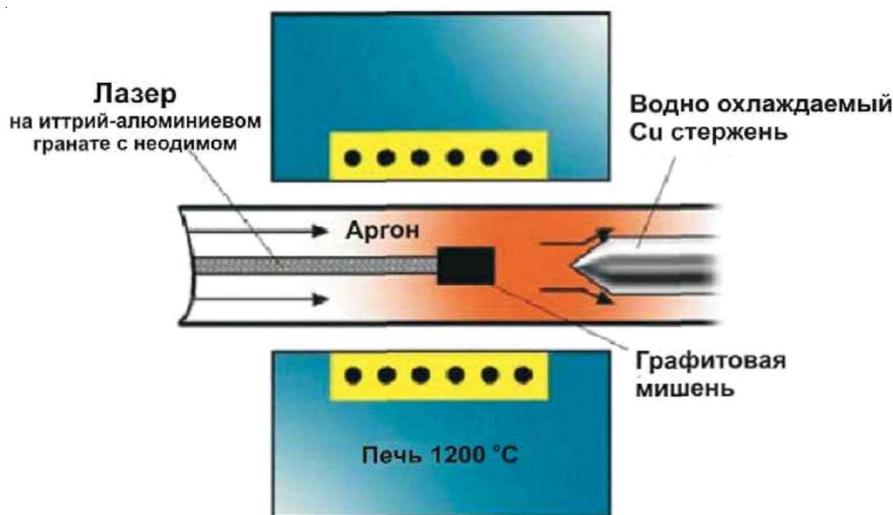


Рис. 8. Схема установки лазерной абляции

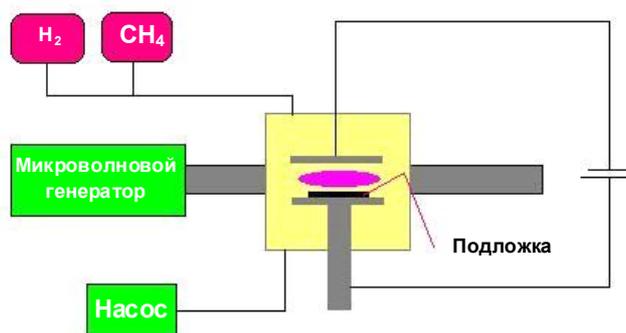


Рис. 9. Схема установки получения нанотрубок с помощью метода плазмохимического осаждения

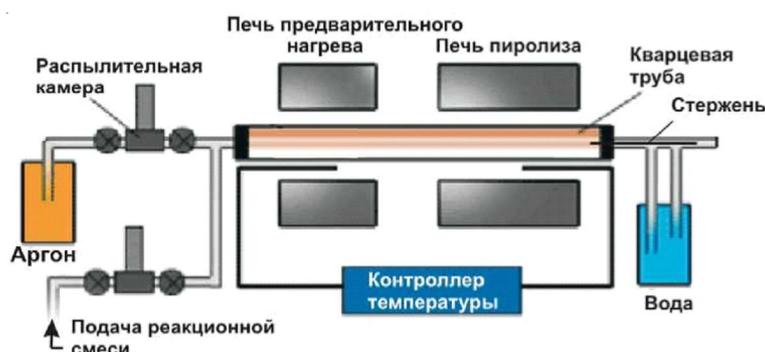


Рис. 10. Схема установки каталитического пиролиза углеводородов

В зоне печи предварительного нагрева аэрозольный поток прогревается до температуры ~ 250 °С, происходит испарение углеводорода и начинается процесс разложения металлсодержащей соли. Далее аэрозоль попадает в зону печи пиролиза, температура в котором составляет 900 °С. При этой температуре происходит процесс образования микро- и наноразмерных частиц катализатора, пиролиз углеводорода, образование на частицах металла и стенках реактора различных углеродных структур, в том числе нанотрубок. Затем газовый поток, двигаясь по реакционной трубе, поступает в зону охлаждения. Продукты пиролиза осаждаются в конце зоны пиролиза на охлаждаемом водой медном стержне.

Существует несколько гипотез о превращении графита в нанотрубки. Первое предположение заключается в том, что графит полностью разрушается, и трубки возникают из графитового пара (графит сублимируется при 3 500 °С). Но этот путь требует слишком высоких энергий и потому маловероятен. Углеродные нанотрубки вполне могут образоваться

на краях листов из графита в результате их сшивания под действием катализатора с образованием нанотрубки. Такой способ позволяет объяснить образование многостенных нанотрубок, имеющих толщину, кратную расстояниям между слоями графита [20].

Нанотрубки могут быть открытыми или заканчиваться полусферами, напоминающими половину молекулы фуллерена (колпачок). Нанотрубки способны самопроизвольно закрываться колпачками. На конце углеродной нанотрубки образуется по шесть пятичленных колец, то есть с двух концов – двенадцать, как в молекулах фуллеренов: закрытые колпачками нанотрубки можно рассматривать как фуллерены, но сильно удлиненные. Причем наиболее реакционноспособные части нанотрубок – это их колпачки (рис. 5). Углеродные нанотрубки представляют собой протяженные структуры, состоящие из свернутых в однослойную (рис. 5) или многослойную трубку графитовых слоев (рис. 11). Известный наименьший диаметр нанотрубки (0,714 нм) является диаметром молекулы фуллерена C_{60} .

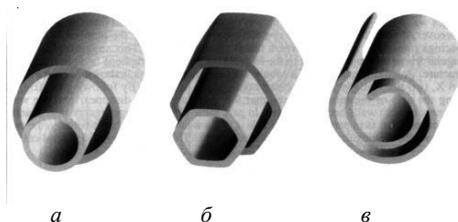


Рис. 11. Модели поперечных структур многослойных нанотрубок:

a – «русская матрешка»; *б* – шестигранная призма; *в* – свиток

Многослойные нанотрубки отличаются от однослойных значительно более широким разнообразием форм и конфигураций. Разнообразие структур проявляется как в продольном, так и в поперечном направлении. Возможные разновидности поперечной структуры многослойных нанотрубок представлены на рисунке 11. Структура типа «русской матрешки» (рис. 11, *a*) представляет собой совокупность коаксиально вложенных друг в друга однослойных цилиндрических нанотрубок. Другая разновидность этой структуры (рис. 11, *б*) представляет собой совокупность вложенных друг в друга коаксиальных призм. Наконец, последняя из приведенных структур (рис. 11, *в*) напоминает свиток. Для всех приведенных структур характерно значение расстояния между соседними графитовыми слоями, близкое к величине 0,34 нм, присущей расстоянию между соседними плоскостями кристаллического графита. Реализация той или иной структуры в конкретной экспериментальной ситуации зависит от условий синтеза нанотрубок [5].

Фуллерены и нанотрубки могут взаимодействовать не только с себе подобными, но и друг с другом, формируя новые уникальные структуры – нанотрубки, внутри которых находятся фуллерены. Впервые такую структуру увидели с помощью высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии в 1998 году. Это был материал, полученный при лазерном испарении графита с металлическими катализаторами. Позже ученые получили четкие изображения (рис. 12) и увидели, что где-то трубки заполнены фуллеренами регулярно, а в отдельных секциях видны скопления этих частиц (пары, тройки и т. д.) или вытянутые нанокапсулы длиной около 2 нм. Чтобы доказать, что фуллерены находятся именно в трубках, исследователи обрабатывали новые объекты смесью серной и соляной кислот, выщелачивали, а потом растворяли в толуоле. В спектрах растворов были четко видны свободные фуллерены, выделившиеся из внутренней полости трубок через дефекты стенок. В литературе новые наноструктуры стали называть углеродными пиподами (peapods – горошины в стручках) и обозначать, например, $C_{60}@HT$ (фуллерен C_{60} внутри нанотрубок) [40].

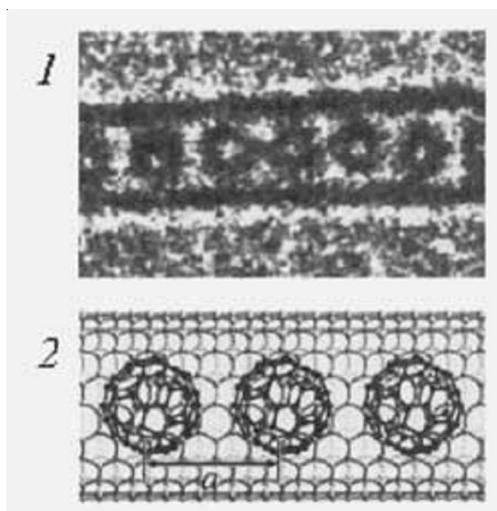


Рис. 12. Микрофотография пипода $C_{60}@HT$ (1) и его структурная модель (2)

Если в трубки поместить высшие фуллерены (C_{70} , C_{80} и другие), которые имеют другую форму, то получатся другие типы пиподов. Например, для $C_{70}@HT$ ученые обнаружили два типа структур с периодами решетки 1,00 и 1,10 нм, которые различались взаимной ориентацией C_{70} . Наблюдается и смешанная ориентация фуллеренов – например, в пиподах $C_{80}@HT$. Полагается, что взаимное расположение несферических фуллеренов (то есть «период решетки» симбиозной структуры) можно контролировать с помощью диаметра углеродных трубок. Пиподы необычны не только своей формой, но и свойствами. При нагревании с ними происходят интересные превращения. Например, структура $C_{60}@HT$ не меняется до 800 °С, а если нагревать дальше, то соседние фуллерены слипаются и образуют димеры, тримеры, а затем превращаются в вытянутые нанокapsулы и трубчатые фрагменты цилиндрической формы. Когда температура достигает 1 200 °С, отдельные фуллерены C_{60} практически полностью исчезают, а пипод превращается в две углеродные трубки, вложенные одна в другую, – двухслойную трубку. При этом диаметр внутренней трубки, выращенной из фуллеренов, определяется диаметром внешней [5].

Превращения фуллеренов в пиподах могут происходить только внутри трубки, которая служит уникальным нанореактором. Вполне возможно, что исследование таких процессов – химия в нанотрубках, приведет еще ко многим открытиям. Можно предположить, что таким способом возможно производить нанокaбель – проводник внутри изолирующей оболочки. Такой оболочкой могли бы стать нанотрубки нитрида бора (BN), которые известны как хорошие изоляторы. Остается заполнить BN трубки углеродными фуллеренами (то есть синтезировать пиподы $C_n@BN$) и отжигать их. В результате внутри изолирующей BN трубки вырастет вторая – углеродная, которая будет проводником. Установлено, что пиподы формируются в несколько этапов. Сначала на частице металла-катализатора (например, никеля) растет полая углеродная трубка, причем при определенных условиях внутри нее может образоваться вторая трубка меньшего диаметра. В некоторый момент конец внутренней трубки претерпевает

превращения и отделяется в виде фуллерена C_n . Поскольку фуллерены обладают остаточной кинетической энергией, то они продолжают двигаться внутри первичной трубки – как жидкость в капилляре, в конце концов заполняя ее, то есть образуя цепи C_n внутри трубки. Конечно, эта модель относится к частному случаю – росту пиподов в присутствии катализаторов [40].

Одним из наиболее привлекательных направлений использования нанотрубок является микроэлектроника. Малые размеры, возможность при синтезе получить необходимую электропроводность, механическая прочность и химическая стабильность делают нанотрубки весьма желанным материалом для производства рабочих элементов в микроэлектронике. Теоретические расчеты показали, что если в идеальной однослойной нанотрубке с хиральностью (8, 0) создать дефект в виде пары пятиугольник – семиугольник, то хиральность трубки в области существования дефекта становится (7, 1). Нанотрубка с хиральностью (8, 0) является полупроводником с шириной запрещенной зоны 1,2 эВ, тогда как нанотрубка с хиральностью (7, 1) является полуметаллом, для которого ширина запрещенной зоны равна нулю. Таким образом, нанотрубка с созданным дефектом может рассматриваться как гетеропереход металл – полупроводник и служить основой полупроводникового нанозлемента [20]. Электрические свойства углеродных нанотрубок изменяются от полупроводника с шириной запрещенной зоны 0,1–2,0 эВ до металла с проводимостью, превышающей значения Cu, Ag в зависимости от хиральности и диаметра нанотрубок. Стоит отметить, что при комнатной температуре однослойная углеродная нанотрубка выдерживает плотность тока около 10^7 А × см⁻², тогда как медные провода выгорают при 1 МА/см². При приложении электрического поля происходит интенсивная эмиссия электронов углеродных нанотрубок, которая называется полевой эмиссией. Одно из применений этого эффекта состоит в усовершенствовании плоских панельных дисплеев. При приложении напряжения 1 000 В и межэлектродном расстоянии 30 мкм ток автоэмиссии составил 32 нА. Материалы на основе однослойных углеродных нанотрубок эффективны в качестве теплоотводов, так

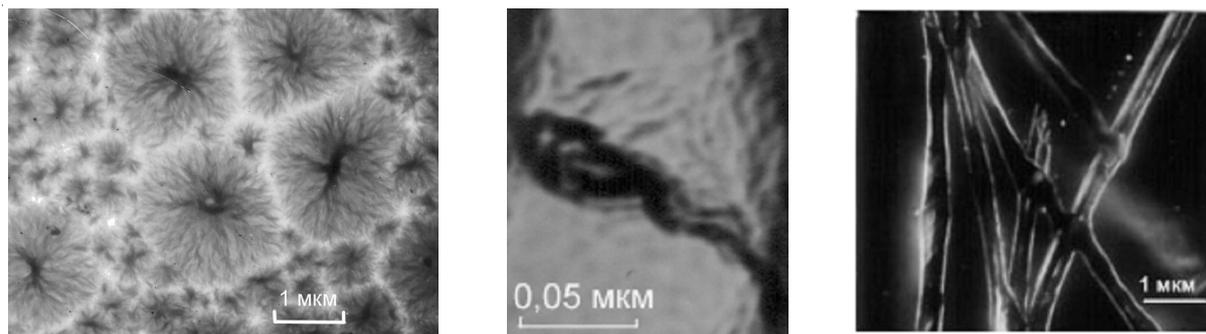
как их теплопроводность составляет около $6\ 000\ \text{Вт/м} \times \text{К}$, и они стабильны до $2\ 800\ ^\circ\text{C}$ в вакууме и $300\ ^\circ\text{C}$ на воздухе [5].

Разрабатываются методы получения углеродных нанотрубок, заполненных проводящим или сверхпроводящим материалом для создания токопроводящих соединений, которые позволят перейти к производству наноэлектронных приборов с наноразмерами. Введение в углеродные нанотрубки металлических нитей позволяет создавать композиционные материалы, которые могут быть использованы как нанопровода, в которых нанотрубка выступает в качестве изолирующего слоя. Взаимодействие металлической нити и углеродной нанотрубки может существенным образом изменить как свойства компонентов (например, привести к возникновению новых квазиодномерных фаз металла, капсулированного в нанотрубке), так и обусловить нетривиальную модификацию свойств гетеросистемы в целом. Единичные нанотрубки можно использовать в качестве тончайших зондов для исследования поверхностей с шероховатостью на нанометровом уровне. В этом случае используется чрезвычайно высокая механическая прочность нанотрубки. Модуль упругости E вдоль продольной оси нанотрубки составляет примерно $7\ 000\ \text{ГПа}$, тогда как зонды из стали и иридия едва достигают значений $E = 200$ и $520\ \text{ГПа}$ соответственно. Кроме того, однослойные нанотрубки, например, могут упруго удлиняться на $16\ \%$. Чтобы наглядно представить такое свойство материала у железной спицы длиной $30\ \text{см}$, она должна удлиниться под нагрузкой на $4,5\ \text{см}$, а после снятия нагрузки вернуться к исходной длине. Зонд из нанотрубки со сверхупругими свойствами при превышении некоторого усилия будет изгибаться упруго, обеспечивая тем самым контакт с поверхностью [24]. Высокие значения модуля упругости углеродных нанотрубок позволяют создать композиционные материалы, обеспечивающие высокую прочность при сверхвысоких упругих деформациях. Из такого материала можно будет сделать сверхлегкие и сверхпрочные ткани для одежды пожарных и космонавтов. Для многих технологических применений привлекательна высокая удельная поверхность материала нанотрубок. В процессе роста образуются слу-

чайным образом ориентированные спиралевидные нанотрубки, что приводит к образованию значительного количества полостей и пустот нанометрового размера. В результате удельная поверхность материала нанотрубок достигает значений около $600\ \text{м}^2/\text{г}$. Столь высокая удельная поверхность открывает возможность их использования в фильтрах и других аппаратах химических технологий. Предполагается использовать нанотрубки для инкапсулирования радиоактивных отходов, в качестве резервуаров для хранения газообразного водорода [5].

3. Нанокристаллический углеродный материал

Размеры наночастиц занимают промежуточное значение в ряду при переходе от кристаллов к отдельным молекулам и атомам, которые определяют их особые свойства по сравнению с кристаллами, молекулами и атомами. Наноструктурированные углеродные материалы, которыми называются твердые тела с наноразмерной микроструктурой, уникальными физическими свойствами, что определило за последние годы многообещающее научно-прикладное направление исследований физиков и химиков [10]. Основными элементами наноструктурированных материалов являются наномасштабные структурные единицы. Эти элементы структуры могут быть разупорядочены друг по отношению к другу, иначе говоря, их оси симметрии ориентированы случайно, а положение в пространстве не обладает никакой симметрией. Хотя наноструктурированные углероды изучались в течение многих лет, их структура и свойства требуют дополнительного исследования. Электронная микроскопия наноструктурированных углеродов выявляет непланарную природу углеродных сеток и искривленные структуры, которые могут содержать пентагональные кольца (рис. 13). Неплоская поверхность таких сеток может привести к пустотам в структуре, которые могут быть заполнены свободными радикалами, и это позволяет объяснить электрическую проводимость и магнитные свойства таких материалов [8; 13].



а б в
Рис. 13. Фуллерено- (а), кольцо- (б) и тубуленоподобные (в) структуры

в наноструктурированном углеродном материале, полученном с помощью термообработки полимера

Наноструктурированный углеродный материал может быть получен разнообразными методами, где термическое разложение органических материалов в инертной атмосфере является наиболее общим. Наноструктурированные углеродные материалы могут содержать несколько процентов других атомов (N, S, O, P) из исходных органических материалов, хотя углерод доминирует. Структура таких материалов представляет интерес в физике и химии органических твердых веществ. Эти материалы известны как углеродные наноструктурированные материалы, структура которых состоит преимущественно из слоев углеродных атомов [8; 13]. Некоторые подходы для описания наноструктурированных углеродов, образованных в газовой фазе, можно использовать для наноструктурированных углеродов, образованных в твердом теле. При тепловых воздействиях на полимерный материал возможны два рода превращений, которые связаны с обратимыми и необратимыми изменениями физико-механических свойств [2]. Первый тип процессов связан с фазовыми превращениями или изменениями молекулярной подвижности в области аморфного состояния полимеров. Такие превращения было бы правильно называть термофизической стойкостью. В отличие от этого, необратимые превращения в большинстве случаев связаны с химическими изменениями полимера, вызванными действием температуры и среды, которые определяются термохимической стойкостью (или стабильностью) полимерного вещества [26].

В соответствии с вышеуказанным, понятия термофизической и термохимической стойкости надо считать собирательными подобно тому, как это может быть сделано для любых других энергетических воздействий (например, радиационная стойкость и т. п.). С практической точки зрения крайне важной является задача создания углеродных наноструктурированных материалов (УНМ), стабильных до 300 °С на воздухе из-за термохимической (ТХС) и термофизической (ТФС) стойкости. При этом особое значение приобретает ТХС, так как даже при высокой стабильности физико-механических свойств материал может претерпевать химические изменения при длительных тепловых воздействиях или при ускоренном нагревом действием агрессивной среды [26]. Рассматривая факторы, влияющие на обратимые изменения свойств полимера (то есть ТФС), следует учитывать, что наиболее резкое обратимое изменение прочностных и ряда других физических характеристик наблюдается при фазовом переходе, то есть при $T = T_{пл}$. Необратимые изменения (то есть ТХС) также имеют предел стабильности, определяемый критической температурой ($T_{кр}$), выше которой термодинамически выгоден распад полимера на фрагменты или его деполимеризация. Самопроизвольное протекание указанных процессов исключается при условии $\Delta H > T\Delta S$ (рис. 14) [26].

Электронная конфигурация атома С соответственно его положению в периодической таблице следующая: $1s^2 2s^2 2p^2$, то есть атом С имеет два свободных неспаренных

электрона и должен быть двухвалентным. Однако в большинстве соединений углерод четырехвалентен. Это обусловлено тем, что в связанном состоянии атом углерода имеет иную электронную конфигурацию: $1s^2 2s^1 2p^3$. Такое распределение электронов энергетически более выгодно, так как энергия перевода одного электрона из $2s$ -состояния в $2p$ -состояние с избытком компенсируется энергией образования двух новых связей четырехвалентного углерода [2]. Углерод в молекулах органических соединений способен к образованию связей двух типов. Первый тип – одиночная связь, которая осуществляется во всех предельных соединениях углерода. Простейший пример соединения со связью такого типа – метан CH_4 . Если бы одна связь в метане создавалась s -электронами, а остальные три – p -электронами атома углерода, то это приводило бы к неравноценности С-Н-связей в метане. Однако в действительности все эти четыре связи одинаковы. Дело в том, что связи осуществляются электронами, находящимися не в чистых s - и p -состояниях, а в таких смешанных, тождественных состояниях, в которых с определенным весом представлены и s - и p -состояния. Образование таких смешанных электронных состояний называется гибридизацией. В метане каждая из С-Н-связей образуется в результате гибридизации одного s - и трех p -электронов атома углерода, что записывают как sp^3 -гибридизация [26].

Второй тип связи осуществляется в непредельных соединениях. Рассмотрим его на примере этилена $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$. Здесь каждый

атом С связан лишь с тремя атомами. В образовании связей с ними принимают участие один s -электрон и два p -электрона. Здесь реальные состояния, в которых электроны входят в химическую связь, образованы в результате гибридизации, в данном случае sp^2 -гибридизации. У каждого из атомов углерода остается по одному свободному p -электрону. Эта пара электронов не может создать вторую σ -связь между атомами С, так как это означало бы нарушение запрета, налагаемого принципом Паули. p -электроны вступают в связь другого типа, при которой орбиты p -электронов находятся в одной плоскости, перпендикулярной плоскости молекулы, и их облака частично перекрываются. Такая связь называется π -связью, а электроны, ее образующие, – π -электронами. Таким образом, в молекуле этилена между атомами углерода создается двойная связь, которая состоит из одной σ - и одной π -связи. Появление второй связи приводит также к сокращению расстояния между атомами углерода. Если длина одиночной связи С-С, например в этане, составляет 1,54 Å, то длина двойной связи С=С в этилене равна 1,32 Å. Двойная связь характеризуется и большей величиной силы упругости, действующей вдоль связи. Динамический коэффициент, характеризующий эти силы, для двойной связи примерно в 2 раза больше, чем для связи С-С. Соответственно двойная связь имеет большую, чем одиночная, частоту колебаний. Рефракция двойной связи также значительно превышает рефракцию одиночной (более чем в 2 раза).

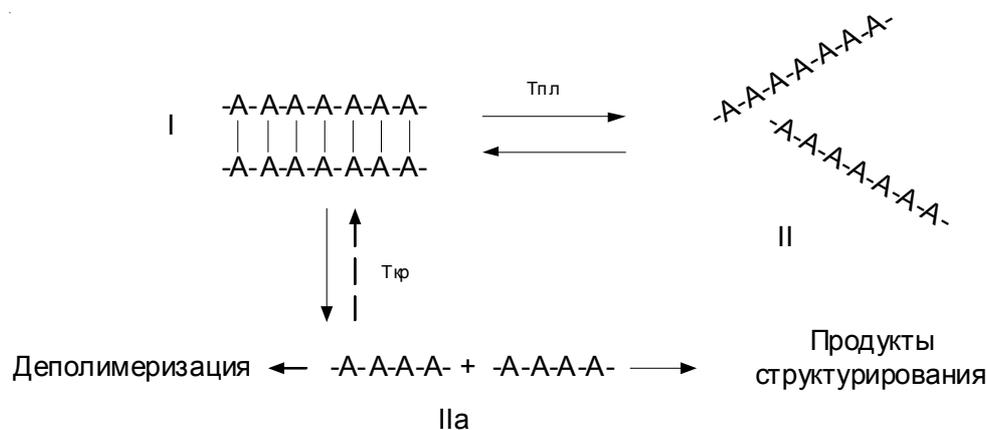


Рис. 14. Фазовый переход полимера при $T_{пл}$ и необратимые превращения при $T_{кр}$

Относительно малая энергия образования определяет меньшую прочность π -связи по сравнению с σ -связью и большую ее реакционную способность. В тех случаях, когда связь осуществляется между атомами различной электроотрицательности, имеет место сдвиг электронного облака в сторону атома с большей электроотрицательностью (поляризация связи). При этом π -связь поляризуется больше, чем σ -связь [12; 17]. Особые свойства проявляют двойные связи, когда они располагаются в углеродной цепочке, чередуясь с одиночными. В этом случае имеет место так называемый статический эффект сопряжения, заключающийся в том, что облака p -(π)-электронов всех атомов, входящих в молекулу и образующих двойные связи в ней, устанавливаются в одной плоскости и взаимно перекрываются. При этом π -электроны уже не локализованы на двойных связях, а принадлежат всей взаимодействующей (сопряженной) системе в целом и характеризуются в ней высокой подвижностью. Рассматривая полимерные полисопряженные системы (ПСС), легко прийти к выводу о том, что с точки зрения термодинамической стойкости (ТХС) такие системы в отсутствие кислорода должны претерпевать превращения, ведущие к развитию цепи полисопряжения, причем конечным результатом таких превращений является графит, аморфный углерод или продукты, близкие к ним по электронному строению. Для доказательства этого положения следует лишь вспомнить, что в случае графита π -электроны делокализованы по плоской паркетной структуре, что обуславливает их электронную проводимость и необычно высокую термостойкость [26]. Можно утверждать, что при

термолизе полимеров последние уменьшают свободную энергию, переходя в ПСС и далее в графит или аморфный углерод. Так, например, расчеты показывают, что при деструкции полиэтилена термодинамическая выгода графитообразования значительно превышает другие термодинамические превращения (рис. 15).

Из сказанного следует, что целесообразность синтеза полисопряженных систем для термостойких материалов становится тем более значительной, чем ближе такие полимеры по своей структуре и термодинамическим характеристикам к графиту. Так, например, такие полимеры, как целлюлоза, поливиниловый спирт, поливинилацетат, полиакрилонитрил и т. п. способны образовывать термостойкие пленки и волокна вследствие деструктивных превращений, ведущих к полисопряженной системе (ПСС) и к графитоподобным структурам [28]. Наличие в полисопряженных системах сильных межмолекулярных взаимодействий в значительной степени обуславливает их термодинамическую стабильность, жесткость и ряд других специфических свойств. В дальнейшем приняты для использования термины «деструкция» или «структурирование» в зависимости от характера изменений, происходящих в полимере. Разработано тонкое покрытие на основе углеродного нанокристаллического материала, который имеет графитоподобную слоистую структуру. Впервые был предложен эффективный способ производства для графитоподобных покрытий с помощью ИК-облучения [10; 16; 30; 31; 33]. Химические превращения, происходящие при ИК-излучении, приводят к образованию полисопряженных структур. При ИК нагреве полимеров до 200 °С происходят химические и

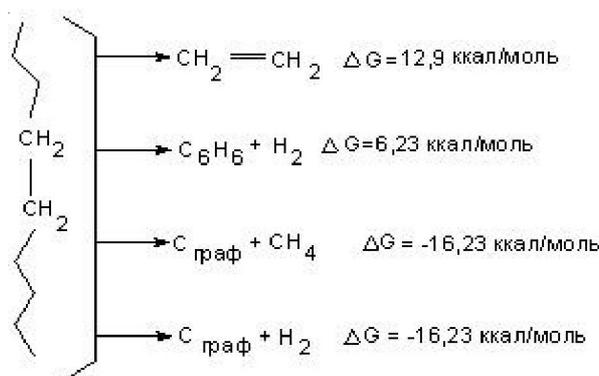


Рис. 15. Деструкция полиэтилена с термодинамическим обоснованием графитообразования

структурные превращения. Подвижность атома Н у третичного атома С в полиакрилонитриле облегчает химические превращения. При увеличении длительности облучения при 200 °С исчезают кристаллическая и аморфная фазы структуры ПАН, и одновременно образуется углеродный нанокристаллический материал, содержащий аморфные углеродные фазы (табл. 1): промежуточная фаза (П); графитоподобная фаза (Г) с малым размером областей когерентного рассеяния кристаллитов (L_c); полинафтеновая фаза (Н); фазы неизвестного строения ($Y_1 - d \approx 6 \text{ \AA}$; $Y_2 - d \approx 8 \text{ \AA}$). По мере того как L_c и степень графитизации (C_r) графитоподобной фазы в УНМ и композите увеличиваются при 600 °С, значение d_{002} (табл. 2) уменьшается. Уровень упорядоченности полисопряженных структур определяется интенсивностью ИК-излучения и временем обработки. Полученные покрытия имеют многофазную структуру. Главным компонентом этой структуры является графитоподобная фаза. Графитоподобная фаза – аморфная из-за нерегулярного сдвига графитовых атомных слоев относительно друг друга. Предварительные эксперименты показали эффективность использования для антифрикционной защиты металлических конструкций покрытия на основе углеродного нанокристаллического материала, который имеет коэффициент трения, равный 0,18–0,22. Главный результат заключается в удлинении периода времени, после которого начинаются структурные изменения или разрушения на поверхности металлических конструкций. Показано, что фуллерен способствует образованию графитоподобной структуры при ИК-облучении. При этом введение фуллерена в слоистую структуру полиакрилонитрила, обработанного ИК-облучением, будет уменьшать трение скольжения слоев структур благодаря сферической форме молекул фуллерена [20; 36].

Впервые установлена электрохимическая активность углеродного нанокристалли-

ческого материала на основе пиролизованного полимера от рН раствора, которая объясняется образованием полиароматической, полихиноидной и олефинными структурами в УНМ, способными присоединять водород. Происхождение искривленных плоскостей сообщает акцепторные свойства углеродному полупроводнику. Прямолинейная зависимость рН-функции имеет наклон в кислой области 59 мВ/рН и в щелочной – 20 мВ/рН (рис. 16) [15; 20; 36]. Для графита и стеклоуглерода не наблюдается зависимость потенциала от рН. Углеродный материал с проводимостью $\sigma = 10^2 \text{ См/см}$ имеет преимущество перед литиевым стеклом с проводимостью $\sigma = 10^{-12} \text{ См/см}$, применяемым в стеклянных электродах для измерения рН.

Были исследованы реакции деструкции полимеров, индуцированные различными агентами. Наиболее важными факторами, влияющими на процессы деструкции, являются тепло, свет и кислород [12]. Деструкцию полимеров могут вызывать физические (тепло, свет и т. д.) или химические (кислород, вода и т. д.) агенты. Их действие сводится к разрыву основных цепей макромолекул или к изменению строения заместителей (без разрыва основной цепи), что позволяет разделять все реакции на следующие две группы по некоторому сходству в отношении продуктов реакции, ее механизма и кинетики: 1) реакции, индуцированные физическими агентами; 2) реакции, индуцированные химическими агентами.

Из всех физических агентов, индуцирующих деструкцию полимеров, наиболее общее значение имеет тепло. Установлено, что углеродный нанокристаллический материал на основе пиролизованного полимера, полученный под действием ИК-нагрева, представляет многофазную смесь [16], и исследована проводимость углеродного нанокристаллического материала, которая определяется содержанием графитоподобной фазы.

Таблица 1

Рентгенографические характеристики УНМ при $T \geq 200 \text{ }^\circ\text{C}$

№ п/п	$T, \text{ }^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ мин}$	Фазовый состав УНМ, %					Характеристики Г		
			П	Г	Н	Y_1	Y_2	$d_{002}, \text{ \AA}$	$L_c, \text{ \AA}$	C_r
1	200	30	11	41	41	7	–	3,71	21	0,58
2	200	100	14	42	35	9	–	3,71	22	0,60
3	600	1/60	–	63	14	11	12	3,43	27	3,38
4	700	1/60	–	66	13	11	10	3,45	25	2,63

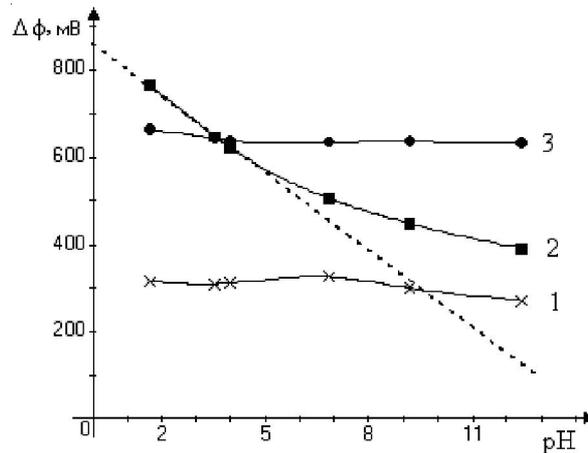


Рис. 16. Зависимости электродного потенциала графита (1), углеродного нанокристаллического материала (2) и стеклоуглерода (3) от рН водного раствора

При отжиге с использованием ИК-ламп с увеличением интенсивности ИК-излучения (I) происходят химические превращения, увеличивается доля графитоподобной фазы и растет проводимость (σ) углеродного нанокристаллического материала (рис. 17) [33]. Характер зависимости проводимости углеродного нанокристаллического материала совпадает с нелинейным поведением зависимости проводимости, которая описывается теорией перколяции.

Углеродный нанокристаллический материал (УНМ), как органический полупроводник, был исследован в качестве сенсора на присутствие углекислого газа в газовой атмосфере, используя эффект допирования полупроводника. В присутствии CO_2 сопротивление УНМ увеличивается. Максимальное сопро-

тивление R_{max} и относительное его изменение δ наблюдается у наноматериала, обработанного при $750\text{ }^\circ\text{C}$ (табл. 2). Сопротивление обратимо возвращается к исходному значению при удалении CO_2 в течение 5 минут. Результаты представляются перспективными для изготовления противопожарного датчика.

Биологическая совместимость углеродного нанокристаллического материала является актуальной в настоящее время для изготовления портативных сенсорных устройств для контроля процессов метаболизма в организме человека. Существующие мнения по вопросу токсического воздействия углеродных наноструктур на биологические объекты противоречивы. В ряде работ утверждается, что токсического эффекта от применения углеродных наноматериалов не обнаружено [5].

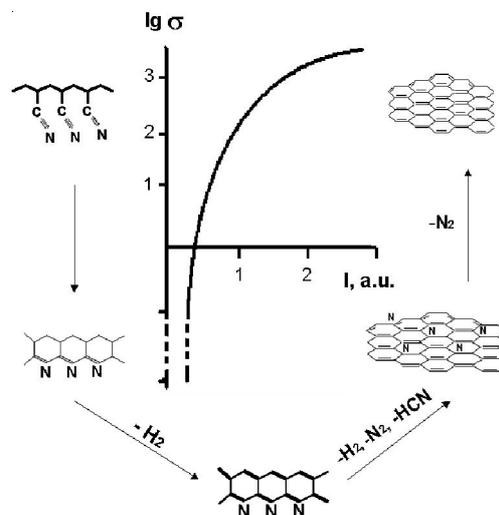


Рис. 17. Зависимость удельной проводимости в пиролизованном ПАН от интенсивности ИК-излучения и соответствующие химические превращения

Изменение сопротивления углеродного нанокристаллического материала от присутствия CO₂ в атмосфере

№ п/п	T, °C	R ₀ , кОм	R _{пвх} , кОм	δ, %
1	600	19,54	21,34	9,2
2	700	0,45	0,47	4,4
3	750	230,00	256,50	11,5

Известны также работы [8], в которых указывается на возможность вредного воздействия углеродных наноматериалов на живые организмы. Отмечается, в частности, что вредное воздействие может быть обусловлено присутствием ионов металла (железа и цинка), которые используются при изготовлении нанотрубок.

Для оценки биологической совместимости углеродного нанокристаллического материала с клетками млекопитающих были взяты фибробласты китайского хомячка линии V-79. В результате проведенных экспериментов не обнаружено токсического эффекта при культивировании клеток фибробластов китайского хомячка линии V-79 в присутствии углеродных наноструктур. Клетки прикреплялись к подложке культурального флакона, вытягивались, росли и образовывали полный монослой, как и в контроле, что свидетельствует в пользу того, что протестированный углеродный нанокристаллический материал (УНМ) является биосовместимым материалом [28].

УНМ перспективен для изготовления проводящих пленок, имеющих следующие свойства: толщина 0,02 ÷ 2 мкм; электрическая проводимость $\sigma = 10^{-10} \div 10^4$ См/см; высокая адгезия к подложке; стабильность во влажной, кислотной и щелочной среде; стабильность электрических свойств в температурном интервале от -100 до 600 °C; высокая плотность $\rho = 1,95 \div 2,0$ г/см³; фотоиндуцированный отклик с временем жизни $\tau < 100$ фсек.

Пленки на основе углеродного нанокристаллического материала можно использовать для изготовления активных элементов в МДП-структурах; пассивных элементов – резисторов с контролируемым значением сопротивления; субмикронного резиста с контролируемыми электрофизическими параметрами; антистатической защиты; электромагнитных экранов; антифрикционной защиты; оптоэлектронных приборов с высоким быстродействием. Углеродный нанокристаллический мате-

риал применяют для изготовления холодных катодов с интенсивной эмиссией электронов (~10⁶ см⁻²), низким порогом напряжения ($V < 1,5$ В/мм) и высокой плотностью эмиссионного тока (>100 мА/см²). Такие характеристики недостижимы даже для большинства существующих термокатодов. Углеродные пленки представляют механически и химически стабильный материал, который сохраняет автоэмиссионные характеристики в течение 5 000 часов. Холодные катоды применяют в устройствах вакуумной электроники и источниках света. Наиболее перспективной областью использования холодных катодов являются плоские дисплеи [10].

4. Металлоуглеродные нанокompозиты

Современная электроника характеризуется стремительным технологическим прогрессом, который приводит к экспоненциальному (во времени) уменьшению размеров объектов и развитию нанотехнологии. Нанотехнология имеет дело с объектами нанометровых размеров (параметр которых хотя бы в одном измерении составляет не более 100 нм) и способами их получения и реализации [41]. Для развития электроники на основе нанотехнологии могут найти применение новые материалы, представляющие металлоуглеродные нанокompозиты, которые в наномасштабе являются дисперсиями неорганических веществ (размер частиц приблизительно от 1 до 100 нм) в углеродной матрице, сочетающими выгодные свойства органических и неорганических веществ и раскрывающими широкие возможности для контролируемого получения разнообразных физико-химических свойств для различных применений [системы с плотностью записи и хранения информации, равной 10¹² бит/см²; металлоуглеродные нанокompозиты с регулируемым коэффициентом преломления (1,47 ÷ 1,56), высокой оптической

прозрачностью в диапазоне телекоммуникационных длин волн с низкими потерями ($<0,06$ дБ/см при 830 нм, $<0,2$ дБ/см при 1310 нм, $<0,6$ дБ/см при 1550 нм), высокой химической стойкостью, низкой стоимостью; создание оперативного запоминающего устройства с плотностью памяти 64 бит/мкм²; создание цветного кремниевого дисплея] [10].

Свойства металлоуглеродных нанокomпозитов зависят от природы взаимодействия между фазами и строения межфазных областей, объемная доля которых может составлять приблизительно до 50 %. Межфазная область обладает специфическими механическими свойствами, отличными от свойств как матрицы, так и наночастиц. В металлоуглеродных нанокomпозитах поверхность наночастиц химически связана с углеродной матрицей и образует ионные и координационные связи, ограничивающие подвижность молекулярных цепей или их сегментов, и проявляет когезионные и адгезионные взаимодействия, что улучшает физико-механические и эксплуатационные свойства для металлоуглеродных нанокomпозитов. Металлоуглеродные нанокomпозиты характеризуются свойствами полимеров (гибкостью, упругостью, возможностью утилизации или переработки) и свойствами наночастиц неорганического материала, которые значительно отличаются по физическим и химическим свойствам как от блочного материала, так и индивидуальных атомов [9; 11] (рис. 18).

Высокая удельная поверхность для наночастиц $\Omega = K/d\rho$ (K – безразмерный коэффициент; $K = 6$ для сфер и кубов; ρ – плот-

ность дисперсной фазы; d – линейный размер наночастиц) обуславливает избыточную (по сравнению с аналогичными по составу макросистемами) энергию Гельмгольца $\Delta F_s = \sigma_{12}\Omega$, где σ_{12} – удельная свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение) межфазной границы «дисперсная фаза – дисперсионная среда». Величина этого избытка ΔF_s определяет интенсивность и направление процессов, протекающих в дисперсных системах. Поэтому наночастицы далеки от термодинамического равновесия, в них могут протекать самопроизвольные процессы, ведущие к уменьшению энергии Гельмгольца F_s . В связи с этим оказываются важными и требующими развития технологические вопросы, связанные с получением металлоуглеродных нанокomпозитов с наночастицами, стабильными благодаря сильному адсорбционному и хемосорбционному взаимодействию наночастиц с углеродной матрицей, которое приводит к понижению энергии Гельмгольца [14; 18]. При переходе от микро- к наночастицам происходит качественное изменение многих физико-химических свойств веществ: температуры плавления и затвердевания; растворимости; давления, необходимого для перестройки кристаллической структуры; характера кинетики химических процессов, протекающих на поверхности частиц; электропроводности в результате расщепления непрерывной зоны проводимости на дискретные уровни; увеличение электромагнитного поля на поверхности; магнитные свойства изменяются от диамагнитных в парамагнитные и от ферромагнитных в

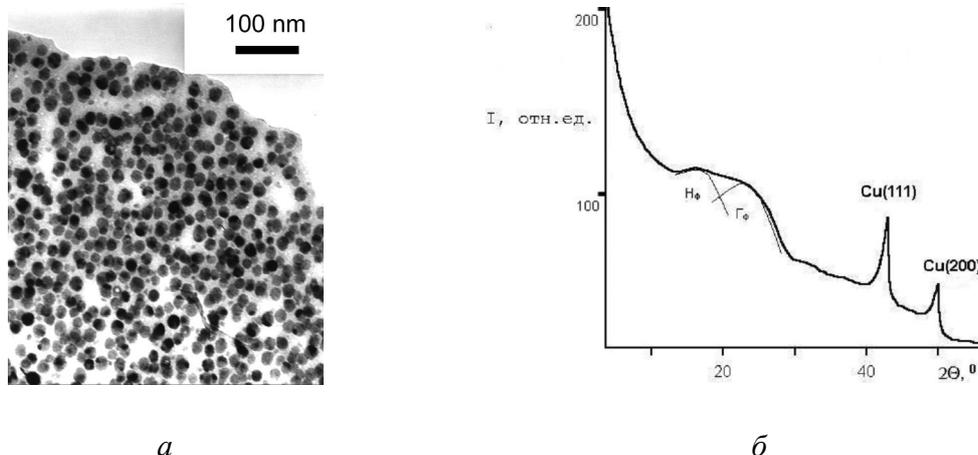


Рис. 18. Микрофотография метода просвечивающей электронной микроскопии (а) и спектр рентгенофазового анализа (б) нанокomпозита Cu/C

суперпарамагнитные [21]. Наличие подобных специфических свойств служит основанием для рассмотрения наноразмерного состояния вещества как пятого состояния вещества. Квантово-размерный эффект наноструктуры можно объяснить с помощью квантово-механической модели движения частицы с массой m в «одномерном ящике» вдоль линии с длиной a [10]. При квантово-механическом рассмотрении вопроса используют волновое уравнение Шредингера для расчета разрешенных уровней энергии для частицы:

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} + \left\{ \frac{8 \pi^2 m}{h^2} \right\} E \Psi = 0, \quad (1)$$

где $\frac{d}{dx}$ – дифференциальный оператор;
 h – постоянная Планка.

Решением второго порядка линейного дифференциального уравнения (1) является выражение

$$\Psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right), \quad (2)$$

где n – квантовое число.

Решение Ψ_n называется волновой функцией. Подставляя Ψ_n в волновое уравнение Шредингера (1), получаем следующее выражение для энергии частицы:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}. \quad (3)$$

При анализе выражения (3) следует, что разрешенные значения энергии зависят от a во 2-й степени, и чем меньше значение a , тем шире запрещенные зоны для энергии частицы. Таким образом, происходит квантование энергии частицы с ограничением движения частицы для структур, размеры которых хотя бы по одному из направлений соизмеримы (или меньше) с радиусом корреляции какого-либо физического или химического свойства (длиной свободного пробега электронов, размером зародыша новой фазы, размером магнитного домена и т. д.), и начинают проявляться размерные эффекты [21].

Интенсивно исследуются в электронике металлоуглеродные наноконкомпозиты на основе органических полупроводников, за разработку и развитие которых А. Хигер, А. Мак-

Диармид и Х. Ширакава получили Нобелевскую премию в 2000 году. Открытие новой аллотропной формы углерода фуллерена повысило интерес к пиролизу полиакрилонитрила (ПАН), в результате которого получается углеродное вещество с перспективными физическими, химическими и механическими свойствами. Углеродные пленки используют для изготовления холодных катодов с интенсивной эмиссией электронов ($\sim 10^6$ см⁻²), низким порогом напряжения ($V < 1,5$ В/мм) и высокой плотностью эмиссионного тока (>100 мА/см²) [10]. Наряду с тенденцией уменьшения геометрических размеров каждого элемента в микроэлектронике проявляется тенденция к увеличению числа элементов в схеме, приводящая к увеличению количества выделенного тепла. Для снятия ограничений миниатюризации необходимо решить проблемы отвода тепла и создания материалов с высокой теплопроводностью. С этой целью изготовлен углерод-углеродный наноконкомпозит *k-Cor*TM с теплопроводностью, равной 1 700 Вт/(м.К), которая в пять раз превышает теплопроводность Al, и имеет низкую плотность – 2,3 г/см³ [10].

Для скользящих электрических контактов в силовых установках электростанций для уменьшения потерь энергии требуется материал, имеющий маленький коэффициент трения и высокую проводимость. Такие технические характеристики имеют наноконкомпозиты на основе меди и графита. Трудность в создании композита состоит в нерастворимости графита в меди, которая решается в случае наноконкомпозитов. Создан композит медь – графит, который обладает коэффициентом трения 0,185 при постоянной нормальной нагрузке 13,5 Н. Скорость износа нового композита при контакте с медью составляет от $3,2 \times 10^{-6}$ до 2×10^{-8} мм³/(Н.м). Композит характеризуется высокой проводимостью ($\sigma = 0,3468 \times 10^6$ См/см), величина которой составляет 60 % от проводимости международного стандарта отожженной меди [10]. Актуальным является повышение безопасности человека при использовании сотового телефона. Углеродные наноконкомпозиты пригодны в качестве эффективного электромагнитного экрана, который понижает электромагнитное излучение сотового телефона. Введение углеродного композита с медью при $C = 7$ об. % в слой

не экранирующего покрытия телефона, имеющего толщину 3 мм, способно экранировать электромагнитное излучение на частотах 1–2 ГГц с эффективностью 65 дБ [10]. В последнее десятилетие активно развивается миниатюризация в робототехнике. На основе пиролизованного полиакрилонитрила может функционировать исполнительное устройство (актуатор), изменяющий форму и размеры при подачи напряжения. В течение обратимых окислительно-восстановительных реакций электрода с электролитом происходят объемные изменения актуатора в результате интеркалирования в пиролизованный полиакрилонитрил или выталкивания из него ионов электролита, из которого изготовлен электрод. Такие актуаторы требуют невысокого напряжения в диапазоне 1–5 В, и они способны работать при комнатных условиях и в водных растворах, что делает их привлекательными для использования в медицине (изготовление управляющих элементов катетера). Изменяя напряжение, можно контролировать скорость реагирования актуатора, который обладает высокой плотностью механической энергии более 20 Дж/см³. Уже изготовлены на основе пиролизованного полиакрилонитрила зажимы и манипуляторы [10].

Наблюдается бурный рост промышленных товаров, основанных на металлоуглеродных нанокompозитах с использованием нанотехнологии. В США создана промышленная ассоциация Nano Business Alliance (NBA), которая объединяет около 150 фирм, для поддержки и развития фирм, использующих нанотехнологии. Крупные компании IBM, Motorola, Hewlett-Packard, NEC и Lucent Technologies развивают нанотехнологии и на их основе разрабатывают нанокompьютерные системы. Компания Merck заключила договор с фирмой NTeга для разработки электрохромных дисплеев на основе электродов, изготовленных из металлоуглеродных нанокompозитов, и для производства металлоуглеродных нанокompозитов, применяемых в дисплеях, сенсорах, батареях и солнечных элементах. Металлоуглеродные нанокompозиты, содержащие модифицированные добавки наночастиц глины, уже коммерчески используют. Компания General Motors создала предприятие в 2001 г. с использованием термопластич-

ных металлоуглеродных нанокompозитов на основе полиолефинов, и компания Honeywell в сентябре 2001 г. начала производить металлоуглеродные нанокompозиты, основанные на нейлоне, под названием Aegis с использованием наночастиц глины от компании Nanosog. Из-за улучшенных барьерных свойств для кислорода эти металлоуглеродные нанокompозиты пригодны для защитных покрытий. Компания Bayer также продает нейлоновый металлоуглеродный нанокompозит, который основан на материалах от компании Nanosog. Ожидается, что пик развития нанотехнологий придется на 2010 год [10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бочвар, Д. А., Гальперин, Е. Г. // ДАН. – 1973. – Т. 209. – С. 610.
2. Виноградов, Б. А. Действие лазерного излучения на полимерные материалы / Б. А. Виноградов, К. Е. Перепелкин, Г. П. Мещерякова. – СПб.: Наука, 2006. – 375 с.
3. Герасименко, Н. Кремний – материал нанoeлектроники / Н. Герасименко, Ю. Пархоменко. – М.: Техносфера, 2006. – 349 с.
4. Губин, С. П. Химия кластеров / С. П. Губин. – М.: Наука, 1987. – 467 с.
5. Дьячков, П. Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения / П. Н. Дьячков. – М.: Бином, 2006. – 273 с.
6. Елецкий, А. В. // УФН. – 2000. – Т. 170, № 2. – С. 113–142.
7. Елецкий, А. В., Смирнов, Б. М. // УФН. – 1995. – Т. 165, № 9. – С. 977–1009.
8. Каргин, В. А. Органические полупроводники / В. А. Каргин. – М.: Наука, 1970. – 696 с.
9. Кожитов, Л. В. Способ получения термостабильного нанокompозита Cu/полиакрилонитрил: пат. на изобретение № 2330864 / Л. В. Кожитов, В. В. Крапухин, В. В. Козлов, Г. П. Карпачева. – Приоритет изобретения: 28.02 2007 г.
10. Кожитов, Л. В. Технология материалов микро- и нанoeлектроники / Л. В. Кожитов, В. Г. Косушкин, В. В. Крапухин, Ю. Н. Пархоменко. – М.: МИСиС, 2007. – 544 с.
11. Козлов, В. В. Высокоселективный низкотемпературный нанокompозитный катализатор Cu/C реакции окисления метанола / В. В. Козлов, Л. В. Кожитов, В. В. Крапухин, Г. П. Карпачева, С. А. Павлов // Известия высших учебных заведений: материалы электронной техники. – 2006. – № 3. – С. 73–76.

12. Козлов, В. В. Изучение пиролизованых пленок полиакрилонитрила методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, электронной Оже-спектроскопии и спектроскопии потерь энергии электронов / В. В. Козлов, Ю. М. Шульга, В. И. Рубцов, О. Н. Ефимов, Г. П. Карпачева, Л. М. Земцов // *Высокомолекулярные соединения*. Сер. А. – 1996. – Т. 38, № 6. – С. 989.

13. Козлов, В. В. Особенности образования системы полисопряженных связей полиакрилонитрила в условиях вакуума при термической обработке / В. В. Козлов, Г. П. Карпачева, В. С. Петров, Е. В. Лазовская // *Высокомолекулярные соединения*. Сер. А. – 2001. – Т. 43, № 1. – С. 23–26.

14. Козлов, В. В. Перспективные свойства нанокompозита Cu/C, полученного с помощью технологии ИК-отжига / В. В. Козлов, Л. В. Кожитов, В. В. Крапухин, Г. П. Карпачева, Е. А. Скрылева // *Известия высших учебных заведений : материалы электронной техники*. – 2006. – № 4. – С. 43–46.

15. Козлов, В. В. Способ получения углеродного нанокристаллического материала, чувствительного к рН среды : пат. на изобретение № 2353572 / В. В. Козлов, Л. В. Кожитов, В. В. Крапухин. – Приоритет изобретения: 28.12.2007 г.

16. Козлов, В. В. Структурные превращения композита на основе полиакрилонитрила и фуллерена C₆₀ под воздействием ИК-излучения / В. В. Козлов, Ю. М. Королев, Г. П. Карпачева // *Высокомолекулярные соединения*. – 1999. – Т. 41, № 5. – С. 836–840.

17. Козлов, В. В. Фемтосекундная спектроскопия углеродных пленок / В. В. Козлов, Т. С. Журавлева, Л. М. Земцов, Г. П. Карпачева, С. А. Коваленко, Ю. Е. Лозовик, Ю. А. Матвеев, П. Ю. Сизов, В. М. Фарзтдинов // *Химическая физика*. – 1998. – Т. 17, № 6. – С. 150–155.

18. Козлов, В. В. Химическое состояние поверхностных атомов металлоуглеродного нанокompозита Cu/C / В. В. Козлов, Л. В. Кожитов, В. В. Крапухин, Г. П. Карпачева, Е. А. Скрылева // *Тр. IV Российско-японского семинара «Перспективы технологии и оборудования для материаловедения, микро- и наноэлектроники»*. – Астрахань : Изд-во МИСиС, 2006. – С. 201.

19. Королев, Ю. М. Рентгенографическая характеристика и фазовый состав фуллерена C₆₀ / Ю. М. Королев, В. В. Козлов, В. М. Поликарпов, Е. М. Антипов // *ДАН*. – 2000. – Т. 374, № 1. – С. 74–78.

20. Королев, Ю. М. Рентгенографическая характеристика и фазовый состав фуллерена C₆₀ / Ю. М. Королев, В. В. Козлов, В. М. Поликарпов, Е. М. Антипов // *Высокомолекулярные соединения*. Сер. А. – 2001. – Т. 43, № 11. – С. 1933–1940.

21. Крапухин, В. В. Многофункциональные материалы на основе металлоуглеродных нанокompозитов / В. В. Крапухин, Л. В. Кожитов, В. В. Козлов, Д. Г. Муратов // *Взаимодействие света с веществом : материалы 2-й Теренинской науч.-практ. конф.*, г. Калуга, 5–6 мая 2006 г. – Калуга : Изд-во КГПУ, 2006. – С. 106–110.

22. *Материалы заседания Координационного совета по развитию нанотехнологий при комитете Совета Федерации по науке, культуре, образованию, здравоохранению и экологии // Наука Москвы и регионов*. – 2006. – № 4. – С. 30–51.

23. Помогайло, А. Д. Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. – М. : Химия, 2000. – 672 с.

24. Пул, Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. – М. : Техносфера, 2007. – 375 с.

25. Сергеев, Г. Б. Нанохимия / Г. Б. Сергеев. – М. : Изд-во МГУ, 2003. – 287 с.

26. Эмануэль, Н. М. Химическая физика старения полимеров / Н. М. Эмануэль, А. Л. Бучаченко. – М. : Наука, 1984.

27. Chernozatonsky, J. A. Barrelenes/tubulens – a new class of cage carbon molecules and its solids / J. A. Chernozatonsky // *Phys. Lett. A*. – 1992. – Vol. 166. – P. 55–60.

28. Dresselhaus, M. S. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes / M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Eklund. – Academic Press Inc., 1996. – 965 p.

29. Iijima, S. Helical microtubules of graphite carbon / S. Iijima // *Nature*. – 1991. – Vol. 354. – P. 56–58.

30. Kozhitov, L. V. The Perspective Technological and Physicochemical Properties Carbon Nanocrystalline Substance and Metal/Carbon Nanocomposites for Fabricating Novel Materials / L. V. Kozhitov, V. V. Krapukhin, G. P. Karpacheva, S. A. Pavlov, V. V. Kozlov, T. Ph. Limonova, and Yu. P. Prazdnikov // *Физика электронных материалов : материалы 2-й Междунар. конф.*, г. Калуга, 24–27 мая 2005 г. – Калуга : Изд-во КГПУ, 2005. – Т. 1. – С. 36–39.

31. Kozhitov, L. V. The Perspective Technological and Physicochemical Properties Carbon Nanocrystalline Substance and Metal/Carbon Nanocomposites for Fabricating Novel Materials / L. V. Kozhitov, V. V. Krapukhin, G. P. Karpacheva, S. A. Pavlov, and V. V. Kozlov // *Тр. III Российско-японского семинара «Оборудование и технология для производства компонентов твердотельной электроники и наноматериалов»*. – М. : Изд-во «Учеба» : МИСиС, 2005. – P. 217–234.

32. Kozlov, V. V. Electrochemical behaviour of the films of thermostructured polyacrylonitrile, containing fullerenes. Abstracts of presentation at the second international workshop «Fullerenes and atomic clusters» / V. V. Kozlov, O. N. Efimov, E. P. Krinichnaya, L. M. Zemtsov, G. P. Karpacheva. – St. Petersburg, Russia, 1995. – P. 162.

33. Kozlov, V. V. Electrochemical Behavior of Polymer Compositions Containing Fullerene or Nanotubes / V. V. Kozlov, L. M. Zemtsov, G. P. Karpacheva, E. P. Krinichnaya, O. N. Efimov, A. P. Moravsky // *Molecular Materials*. – 1998. – Vol. 11. – P. 107–110.
34. Kozlov, V. V. Influence of Fullerene on the Formation of Polyconjugated System in thin Polyacrylonitrile Film under IR-treatment / V. V. Kozlov, L. M. Zemtsov, G. P. Karpacheva, Yu. M. Korolev, Yu. M. Shulga, O. N. Efimov // *Molecular Materials*. – 1998. – Vol. 10. – P. 141–144.
35. Kozlov, V. V. The effective method based IR annealing for manufacturing novel carbon nanocrystalline material and multifunctional metal-polymer nanocomposites / V. V. Kozlov, L. V. Kozhitov // *Перспективные материалы*. – Спец. вып. – 2007 г., сент. – Т. 1. – С. 377–384.
36. Kozlov, V. V. Ultrafast Optical Response of IR Treated Polyacrylonitrile Films / V. V. Kozlov, T. S. Zhuravleva, S. A. Kovalenko, Yu. E. Lozovik, Yu. A. Matveets, V. M. Farztdinov, A. L. Dobryakov, A. V. Nazarenko, L. M. Zemtsov, G. P. Karpacheva // *Polymers for advanced technologies*. – 1998. – Vol. 9, № 10–11. – P. 613.
37. Kratschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., Huffman D. R. // *Nature*. – 1990. – Vol. 347, № 6291. – P. 354–358.
38. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. // *Nature*. – 1985. – Vol. 318, № 6042. – P. 162–163.
39. Meyapan, M. Carbon nanotube growth by PECVD / M. Meyapan, L. Delzeit, A. Cassell, D. Hash // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2003. – Vol. 12. – P. 205.
40. Smith, B. M. Novel carbon form / B. M. Smith, M. Monthieux, D. E. Luzzi // *Nature*. – 1998. – Vol. 396. – P. 323–327.
41. Zemtsov, L. M. Structure and Properties of Infra-Red-Irradiated Polyacrylonitrile and Its Composites / L. M. Zemtsov, G. P. Karpacheva, O. N. Efimov, V. V. Kozlov, K. A. Bagdasarova, D. G. Muratov // *Chemine Technologija*. – 2005. – № 1 (35). – P. 25–28.