

Лекция 12. Углеродная наноэлектроника

Углеродные нанотрубки (УНТ)

До 1985 года об углероде было известно, что он может существовать в природе в двух аллотропных состояниях: 3D форма (структура алмаза) и слоистая 2D форма (структура графита), которые кардинально различаются по своим физико-химическим свойствам. (Рис. 9.1).

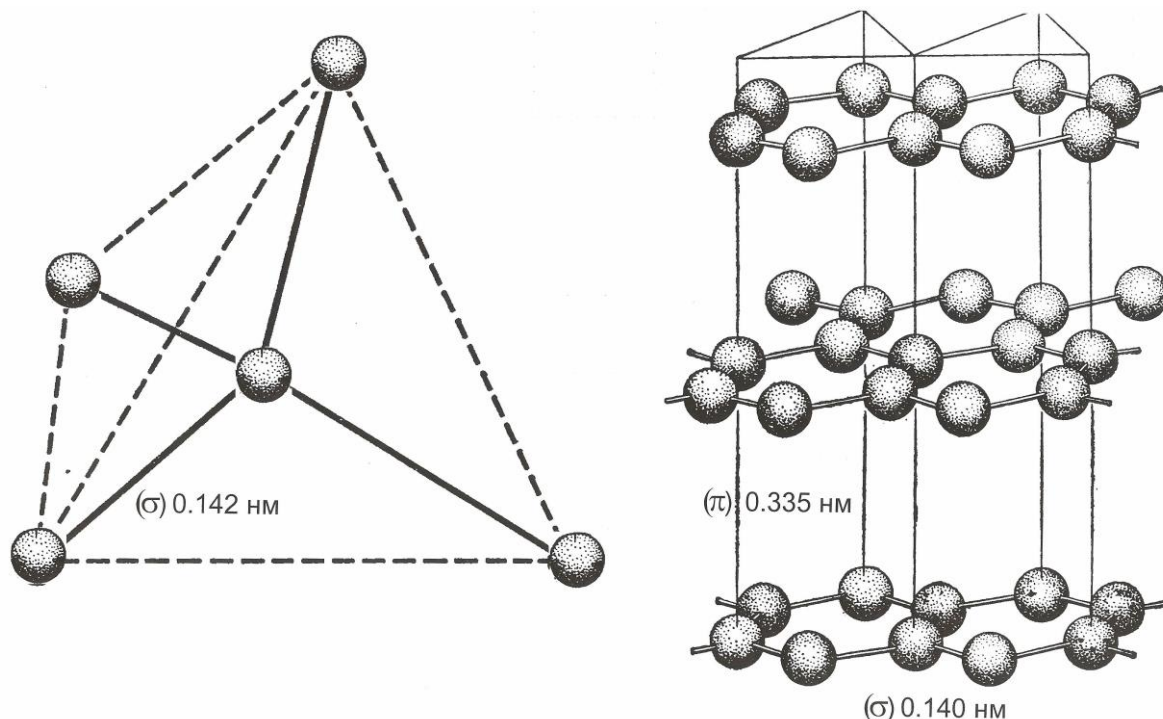


Рис. 9.1. Кристаллическая структура алмаза (а) и графита (б).

Указанное различие было в свое время качественно объяснено на основе концепции гибридизации $2s$ и $2p$ валентных орбиталей атома углерода, которую предложил американский химик [Лайнус Полинг](#). Эта гибридизация является не реальным физическим процессом, а удобной моделью, позволяющей объяснить, почему при наличии у центрального атома разных (s , p , d) валентных орбиталей, образованные им в молекулах связи с такими же атомами оказываются эквивалентными по своим энергетическим и пространственным характеристикам.

Для алмаза характерна sp^3 -гибридизация, которая наблюдается при смешивании одной s - и трех p -орбиталей с образованием четырех

Аллотро́пия (от др.-греч. *αλλος* — «другой», *τροπος* — «поворот, свойство») — существование одного и того же химического элемента в виде нескольких простых веществ, различных по строению и свойствам — так называемых аллотропных модификаций или форм.

равноценных по форме и энергии гибридных орбиталей (σ -связи по терминологии Полинга). Оси sp^3 -гибридных орбиталей направлены к вершинам правильного тетраэдра, что соответствует наименьшей энергии отталкивания электронов, а длина каждой такой σ -связи в алмазе $d_{c-c} = 0.142$ нм.

При sp^2 -гибридизации (графит) смешиваются одна s - и две p -орбитали и образуются три гибридных орбитали (σ -связи) с осями, расположенными в одной плоскости (графене) и направленными к вершинам треугольника под углом 120° . Длина этих связей даже меньше, чем в алмазе ($d_{c-c} = 0.14$ нм), что свидетельствует о большей энергии связи. Негибридная p -атомная орбиталь перпендикулярна этой плоскости, а образованная ей связь с соседней плоскостью (π -связь) обусловлена силами Ван-дер-Ваальса и значительно слабее, чем ковалентные связи. Соответственно, и расстояние $d_{c-c} = 0.335$ нм между слоями графита существенно больше, чем в случае σ -связи. Именно по этой причине графит может быть аппроксимирован как 2D материал.

В 1985 г. [Харольд Крото](#) (Harold Walter Kroto), профессор-исследователь Лондонского Королевского общества, а также [Ричард Смолли](#) (Richard Errett Smalley) и [Роберт Керл](#) (Robert Curl) из Университета Райса (Rice University) в Хьюстоне (штат Техас) открыли фуллерены – 0D форму, состоящую из 60 атомов углерода. Это открытие было удостоено в 1996 г. Нобелевской премии по химии. В 1991 г. Симио Ииджама (Simio Iijama) из японской корпорации NEC обнаружил (во многом, благодаря счастливой случайности) новую, предсказанную ранее теоретиками, 1D форму углерода — продолговатые трубчатые углеродные образования, названные «нанотрубками». Вскоре была разработана технология их получения в макроскопических количествах, которая положила начало систематическим исследованиям разнообразных наноструктур углерода. Основным элементом таких структур является графитовый слой– поверхность, выложенная правильными пяти-, шести- и семиугольниками (пентагонами, гексагонами и гептагонами) с атомами углерода, расположенными в

по имени американского архитектора Бакминстера Фуллера, применявшего для постройки куполов своих зданий пяти- и шестиугольники,

вершинах. В случае фуллеренов такая поверхность имеет замкнутую сферическую или сфероидальную форму. Наиболее распространенная молекула фуллерена C₆₀ состоит из 20 гексагонов и 12 пентагонов. Ее поперечный размер – 0.714 нм. Все атомы в C₆₀ эквивалентны, однако не все связи C-C имеют одинаковую длину. Связь C=C, являющаяся общей стороной для двух шестиугольников, составляет 0.139 нм, а связь C-C, общая для шести- и пятиугольника, длиннее и равна 0.144 нм. Кроме того, связь первого типа двойная, а второго – одинарная, что существенно для химии фуллерена C₆₀. Впоследствии были обнаружены и другие разновидности фуллеренов, представляющих собой также выпуклые замкнутые многогранники, составленные из четного числа трехкоординированных атомов углерода: 28, 32, 50, 74, 76, 78, 80, 82 и 84 атомов углерода на каждую молекулу. Проводятся интенсивные исследования свойств всех подобных систем и поиск все расширяющихся областей их возможного применения.

Что касается углеродных нанотрубок, то они представляют собой одномерные протяженные структуры, состоящие из свернутых в однослойную или многослойную трубку графитовых слоев. Известный наименьший диаметр нанотрубки – 0.714 нм совпадает с диаметром молекулы фуллерена C₆₀. Длина таких образований достигает десятков микрон и на несколько порядков превышает их диаметр. Нанотрубки могут быть открытыми или заканчиваться полусферами, напоминающими половину молекулы фуллерена.

Открытие углеродных нанотрубок относится к наиболее значительным достижениям современной науки. Эта форма углерода по своей структуре занимает промежуточное положение между графитом и фуллереном. Однако многие свойства углеродных нанотрубок не имеют ничего общего ни с графитом, ни с фуллереном. Это позволяет рассматривать и исследовать нанотрубки как самостоятельный материал, обладающий уникальными физико-химическими характеристиками.

Классификация УНТ

Для получения нанотрубки монослой графита (графен) надо мысленно разрезать по направлениям пунктирных линий (Рис. 9.2) и свернуть в цилиндр вдоль направления вектора R , указывающего

координаты шестиугольника, который в результате сворачивания плоскости должен совпадать с шестиугольником, находящимся в начале координат.

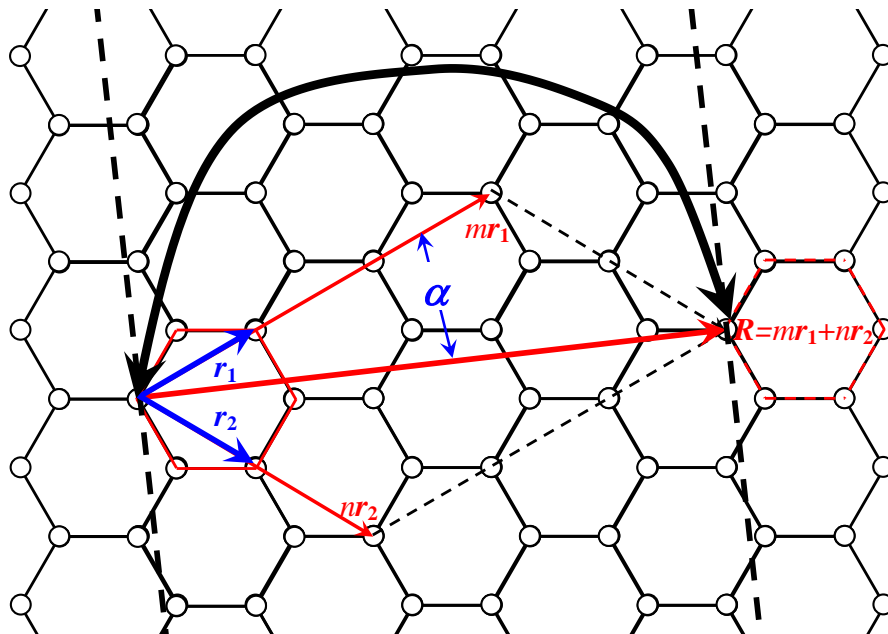


Рис. 9.2. Пояснение к определению хиральности нанотрубки

Основная классификация нанотрубок проводится по способу сворачивания графеновой плоскости, который задается двумя числами n и m , описывающими разложение вектора \mathbf{R} на вектора трансляции графитовой решетки \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 и определяющими угол ориентации графеновой плоскости относительно оси трубки α . Два параметра n и m определяют одну из основных характеристик нанотрубки – ее хиральность, т.е. возможность или невозможность совмещения со своим зеркальным изображением.

Индексы хиральности однослойной (single-walled – SWNT) нанотрубки (m, n) однозначным образом определяют ее диаметр D :

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

где $d_0 = 0,142$ нм — расстояние между соседними атомами углерода в графеновой плоскости. Связь между индексами хиральности и углом α дается очевидным соотношением:

Хиральность (от др.-греч. χείρ рука) — отсутствие симметрии относительно правой и левой стороны, т. е. невозможность совмещения в пространстве со своим зеркальным изображением (как правая и левая рука, которые являются зеркальными отображениями, но не могут быть совмещены в пространстве).

$$\sin \alpha = \frac{m\sqrt{3}}{2\sqrt{m^2 + n^2 + mn}}$$

По значению параметров (n, m) различают (рис 9.3):

- прямые (ахиральные) нанотрубки:

«кресло» или «зубчатые» (armchair) $n=m$, $\alpha=30^\circ$ (переходят в (mn), т. е. в себя при зеркальном отражении);

- зигзагообразные (zigzag) (m0), $\alpha=0^\circ$ или (n,0), $\alpha=60^\circ$ (переходят при зеркальном отражении в (0n) или (0m), т. е. в себя с точностью до отражения).

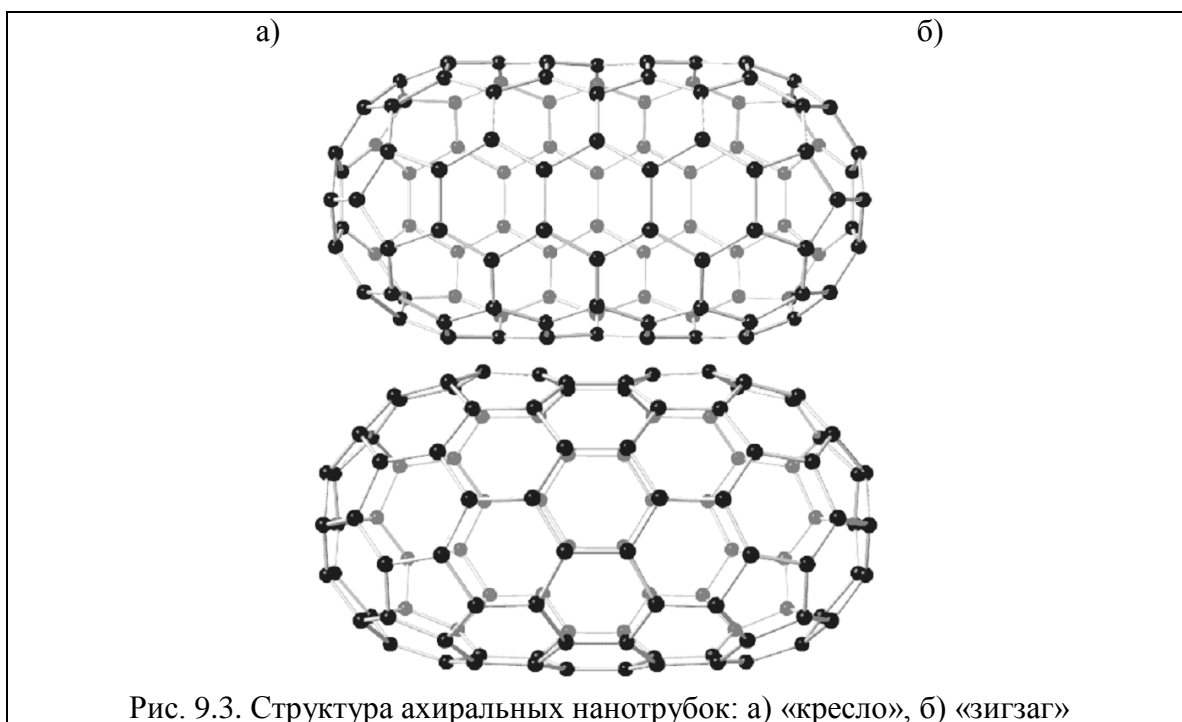
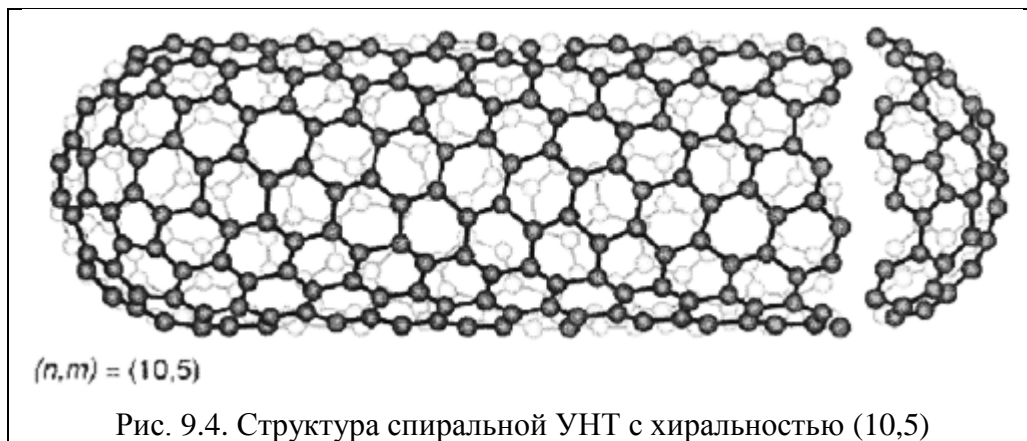


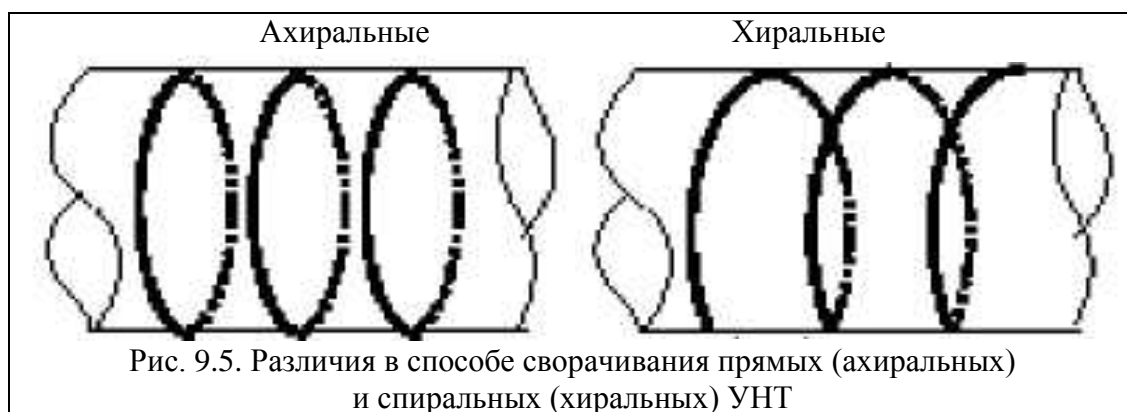
Рис. 9.3. Структура ахиральных нанотрубок: а) «кресло», б) «зигзаг»

Во всех armchair-нанотрубках с хиральностью (m, m) две из C-C-связей, входящих в состав каждого шестичленного кольца, ориентированы параллельно продольной оси трубки. Нанотрубки с подобной структурой должны обладать чисто металлической проводимостью.

- спиральные (хиральные) нанотрубки (рис 9.4).



Различие между прямыми и спиральными нанотрубками иллюстрируется на Рис. 9.5, показывающем траекторию движения однотипных узлов решетки графена при сворачивании его в трубку.



Помимо одностенных УНТ существуют и вложенные друг в друга коаксиальные многостенные (multi-walled – MWNT), нанотрубки, отличающиеся значительно более широким разнообразием форм и конфигураций как в продольном, так и в поперечном направлении. Чаще всего встречаются структуры из совокупности коаксиально вложенных друг в друга цилиндрических трубок (типа «русской матрешки» – russian dolls) или коаксиальных призм, а также структуры, напоминающие скрученный свиток (scroll) (Рис. 9.6). Для всех этих структур характерно значение расстояния между соседними графитовыми слоями, близкое к расстоянию между соседними плоскостями кристаллического графита (0,34 нм).



Физические и электронные свойства УНТ

Рассмотрим физические свойства. Проводимость. Электрическая проводимость углеродных нанотрубок гораздо выше, чем у меди и серебра. Кроме того, на расстоянии нескольких микрометров наблюдается баллистическая проводимость. С другой стороны, углеродные нанотрубки — это замечательный полупроводниковый материал, который по своим характеристикам может сравниться с кремнием. С использованием однослойных углеродных нанотрубок можно получить транзисторы, в которых подвижность носителей заряда значительно превышает подвижность в традиционных кремниевых транзисторах. Кроме того, однослойные нанотрубки позволяют получить транзисторы на гибких и прозрачных подложках. Однослойные углеродные нанотрубки обладают замечательными тепловыми свойствами, лучшими, чем те, что у алмаза: тепловая проводимость в трубках примерно в 2 раза выше. Кроме того, однослойные углеродные нанотрубки — это эффективный полевой эмиттер холодных электронов.

Термическая устойчивость углеродных нанотрубок довольно высока: можно, не боясь разрушить их, нагревать до 1500 градусов Цельсия, в то время как их основной конкурент — органические проводники — начинают разрушаться уже при температуре около 150

градусов Цельсия. Углеродные нанотрубки очень легкий материал. С другой стороны, они обладают высокой удельной прочностью — в 25 раз выше, чем у высокопрочной стали. Это чуть ли не единственный материал, из которого можно было бы создать космический лифт, связав вращающийся на геостационарной орбите спутник с Землей, в виде троса, на котором можно было бы поднимать грузы в космос. Добавки углеродных нанотрубок в полимеры позволяют получить композиты, в которых изменяются механические свойства, получаются очень прочные композиционные материалы, в которых варьируется и электрическая проводимость. Если материал покрыть слоем углеродных нанотрубок, то можно получить слой, который будет защищать и экранировать материал от электромагнитных волн.

Однослойные углеродные нанотрубки являются одновременно и хорошим металлическим проводником, и замечательным полупроводником. Тип проводимости определяется группой симметрии. Если мы знаем индексы хиральности, то можем предсказать металлические свойства углеродной нанотрубки. Если разность этих индексов равна 0 или кратна 3, мы получаем углеродные нанотрубки, которые обладают металлическими свойствами, в то время как все остальные нанотрубки будут полупроводниковыми. Очевидно, что $1/3$ углеродных нанотрубок являются металлическими и $2/3$ — полупроводниковыми. К сожалению, ни один из методов, существующих в настоящее время, не позволяет синтезировать углеродные нанотрубки с определенной хиральностью. Что говорить о хиральности — невозможно получить углеродные нанотрубки даже с определенной металличностью.

Возможные области применения УНТ

Исследования углеродных нанотрубок представляют значительный фундаментальный и прикладной интерес. Фундаментальный интерес к этому объекту обусловлен, в первую очередь, его необычной структурой и широким диапазоном изменения физико-химических свойств в зависимости от хиральности.

К проблеме исследования фундаментальных свойств углеродных нанотрубок вплотную примыкает проблема прикладного использования.

Решение этой проблемы, в свою очередь, зависит от создания способов дешевого получения углеродных нанотрубок в больших количествах. Эта проблема пока исключает возможность крупномасштабного применения этого материала. Тем не менее такие свойства нанотрубок, как сверхминиатюрные размеры, хорошая электропроводность, высокие эмиссионные характеристики, высокая химическая стабильность при существующей пористости и способность присоединять к себе различные химические радикалы, позволяют надеяться на эффективное применение нанотрубок в таких областях, как измерительная техника, электроника и нанoeлектроника, химическая технология и др. В случае успешного решения этих задач мы станем свидетелями еще одного примере эффективного влияния фундаментальных исследований на научно-технический прогресс.

Возможные применения:

Механические применения: сверхпрочные нити, композитные материалы, нановесы.

Применения в микроэлектронике: транзисторы, нанопровода, прозрачные проводящие поверхности, топливные элементы.

Для создания соединений между биологическими нейронами и электронными устройствами в новейших нейрокомпьютерных разработках.

Капиллярные применения: капсулы для активных молекул, хранение металлов и газов, нанопипетки.

Оптические применения: дисплеи, светодиоды.

Медицина (в стадии активной разработки).

Что можно сказать об энергетических применениях: углеродные нанотрубки можно использовать в качестве анода в литиевых батареях, в качестве суперконденсаторов, и, кроме того, они являются эффективными элементами в солнечных батареях — на красителях, а также на гетеропереходах, где кремниевый π -слой был замещен однослойными нанотрубками. Кроме того, из углеродных нанотрубок возможно сделать различные газовые и оптические сенсоры довольно широкого спектрального диапазона. Углеродные нанотрубки можно использовать в качестве прозрачных электродов и транзисторов. Об этом мне хотелось бы рассказать немного поподробнее, но позднее.

Одностенные нанотрубки (индивидуальные, в небольших сборках или в сетях) являются миниатюрными датчиками для обнаружения молекул в газовой среде или в растворах с ультравысокой чувствительностью — при адсорбции на поверхности нанотрубки молекул ее электросопротивление, а также характеристики нанотранзистора могут изменяться. Такие нанодатчики могут использоваться для мониторинга окружающей среды, в военных, медицинских и биотехнологических применениях.

Кабель для космического лифта.

Листы из углеродных нанотрубок можно использовать в качестве плоских прозрачных громкоговорителей, к такому выводу пришли китайские ученые.