

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Углеродные нанотрубки

А.В. Елецкий

*Представлен обзор современного состояния исследований в области углеродных нанотрубок — частиц цилиндрической формы, образованных из одного или нескольких концентрических графитовых слоев. Рассмотрены методы получения нанотрубок, анализируется их структура. Представлена информация об электрических и магнитных свойствах нанотрубок. Отдельное внимание уделяется вопросу о связи электрических свойств нанотрубок с их структурой (в частности, с их хиральностью). Обсуждаются перспективы использования нанотрубок в технологии, нанoeлектронике и других актуальных областях науки и техники.*

PACS numbers: 61.46. + w, 85.42. + m

## Содержание

1. Введение (945).
  2. Методы получения и модификации углеродных нанотрубок (947).  
2.1. Термическое распыление. 2.2. Получение открытых и однослойных нанотрубок путем окисления. 2.3. Термическое распыление в дуге в присутствии катализаторов. 2.4. Лазерное распыление. 2.5. Электролитический синтез. 2.6. Каталитический крекинг ацетилена. 2.7. Другие методы получения нанотрубок.
  3. Структура нанотрубок (954).  
3.1. Хиральность. 3.2. Однослойные нанотрубки. 3.3. Капиллярные эффекты и заполнение нанотрубок. 3.4. Структура многослойных нанотрубок.
  4. Электрические и магнитные свойства углеродных нанотрубок (961).  
4.1. Электронные свойства и хиральность нанотрубок. 4.2. Проводимость нанотрубок. 4.3. Эмиссионные характеристики нанотрубок. 4.4. Магнитные свойства нанотрубок.
  5. Применения нанотрубок (967).  
5.1. Технологические применения нанотрубок. 5.2. Применения нанотрубок в электронике. 5.3. Применения нанотрубок, заполненных различными материалами.
  6. Заключение (971).
- Список литературы (971).

## 1. Введение

Открытие фуллеренов в 1985 г. [1], удостоенное Нобелевской премии по химии за 1996 г., и разработка технологии их получения в макроскопических количествах [2]

положили начало систематическим исследованиям поверхностных структур углерода. Основным элементом таких структур является графитовый слой — поверхность, выложенная правильными шестиугольниками с атомами углерода, расположенными в вершинах. В случае фуллеренов [1–3] такая поверхность имеет замкнутую сферическую или сфероидальную форму. Поверхностная структура фуллеренов включает в себя не только правильные шестиугольники, число которых зависит от размера молекулы фуллерена, но также 12 регулярным образом расположенных правильных пятиугольников. Разнообразие необычных физико-химических свойств фуллеренов и многообещающие перспективы их возможных приложений привлекают постоянно растущий интерес исследователей из различных областей науки и технологий.

Наряду со сфероидальными структурами, графитовый слой может образовывать также и протяженные структуры в виде полого цилиндра [4]. Подобные структуры, называемые нанотрубками, также отличаются широким разнообразием физико-химических свойств и привлекают значительный интерес исследователей и технологов. В данной статье представлена информация о методах получения, структуре и основных физико-химических характеристиках углеродных нанотрубок. Анализируются возможные механизмы образования нанотрубок; рассматриваются вопросы прикладного использования этого нового материала.

История открытия углеродных нанотрубок тесно связана с историей открытия и детального исследования фуллеренов. Последнее стало возможным после создания Кретчмером, Хафманом и др. [2] технологии получения фуллеренов в макроскопических количествах, основанной на термическом распылении графита в электрической дуге с графитовыми электродами в атмосфере гелия. Образующаяся в результате распыления графита сажа, которая осаждается на стенках газоразрядной камеры, содержит до 20 % фуллеренов, основными компонентами которых являются обычно молекулы

А.В. Елецкий. Российский научный центр "Курчатовский институт",  
123182 Москва, пл. Курчатова 1, Россия  
Тел. (095) 196-72-80  
E-mail: eletskii@mail.imp.kiae.ru

Статья поступила 30 июня 1997 г.

C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>. В отличие от других элементов сажи, фуллерены растворяются в органических растворителях (бензоле, толуоле и др.) и могут быть экстрагированы, очищены и отделены друг от друга методами жидкостной хроматографии.

Вскоре после создания технологии получения фуллеренов было обнаружено [4], что в результате термического распыления графитового анода в электрической дуге наряду с молекулами, принадлежащими к семейству фуллеренов, образуются также протяженные структуры, представляющие собой свернутые в однослойную или многослойную трубку графитовые слои. Длина таких образований, получивших название "нанотрубки", достигает десятков микрон и на несколько порядков превышает их диаметр, составляющий обычно от одного до нескольких нанометров. При этом в отличие от фуллеренов, которые осаждаются вместе с сажей на стенках газоразрядной камеры, нанотрубки находятся преимущественно на поверхности катода, обращенной к межэлектродному промежутку. Как показали наблюдения, выполненные с помощью электронных микроскопов, большинство нанотрубок состоит из нескольких графитовых слоев, либо вложенных один в другой, либо навитых на общую ось. Расстояние между слоями практически всегда составляет 0,34 нм, что соответствует расстоянию между слоями в кристаллическом графите. Нанотрубки обычно заканчиваются полусферической головкой, структура которой включает в себя наряду с шестиугольниками также правильные пятиугольники и напоминает половину молекулы фуллерена. Интересно отметить, что впервые возможность существования углеродных нанотрубок была предсказана авторами теоретической работы [5], в которой были, в частности, рассчитаны их возможные электронные свойства. Существенно, что в указанной работе обращается внимание на возможное наличие у нанотрубок металлической проводимости и отсутствие запрещенной зоны. Однако авторам данной работы вначале было отказано в ее публикации, и она была принята к печати только после публикации результатов эксперимента [4], в котором впервые были получены и наблюдались нанотрубки.

В первых экспериментах содержание нанотрубок в осадке, покрывающем поверхность катода, не превышало несколько процентов, однако в результате оптимизации технологии выход нанотрубок поднялся до десятков процентов [6, 7]. Подавляющее большинство нанотрубок, которые наблюдались в первых экспериментах, представляли собой многослойные структуры, отличающиеся друг от друга числом слоев, формой наконечника и другими характеристиками. Указанная особенность препятствовала детальному исследованию свойств нанотрубок, поскольку эти свойства относятся не столько к материалу нанотрубок в целом, сколько к конкретному образцу. Различие в химической активности цилиндрической стенки нанотрубки и ее сферической головки позволило создать методы управления параметрами нанотрубки, основанные на ее частичном окислении [8, 9]. Использование указанных методов дает возможность синтезировать нанотрубки с открытыми концами, а также одностенные нанотрубки. Это положило начало развитию исследований нанотрубок с заданными характеристиками. Дальнейшее развитие технологии получения нанотрубок с заданными параметрами связано с использованием катализаторов [10], в качестве которых

обычно применяются переходные металлы. Это позволило получать образцы, состоящие главным образом из однослойных нанотрубок, и привело в конечном счете к созданию материала, в котором преобладают однослойные нанотрубки одинакового радиуса [11]. Следует отметить, что для получения углеродных нанотрубок в макроскопическом количестве наряду с электрической дугой с графитовыми электродами эффективно используется также электролитический метод [12–14].

Углеродные нанотрубки сочетают в себе свойства молекул и твердого тела и могут рассматриваться как промежуточное состояние вещества. Эта особенность привлекает к себе постоянное внимание исследователей, изучающих фундаментальные особенности поведения столь экзотического объекта в различных условиях. Указанные особенности, представляющие значительный научный интерес, могут быть положены в основу эффективного прикладного использования нанотрубок в различных областях науки и технологии.

Уже результаты первых исследований углеродных нанотрубок указывают на их необычные свойства, которые трудно ожидать от объектов нанометровых размеров. Так, нанотрубки с открытым концом проявляют капиллярный эффект [15] и способны втягивать в себя расплавленные металлы и другие жидкие вещества. Реализация этого свойства нанотрубок открывает перспективу создания проводящих нитей диаметром порядка нанометра, которые могут стать основой электронных устройств нанометровых размеров. Недавно [16] продемонстрирована возможность внедрения внутрь нанотрубки сверхпроводящего материала (TaC), который, как следует из результатов экспериментов, не потерял сверхпроводящих свойств при  $T < 10$  К. Согласно многочисленным теоретическим расчетам [17–24] электрические свойства индивидуальной нанотрубки в значительной степени определяются ее хиральностью, т.е. углом ориентации графитовой плоскости относительно оси трубки. В зависимости от хиральности одностенная нанотрубка может быть либо, как графит, полуметаллом, не имеющим запрещенной зоны, либо полупроводником, ширина запрещенной зоны которого находится в диапазоне 0,01–0,7 эВ. Соединение двух нанотрубок, имеющих различную хиральность, а следовательно, и различные электронные характеристики, представляет собой р–n-переход размером в несколько нанометров и также может быть использовано в качестве основы электронных устройств следующего поколения [25, 26]. Как показывают результаты прямых экспериментов [27–29], нанотрубки обладают высокими эмиссионными характеристиками; плотность тока автоэлектронной эмиссии при напряжении около 500 В достигает при комнатной температуре значения порядка 0,1 А см<sup>-2</sup>. Это открывает еще одну интересную возможность прикладного использования нанотрубок в электронике.

Высокая механическая прочность углеродных нанотрубок в сочетании с их электропроводностью дают возможность использовать их в качестве зонда в сканирующем микроскопе, предназначенном для исследования мельчайших поверхностных неоднородностей [30]. Это на несколько порядков повышает разрешающую способность приборов подобного рода и ставит их в один ряд с таким уникальным устройством, как полевой ионный микроскоп. Значительные перспективы имеет

применение нанотрубок в химической технологии. Одно из возможных направлений подобного рода, основанное на высокой удельной поверхности и химической инертности углеродных нанотрубок, связано с использованием нанотрубок в гетерогенном катализе в качестве подложки. Результаты предварительных экспериментов [31] указывают на аномально высокую каталитическую активность нанотрубок при жидкофазной гидрогенизации *p*-нитротолуола и газофазной гидрогенизации СО в присутствии наночастиц никеля и празеодима, внедренных в материал нанотрубок.

Таким образом, углеродные нанотрубки представляют собой новый физический объект, уникальные свойства которого позволяют рассчитывать на его эффективное использование в различных областях науки и технологии. Данный обзор посвящен детальному рассмотрению указанных свойств и анализу перспектив возможных применений углеродных нанотрубок. Описаны наиболее важные эксперименты, выполненные с углеродными нанотрубками, в которых определены их основные характеристики.

## 2. Методы получения и модификации углеродных нанотрубок

### 2.1. Термическое распыление

Наиболее широко распространенный метод получения углеродных нанотрубок использует термическое распыление графитового электрода в плазме дугового разряда, горящей в атмосфере He [4]. Этот метод, лежащий также в основе наиболее эффективной технологии производства фуллеренов [2, 3], позволяет получать нанотрубки в количестве, достаточном для детального исследования их физико-химических свойств. В дуговом разряде постоянного тока с графитовыми электродами при напряжении 15–25 В, токе в несколько десятков ампер, межэлектродном расстоянии в несколько миллиметров и давлении He в несколько сот Торр происходит интенсивное термическое распыление материала анода. Продукты распыления, содержащие, наряду с частицами графита, также некоторое количество фуллеренов, осаждаются на охлаждаемых стенках разрядной камеры, а также на поверхности катода, более холодного по сравнению с анодом. Рассматривая этот катодный осадок с помощью электронного микроскопа, Иджима [4] обнаружил, что в нем содержатся протяженные цилиндрические трубки длиной свыше микрона и диаметром в несколько нанометров, поверхность которых образована графитовыми слоями. Трубки имеют куполообразные наконечники, содержащие, подобно молекулам фуллеренов, шестиугольники и пятиугольники. Трубки характеризуются различной хиральностью, т.е. углом ориентации графитовой плоскости относительно оси трубки.

В условиях эксперимента [4] относительное содержание нанотрубок в катодном осадке не превышает несколько процентов, и, поскольку трубки, так же как и другие углеродные частицы, присутствующие в катодном осадке, нерастворимы в органических растворителях, задача их выделения из осадка в чистом виде сопряжена с серьезными техническими трудностями. Последующие исследования по оптимизации производства нанотрубок и повышению их относительного

выхода показали, что условия горения дуги с графитовыми электродами, оптимальные для производства нанотрубок, несколько отличаются от условий, благоприятных с точки зрения получения фуллеренов [32, 33]. В первую очередь это отличие касается давления буферного газа (He), которое в оптимальных с точки зрения производства нанотрубок условиях составляет не 100–150, как в случае фуллеренов, а около 500 Торр. Кроме того, к повышению выхода нанотрубок приводит использование катода большого диаметра (свыше 10 мм).

В результате оптимизации в установках, спроектированных специально для этой цели, стало возможным производство нанотрубок в граммовых количествах, а содержание нанотрубок в катодном депозите превысило 60 %. Схема одной из таких установок, подробно описанная в работе [34], показана на рис. 1. В этой установке особое внимание уделено организации эффективного отвода тепла от электродов, для чего они помещаются в медные вставки, охлаждаемые с помощью многоканальной системы прокачки воды. Кроме того, специальное автоматизированное устройство обеспечивает поддержание межэлектродного расстояния на фиксированном уровне 1–2 мм, что способствует увеличению стабильности параметров дугового разряда, которая, как оказалось, является необходимым условием получения высокого выхода нанотрубок [35, 36]. Максимальный выход нанотрубок наблюдается при минимально возможном токе дуги, необходимом для ее стабильного горения. Случайное повышение тока лишь на несколько минут

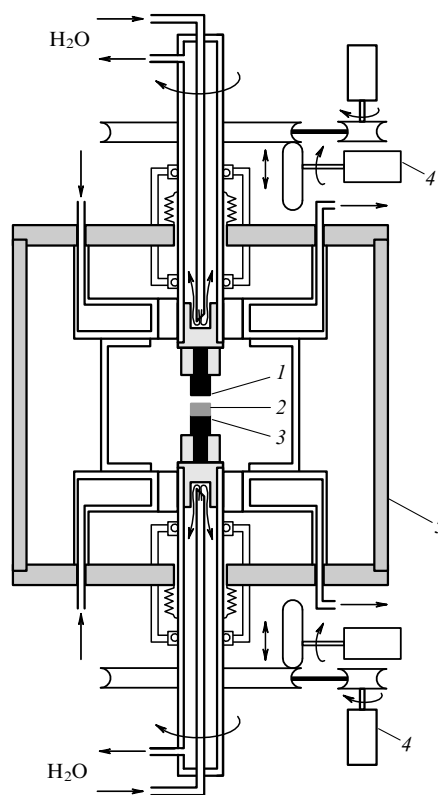


Рис. 1. Схема электродуговой установки для получения нанотрубок в граммовых количествах [34]: 1 — графитовый анод; 2 — осадок, содержащий нанотрубки; 3 — графитовый катод; 4 — устройства для автоматического поддержания межэлектродного расстояния на заданном уровне; 5 — стенка камеры. Стрелками показаны направления прокачки воды, используемой для охлаждения.

превращает хорошую сажу с высоким содержанием нанотрубок в бесполезный твердый кусок запекшегося графита. При использовании в работе [34] цилиндрических электродов диаметром 12,5 мм напряжение дуги составляло 17–20 В, а ток изменялся в диапазоне 110–130 А; в случае использования электродов диаметром 19 мм значения указанных параметров составляли 17–20 В и 250–300 А соответственно. При этом на поверхности катода удавалось собрать до 90 % всей массы углерода, выделяющейся с поверхности анода в результате его термического распыления. Как показывают наблюдения, выполненные с помощью сканирующего электронного микроскопа, образующиеся многослойные нанотрубки длиной до 40 мкм отрастают от катода перпендикулярно его плоской поверхности и собраны в цилиндрические пучки диаметром около 50 мкм. Эти пучки регулярным образом покрывают поверхность катода, образуя сотовую структуру, в которой пространство между пучками заполнено смесью неупорядоченных наночастиц, также содержащей нанотрубки. Нанотрубки в пучке проявляют тенденцию к спеканию. Иерархическая структура сажи, содержащей нанотрубки, отмечается также в работе [36]. Согласно наблюдениям нанотрубки собраны в небольшие пучки, которые вместе с наночастицами образуют нити диаметром до 50 мкм, в свою очередь образующие нити большего диаметра, доступные наблюдению невооруженным глазом. В оптимальных условиях выход нанотрубок из прикатодной сажи достигает 60 %.

Исследования, выполненные с помощью электронного микроскопа высокого разрешения, показали, что осадок, образующийся на катоде в результате горения дуги с графитовыми электродами, имеет сложную пространственную структуру. Так, в работе [37], в которой диаметры графитового катода и анода составляли 2,5 и 1,25 см соответственно при давлении He 100 Торр, разрядном токе 180–200 А и напряжении 20–30 В на поверхности катода осаждалась сажа в форме цилиндра, состоящего из серого стержня, покрытого черным кольцом, окруженным серой оболочкой. Черное кольцо содержало множество нанотрубок различного диаметра и длиной в десятки микрометров. Переходная область между черным кольцом и внешней оболочкой содержала частицы углерода, заключенные в графитовую оболочку.

Наряду с трубками, в катодном осадке обычно наблюдаются также многообразные наночастицы, имеющие форму многогранников и других фигур. Наличие подобных примесей сильно затрудняет исследование нанотрубок с помощью современной физической аппаратуры, поэтому существуют специальные методы выделения нанотрубок из катодного осадка. Наиболее широко распространенный из таких методов основан на использовании ультразвукового диспергирования осадка, помещаемого для этой цели в суспензию. Так, в работе [38] образцы катодного осадка, полученные при напряжении дуги 18 В и давлении He 500 Торр, диспергировались с помощью ультразвука в метаноле, что приводило к отделению нанотрубок друг от друга и от наночастиц. Полученная в результате суспензия, к которой добавлялось некоторое количество воды, обрабатывалась в центрифуге. Затем плавающие в суспензии нанотрубки промывались в азотной кислоте, просушивались и окислялись в потоке  $O_2/H_2$  (1:4) при 750 °С в течение 5 мин, что способствовало дополнительной

очистке материала от наночастиц. В результате получали материал, состоящий из многослойных нанотрубок длиной около 10 мкм и диаметром 20 нм.

Физические причины, которыми можно объяснить различие в оптимальных условиях для образования фуллеренов и нанотрубок в электрической дуге с графитовыми электродами, до сих пор остаются неясными. Это связано с недостаточным числом экспериментов по детальному исследованию зависимостей количества и качества нанотрубок от параметров разряда и других внешних условий. Среди немногочисленных работ подобного рода заслуживает упоминания недавняя публикация [39], где представлены результаты детального исследования зависимостей процентного содержания нанотрубок в катодном осадке и термической стабильности этого осадка от давления He в разряде. Сажу, содержащую нанотрубки, получали в дуговом разряде между графитовыми электродами диаметром 6 мм, который горел при напряжении 26 В, токе 60 А и давлении He, меняющемся в диапазоне от 80 до 700 Торр. Полученные образцы сажи исследовались с помощью электронного микроскопа высокого разрешения (ТЕМ), а также дифференциального термоанализатора (ДТА) и термогравиметрического анализатора (ТГА). Как следует из результатов ДТА-анализа, термический распад сажи в воздухе начинается при 670 °С и имеет максимальную интенсивность при 830 °С. Это на 300–400° выше, чем экстракт  $C_{60}/C_{70}$ , и близко к значению 900 °С, соответствующему минимальной температуре интенсивного распада для графита. Термическая стойкость осадка растет с повышением давления He, при котором этот осадок был получен. В таблице 1 приведены зависимость начальной температуры  $T_0$ , при которой отмечается потеря массы осадка, от давления He, а также содержание нанотрубок и скорость роста катодного осадка. Выход нанотрубок определялся визуальным анализом ТЕМ-фотографий. Как видно, скорость роста катодного депозита максимальна при малых давлениях He, когда выход нанотрубок минимален. Тем самым можно заключить, что снижение давления He коренным образом изменяет состав депозита в сторону образования фуллеренов.

**Таблица 1.** Температура  $T_0$ , при которой отмечается потеря массы катодного депозита, процентное содержание нанотрубок в депозите и массовая скорость его роста, измеренные в работе [39] при различных значениях давления He

Давление He, Торр	80	150	230	300	450	600	700
$T_0$ , °С		706	714	723	753	774	800
Выход нанотрубок, %	8		15		20	30	40
Скорость роста депозита, мг мин <sup>-1</sup>	126	70	50	30	31	30	28

## 2.2. Получение открытых и однослойных нанотрубок путем окисления

При использовании для получения нанотрубок электрической дуги с графитовыми электродами образуются преимущественно многостенные нанотрубки, диаметр которых изменяется в диапазоне от одного до нескольких десятков нанометров. Кроме того, такие нанотрубки отличаются различной хиральностью, что определяет различие их электронной структуры и электрических

характеристик. Распределения нанотрубок по размерам и углу хиральности критическим образом зависят от условий горения дуги и не воспроизводятся от одного эксперимента к другому. Это обстоятельство, а также разнообразие размеров и форм нанотрубок, входящих в состав катодного осадка, не позволяют рассматривать данный материал как вещество с определенными свойствами. Частичное преодоление указанной проблемы стало возможным благодаря использованию процедуры обработки данного материала сильными окислителями. Подобный подход, впервые продемонстрированный в работе [15], в дальнейшем получил развитие и нашел широкое распространение [9, 40, 41].

Методы очистки и обработки нанотрубок с помощью окислителей основаны на том обстоятельстве, что реакционная способность протяженного графитового слоя, содержащего шестичленные графитовые кольца и составляющего поверхность нанотрубок, значительно меньше соответствующей характеристики для сфероидальной поверхности, содержащей также некоторое количество пятичленных колец. Это подтверждают, в частности, результаты прямого эксперимента [42], представленные на рис. 2. В этом эксперименте взвешенное количество нанотрубок, произведенных методом, описанным в работе [6], нагревалось в открытом кварцевом сосуде в присутствии воздуха. Существенная потеря массы образцов наблюдалась при  $T > 700^\circ\text{C}$ . При  $850^\circ\text{C}$  образец полностью исчезал в течение 15 мин. Как видно из представленного на рис. 2 сравнения скоростей окисления фуллерена  $\text{C}_{60}$  и нанотрубок, фуллерен окисляется при температуре примерно на  $200^\circ\text{C}$  ниже, чем нанотрубки. Активационный барьер для реакции окисления углеродных нанотрубок в воздухе оценивается значением  $\sim 225 \text{ кДж моль}^{-1}$ . Наблюдения, выполненные с помощью электронного микроскопа, показали, что окисление происходит преимущественно на конце нанотрубки и способствует в первую очередь разрушению ее сфероидальной вершины. При  $800^\circ\text{C}$  в течение 10 мин примерно 20 % нанотрубок оказываются открытыми. Наряду с окислением вершин происходит также удаление внешних слоев нанотрубок, которое начинается с привершинной области и имеет место даже в случаях не полностью удаленных вершин.

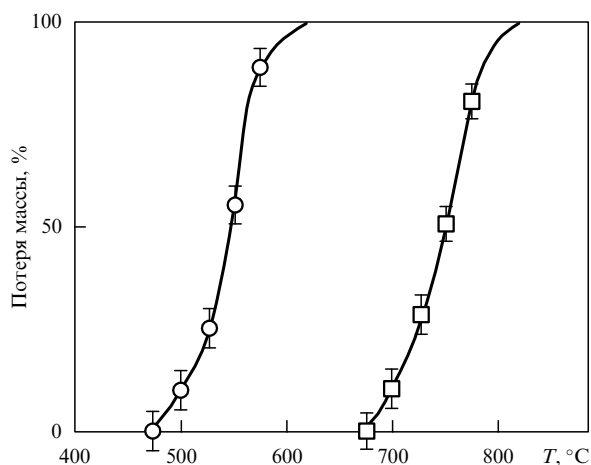


Рис. 2. Температурная зависимость доли массы, теряемой образцом фуллерена  $\text{C}_{60}$  (кружки), и катодного осадка, содержащего нанотрубки (квадратики), в течение 5 мин выдержки на воздухе [42].

Углеродные наночастицы, имеющие обычно форму неправильных многогранников, также характеризуются значительно более высокой реакционной способностью, чем нанотрубки. Это позволяет использовать процесс окисления углерода при высокой температуре для превращения катодного осадка, содержащего наряду с многослойными нанотрубками также многообразные наночастицы, в материал, состоящий преимущественно из однослойных нанотрубок. Такая возможность впервые продемонстрирована в работе [9], где очистка нанотрубок от наночастиц путем окисления производится при  $T = 1000 \text{ K}$ . При этом на основании прямых наблюдений показано, что для удаления всех наночастиц из образца необходимо окислить более 99 % всего материала.

Кроме кислорода воздуха для очистки и раскрытия нанотрубок, а также удаления их внешних слоев можно использовать и другие газообразные окислители. Так, в работе [40] для этой цели эффективно применялся углекислый газ ( $\text{CO}_2$ ). Катодный осадок, полученный в электрической дуге с графитовыми электродами диаметром 8 мм и длиной 15 см при напряжении 30 В и токе 180–200 А, выдерживался при  $T = 850^\circ\text{C}$  в потоке  $\text{CO}_2$  в течение 5 ч. При этом материал потерял 10 % массы. В результате, как следует из наблюдений, выполненных с помощью электронного микроскопа, 5–10 % нанотрубок оказались открытыми. Кроме того, вблизи вершин нанотрубок наблюдалось частичное уменьшение числа слоев. Более низкая скорость окисления материала нанотрубок в присутствии  $\text{CO}_2$  по сравнению с кислородом воздуха позволяет эффективнее контролировать процесс очистки и модификации нанотрубок.

Для очистки нанотрубок, удаления их вершин и уменьшения числа слоев в них можно использовать также и жидкие окислители, которые в некоторых отношениях оказываются более удобными, чем газообразные. Так, в работе [41] описан простой и эффективный метод селективного открытия нанотрубок с помощью концентрированной азотной кислоты в качестве окислителя. Катодный осадок, полученный стандартным электродуговым способом, наряду с наночастицами, содержал около 25 % многослойных нанотрубок.

### 2.3. Термическое распыление в дуге в присутствии катализаторов

Углеродные нанотрубки, получаемые в дуговом разряде, обычно имеют относительно небольшую длину (менее 1 мкм). Это обстоятельство, а также относительно высокая стоимость данного материала, обусловленная низкой производительностью его синтеза, затрудняют практическое использование нанотрубок. Указанные недостатки нанотрубок удается в значительной степени преодолеть в рамках дальнейшего развития технологии получения нанотрубок с заданными характеристиками в дуговом разряде, которое связано с применением катализаторов [10]. Этот подход хорошо себя зарекомендовал в технологии получения полых углеродных волокон, обладающих аномально высокими механическими характеристиками и широко используемых в прикладных целях [43–46]. Характерный пример подобного подхода представляет работа [47], в которой катализатором служили атомы и оксиды редкоземельных металлов, в частности гадолиния. В этом случае отверстие диаметром 3,2 мм, высверленное в аноде диаметром 8 мм,

заполнялось либо измельченным в порошок  $Gd_2O_3$ , либо чистым Gd, так что содержание гадолиния в материале составляло 3–6 атомных %. Диаметр графитового катода 12,7 мм. Дуга горела при межэлектродном расстоянии 3–6 мм, токе 85 А и давлении He 500 Торр в случае использования  $Gd_2O_3$  и 100 Торр — в случае чистого Gd. Полученная в результате распыления анода сажа диспергировалась ультразвуком в этаноле и затем наносилась на медную сетку, покрытую пористым углеродом, приспособленную для наблюдений с помощью электронного микроскопа. Эти наблюдения указывают на образование однослойных нанотрубок длиной меньше 75 нм, которые пучками отрастают от частиц  $Gd_xC_y$ , имеющих аморфную структуру. Некоторые пучки содержат также многослойные нанотрубки. Наблюдались также инкапсулированные в графитовую оболочку нанокристаллы  $GdC_2$ . Аналогичные результаты были получены также с Nd в качестве катализатора, в то время как использование La, Ce, Pr, Sm, Sc, Er не привело к получению одностенных нанотрубок.

Значительно эффективнее оказалось применение в качестве катализаторов, способствующих образованию длинных однослойных нанотрубок, металлов платиновой группы. Так, в работе [48], где разряд постоянного тока осуществлялся в атмосфере He, давление которого варьировалось между 100 и 600 Торр, анодом служил графитовый стержень длиной 50 и диаметром 6 мм, с внешнего торца которого высверлено продольное отверстие длиной 30 и диаметром 3,2 мм, заполняемое смесью металлического порошка (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) и графитовой пудры в массовом отношении 5:1. Катод в виде стержня диаметром 13 мм был изготовлен из чистого графита. Разрядный ток составлял 70 А, напряжение — около 25 В, межэлектродное расстояние по мере прогорания анода поддерживалось вручную на уровне 1–2 мм. Продукты термического распыления материала анода осаждались на стенках камеры, а также на плоской и цилиндрической поверхностях катода. Материалы, собранные из указанных областей разрядной камеры, в существенной степени различались по составу. Материал, извлеченный с торцевой поверхности катода, содержал заполненные металлом многослойные нанокapsулы в форме многогранников размерами от 20 до 200 нм. На фотографиях, полученных с помощью трансмиссионного электронного микроскопа, видно, что эти капсулы составлены из графитовых слоев числом до 30, разделенных расстоянием 0,34 нм. Металлический кластер, имеющий кристаллическую структуру, обычно не полностью заполняет капсулу, так что внутри остается некоторая полость. Материал, собранный с внутренней поверхности разрядной камеры, содержал сферические частицы металла диаметром 10–30 нм в случаях Ru, Rh, Pd и Pt и диаметром 5–10 нм — в случаях Os и Ir, внедренные в структуру аморфного углерода. Материал, собранный с боковой, цилиндрической поверхности катода, содержал металлические частицы размером от 3 до 10 нм, внедренные в углеродные глобулы сложной неупорядоченной структуры, имеющие один или несколько графитовых слоев. Образование однослойных нанотрубок длиной от 10 до 200 нм и диаметром от 1,3 до 1,7 нм наблюдалось при каталитическом действии Rh, Pd и Pt. Из некоторых металлических частиц (в частности, в случае Rh) прорастало несколько десятков однослойных нанотрубок, что приводило к образованию структуры,

напоминающей морского ежа. Было установлено, что местонахождение однослойной нанотрубки определяется типом металла, служившего катализатором. Так, в случае Rh наиболее богатым однослойными нанотрубками оказался материал, собранный с цилиндрической поверхности катода, хотя и материал, собранный с торцевой поверхности, также содержал небольшое количество таких трубок. Внутренняя поверхность камеры одностенных нанотрубок практически не содержала. Количество однослойных нанотрубок, образующихся в присутствии Pt и Pd, оказалось значительно меньше, чем в случае Rh. При этом в случае Pt трубки наблюдались как на торцевой, так и на боковой поверхностях цилиндрического катода, в то время как в случае Pd они были обнаружены только на цилиндрической поверхности катода и на стенках камеры.

Список металлов и других элементов, эффективно применяемых в качестве катализаторов при электродуговом синтезе углеродных нанотрубок, достаточно велик. Помимо уже перечисленных выше элементов, он включает в себя Mn [49], Co [50–52], Fe [52–54], Ni [51, 52], Sc [55, 56], La [56–60], V [61, 62], Ce [63], Gd [64], Zr [57], Y [65, 66], Ti [60, 61]. Наличие катализаторов приводит к значительному расширению разнообразия типов частиц, наблюдаемых в катодном осадке. Наряду с нанотрубками, здесь находятся также частицы металла и его углеродных соединений (карбидов), заключенные в однослойную либо многослойную графитовую оболочку.

Параметры нанотрубок, относительное содержание частиц, форма и размеры оболочек, а также химический состав и кристаллическая структура заключенного в них материала определяются типом металла, используемого в качестве катализатора, а также параметрами дугового разряда. Так, металлы группы железа в качестве катализаторов способствуют получению однослойных нанотрубок [52]. При этом отмечается, что в то время как обычно многослойные нанотрубки отрастают от поверхности катода, однослойные нанотрубки образуются в газовой фазе. Для получения однослойных нанотрубок с применением железа в качестве катализатора в работе [52] используются условия, близкие к оптимальным условиям получения фуллеренов. Electroды располагаются вертикально в центре камеры, причем анодом служит верхний электрод диаметром 10 мм. Катод диаметром 20 мм имеет небольшое углубление, в которое закладывается кусочек железа. Камера заполняется смесью метана (10 Торр) и Ar (40 Торр). Дуга горит при напряжении 20 В и токе 200 А. Испарение железа во время горения дуги приводит к образованию частичек карбида железа, которые конденсируются над катодом. Нанотрубки образуются только при наличии одновременно железа, Ar и метана. В отличие от известной технологии каталитического получения углеродных волокон с использованием железа в качестве катализатора [67], когда частицы железа обнаруживаются на конце растущего волокна и, безусловно, способствуют его росту, в данном случае такие частицы на конце нанотрубок отсутствуют. Возможно, частицы атомарных размеров способствуют образованию однослойных нанотрубок, действуя как гетерогенные катализаторы в паровой фазе. Образцы для наблюдений приготавливались из суспензии в ацетоне. Как правило, наблюдаемые в осадке однослойные нанотрубки объединены в пучки, однако имеются и отдельные нанотрубки. Диаметр

нанотрубок варьируется от 0,75 до 13 нм; максимальная длина составляет 700 нм. На рисунке 3 представлена гистограмма диаметров нанотрубок, полученная в результате обработки наблюдений 60 нанотрубок. Как видно, функция распределения числа однослойных нанотрубок по диаметрам простирается от 0,7 до 1,6 нм и имеет максимумы при 0,84 и 1,05 нм. Аналогичные результаты получены при использовании в качестве катализатора Co [51], также способствующего преимущественному образованию однослойных нанотрубок.

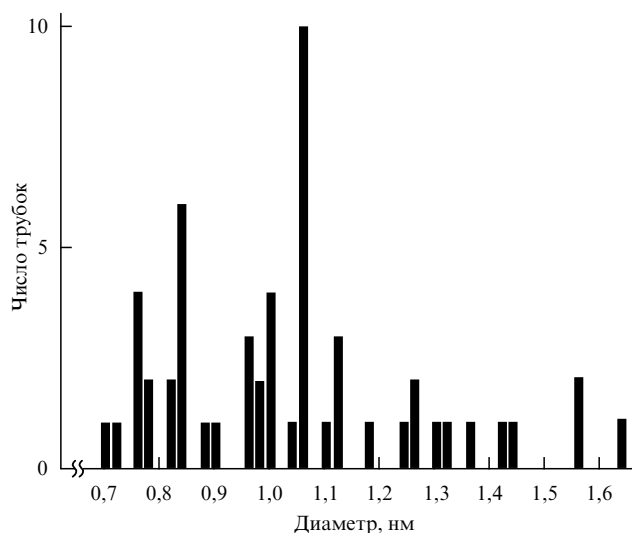


Рис. 3. Гистограмма диаметров однослойных нанотрубок, полученных в электрической дуге в присутствии железного катализатора [52].

Наиболее высокая эффективность получения однослойных нанотрубок достигается при использовании смешанных катализаторов, в состав которых входит два металла группы железа [68]. В цитируемой работе в качестве верхнего электрода использовался катод, представляющий собой графитовый стержень диаметром 9 мм. Анод диаметром 6 мм имел в центре отверстие диаметром 3 мм, заполненное порошком из смеси двух металлов в массовом отношении 1:1. В качестве буферного газа использовался аргон при давлении 550 Торр. Дуга горела при напряжении 27 В и токе 75 А. При заполнении анода порошками Fe/Ni, Co/Ni и Co в прикатодной области, граничащей с областью максимальной напряженности электрического поля, наблюдался паутинообразный материал, содержащий преимущественно однослойные нанотрубки. Приготовление образцов для наблюдений с помощью электронного микроскопа производилось путем диспергирования сажи или паутинообразного материала в бензоле с помощью ультразвука в течение 5 мин. Медная сетка погружалась в раствор и высушивалась. Наблюдались связки по 5–15 однослойных нанотрубок диаметром от 0,9 до 3,1 нм и длиной свыше 5 мкм. В отличие от многослойных нанотрубок, имеющих, в основном, цилиндрическую форму, однослойные нанотрубки обычно сильно изогнуты, что указывает на их гибкость. Функция распределения числа однослойных нанотрубок по диаметрам, полученная в результате обработки измерений 70 нанотрубок, имеет резкий максимум при 1,7 нм. Вид функции распределения слабо зависит от

используемого катализатора. Важно отметить, что содержание одностенных нанотрубок в образце в случае смешанных катализаторов значительно превышает соответствующее значение, которое получается при использовании в качестве катализатора только Fe, Ni или Co. Это свидетельствует о том, что металлы в данном случае играют роль истинного катализатора, а не гетерогенного центра нуклеации.

## 2.4. Лазерное распыление

Как и фуллерены, углеродные нанотрубки получают в результате термического распыления графита. При этом наряду с газоразрядным нагревом для этой цели эффективно используются также и другие методы концентрации энергии на графитовой поверхности. Так, в работе [69] источником высококонцентрированной энергии служило импульсное излучение лазера на неодимовом стекле. Графитовый стержень (мишень) диаметром 1,25 см находился внутри кварцевой трубки диаметром 2,5 см и длиной 50 см, которая в свою очередь помещалась в печь. Мишень обдувалась аргоном при давлении 500 Торр и облучалась импульсами второй гармоники излучения неодимового лазера ( $\lambda = 0,532$  мкм) длительностью 10 нс, энергией 250 мДж при частоте повторения 10 Гц. Диаметр лазерного пятна на мишени составлял 3 или 6 мм. Образцы сажи собирались с водоохлаждаемого приемника, размещаемого в нижнем по потоку конце трубки, со стенок кварцевой трубки и с нижней части поверхности графитового стержня. Эти образцы содержали многослойные нанотрубки с числом слоев от 4 до 24 и длиной до 300 нм. Однослойных нанотрубок в осадке не обнаружено. По мере уменьшения температуры печи качество нанотрубок падало от бездефектных при 1200 °С до богатых дефектами при 900 °С и до полного отсутствия нанотрубок при 200 °С. Аналогичная температурная зависимость выхода имеет место при синтезе фуллеренов методом лазерного испарения. Предполагается, что нанотрубки растут в газовой фазе.

При синтезе нанотрубок в результате термического воздействия лазерного излучения использование металлических катализаторов приводит к такому же качественному эффекту, как в рассмотренном выше случае электродугового синтеза. Содержание нанотрубок в саже резко возрастает, а их качество существенно улучшается. При этом вместо многослойных нанотрубок, характеризующихся значительным разбросом в диаметрах, образуются преимущественно однослойные трубки, диаметр которых изменяется в относительно узком интервале.

В этом отношении показательна работа [70], являющаяся, по существу, продолжением цитированной работы [65]. Здесь также использовалась описанная выше экспериментальная камера, помещаемая в печь и приспособленная для облучения графитовой мишени импульсами лазерного излучения, однако облучаемые образцы представляли собой смесь графита и небольшого количества металлического порошка. Эти образцы изготавливались в три стадии. На первой стадии пастой, образующейся в результате смешивания высокочистого металла или оксида металла с углеродной связкой, заполняли форму диаметром 1,25 см. Затем форму помещали под гидравлический пресс и выдерживали при 120 °С под постоянным давлением в течение 4–5 ч. Спеченный таким образом стержень вулканизировался

при 810 °С в течение 8 ч под потоком аргона. Полученные мишени нагревались в потоке аргона до 1200 °С в течение 12 ч. Кроме того, перед каждым новым экспериментом с одной и той же мишенью ее выдерживали в потоке аргона при 1200 °С в течение 2 ч. Металлы использовались в следующих концентрациях (атомные %): Co (1,0); Cu (0,6); Nb (0,6); Ni (0,6); Pt (0,2); Co/Ni (0,6/0,6); Co/Pt (0,6/0,2); Co/Cu (0,6/0,5); Ni/Pt (0,6/0,2). Излучение второй гармоники ( $\lambda = 0,532$  мкм) импульсного неодимового лазера с энергией в импульсе 300 мДж фокусировалось на плоскость металл-графитового композита в пятно диаметром 6–7 мм. Мишень находилась в камере, через которую прокачивался аргон при давлении 500 Торр. Камера помещалась в печь, температура которой могла достигать 1200 °С. Сажа, образующаяся в результате лазерного термического распыления мишени, уносилась потоком аргона из нагретой области и осаждалась на охлаждаемый водой медный коллектор. Образцы сажи диспергировались в метаноле с помощью ультразвука в течение 1 ч, после чего наблюдались под электронным микроскопом. Как показывают наблюдения, в саже, наряду с наночастицами, имеющими форму многогранников, присутствуют однослойные нанотрубки диаметром около 1 нм, выход которых растет с повышением температуры печи. При использовании в качестве катализатора одного металла максимальный выход нанотрубок наблюдается в случае Ni, затем следует Co. Pt дает маленький выход, а использование Cu и Nb вообще не приводит к образованию нанотрубок. В случае биметаллических катализаторов максимальный выход (около 15 % от всего испаренного углерода, что в 10–100 раз выше по сравнению с монометаллами) наблюдается для смесей Co/Ni и Co/Pt, за которыми следуют смеси Co/Cu и Ni/Pt, дающие мало однослойных нанотрубок. В одном случае (смесь Co/Ni) выход нанотрубок достиг 50 %. Отмечается высокое качество синтезируемых нанотрубок, которые свободны от внешних наростов, присущих нанотрубкам, получаемым электродуговым методом синтеза.

Наиболее ярко высокие возможности метода лазерного испарения графита при селективном получении нанотрубок с заданными характеристиками были продемонстрированы в недавних экспериментах [11, 71], в которых графитовая мишень с примесью никелевого катализатора облучалась одновременно двумя лазерами различной длины волны видимого диапазона. При этом происходит преимущественное (с выходом до 90 %) образование одностенных нанотрубок определенного диаметра (1,38 нм), что соответствует определенной хиральности (10,10).

## 2.5. Электролитический синтез

Физические условия, способствующие образованию нанотрубок, весьма разнообразны. В частности, нанотрубки эффективно образуются не только в условиях приповерхностной низкотемпературной плазмы, которая возникает при электродуговом или лазерном распылении графитовой мишени, но также при электролизе, когда все участники процесса находятся в конденсированном состоянии. Впервые электролитическим путем нанотрубки получены в работе [72], в которой в качестве анода использовался графитовый куб размером 5 × 5 × 5 см с отверстием диаметром 2,5 и глубиной 3 мм, заполненным 1 г соли LiCl. Расплавленная соль,

нагретая до температуры 600 °С, служила электролитом. Графитовый катод, погружаемый в расплав, имел диаметр 3 мм. В результате пропускания через электролит тока 30 А в течение 1 мин на поверхности катода происходило образование нанотрубок и других наночастиц углерода, которые наблюдались с помощью электронного микроскопа.

Усовершенствованный вариант установки для электролитического синтеза нанотрубок представлен на рис. 4 [73, 74]. В центре цилиндра диаметром 4 и длиной 10 см, играющего роль анода, высверлено цилиндрическое отверстие диаметром 3 и глубиной 7 см. В качестве катода использовались графитовые стержни диаметром 3 мм, погружаемые в сухой LiCl на глубину 1–3 см. Система заполнялась Ar при давлении до 500 Торр. Тигель нагревался до температуры плавления LiCl (604 °С). Электролиз осуществлялся при токах 1, 3, 5, 10, 20 и 50 А, напряжении до 20 В и глубине погружения катода в электролит от долей сантиметра до 4 см в течение 2 мин. Это давало 30–80 мг углеродного материала, который затем в течение 4 ч обрабатывался в смеси толуола с водой. Сухой остаток обрабатывался с помощью ультразвука в ацетоне в течение 20 мин, после чего образцы суспензии пипеткой наносились на медно-

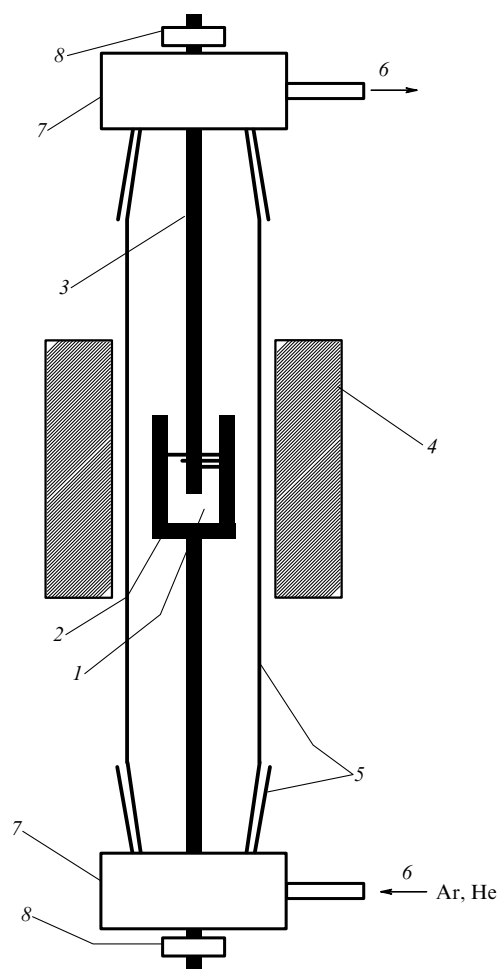


Рис. 4. Схема экспериментальной установки для электролитического синтеза нанотрубок [73, 74]: 1 — жидкий электролит; 2 — графитовый анод с отверстием; 3 — графитовый катод; 4 — печь; 5 — кварцевая трубка; 6 — трубки для прокачивания газа; 7 — медные фланцы; 8 — уплотнительные кольца.

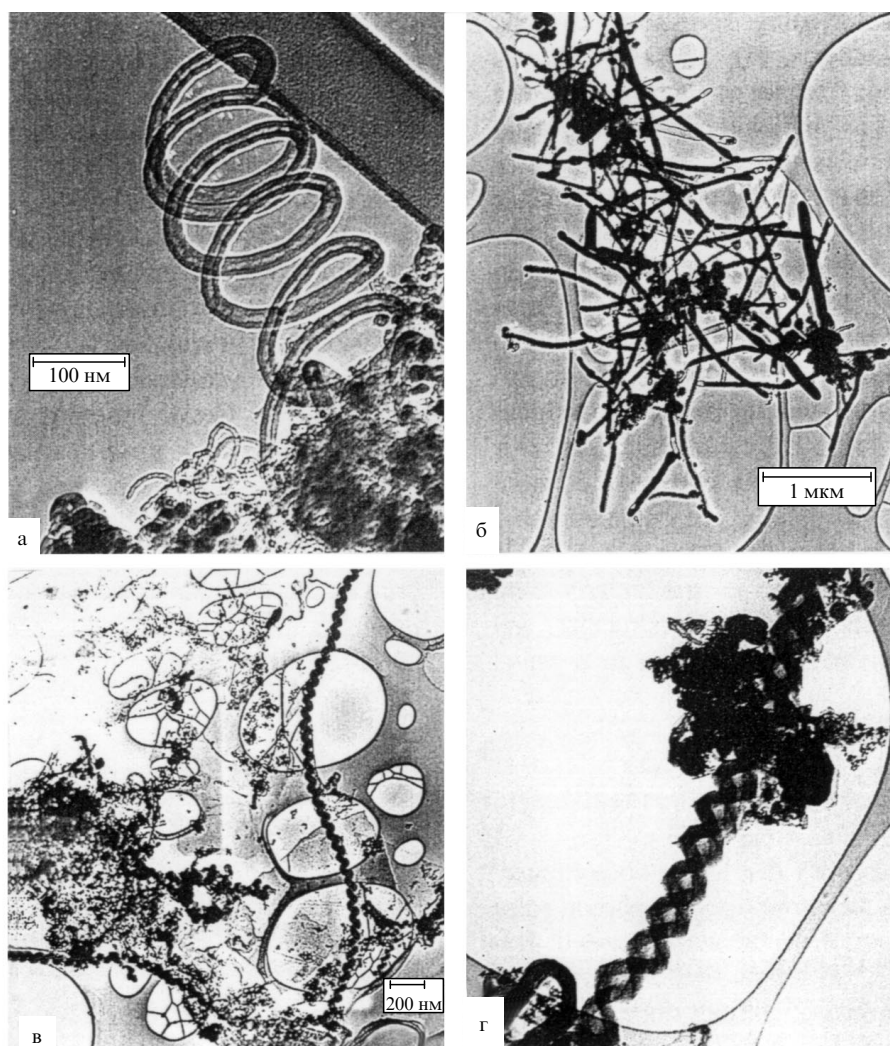


графитовую сетку электронного микроскопа диаметром 3 мм и высушивались. Некоторые фотографии полученных при этом изображений представлены на рис. 5. Установлено, что образование наноструктур происходит на катоде, поскольку они наблюдались при использовании не только графитового, но и стального тигля. Среди продуктов электролиза были обнаружены частицы в оболочках, онионоподобные структуры и углеродные нанотрубки различной морфологии. Обращают на себя внимание спиральные и закругленные структуры. При использовании LiBr вместо LiCl получены качественно аналогичные результаты. В случае LiI, имеющей более низкую температуру плавления, графитовые наноматериалы не появлялись. Как показал анализ, содержание нанотрубок в саже достигает 20–30 %. При этом на начальной стадии электролиза (первая минута) образуются преимущественно заключенные в графитовую оболочку частицы в форме многогранников, в то время как при более высоких энерговкладах (между 3-й и 4-й минутами) появляются нанотрубки и нити. Относительный выход нанотрубок и инкапсулированных частиц растет с уменьшением тока и глубины погружения катода. При этом оптимальными для обра-

зования нанотрубок являются токи между 3 и 5 А. При больших токах (10–30 А) появляются преимущественно частицы в оболочках и аморфный углерод, в то время как при меньших токах ( $\sim 1$  А) образуется только аморфный углерод. Полученные нанотрубки многослойные и имеют расстояние между стенками 0,34 нм. Относительный выход различных структур зависит от конкретных условий. В типичных условиях напряжение равно 3–4 В, ток  $\sim 3$  А, глубина погружения 2 см. Количество производимого материала примерно пропорционально току электролиза. Отмечается, что, поскольку температура в области синтеза нанотрубок (900 К) существенно ниже температуры разрушения графитового слоя, механизм процесса не может включать в себя одноатомную конденсацию, которая предполагалась ранее для объяснения механизма синтеза нанотрубок в электрической дуге.

## 2.6. Каталитический крекинг ацетилена

Еще один эффективный способ получения углеродных нанотрубок основан на использовании процесса термического распада (крекинга) ацетилена в присутствии катализаторов [75]. Этот метод, позволяющий получать



**Рис. 5.** Полученные с помощью электронного микроскопа фотографии структур углерода, образующихся в результате электролитического разрушения графитового катода [74]: (а) ток электролиза 3 А, глубина погружения катода 1–3 см; (б) ток 3 А, глубина погружения  $0,5 \pm 0,2$  см; (в) фотография образца, содержащего нанотрубку спиральной структуры; (г) двойная спираль.

нанотрубки в широком диапазоне изменения физических характеристик, был развит в серии работ [76–81], где в качестве катализатора использовались частицы переходных металлов Fe, Ni, Cu и Co размером в несколько нанометров. Процедура получения нанотрубок в результате каталитического крекинга ацетилена оптимизирована и детально описана в работе [77]. В кварцевую трубку длиной 60 см и внутренним диаметром 4 мм помещается керамическая чашечка, содержащая 20–50 мг катализатора. Ацетилен  $C_2H_2$ , подмешанный в азот в концентрации 2,5–10 %, в течение нескольких часов прокачивается через трубку, нагретую до  $T = 773–1073$  К со скоростью 0,15–0,59 моль  $C_2H_2$  в час. Для приготовления катализатора хлопья аморфного углерода естественного происхождения вводятся в растворы металлических солей (оксалат Fe или Co либо ацетат Ni или Cu), что приводит к образованию окруженных графитом частичек металла с массовым содержанием 0,5–10 %. Кроме того, для получения катализатора на основе  $SiO_2$  в водный раствор нитратов железа или Co вводится силикагель с диаметром пор 9 нм. Массовое содержание металла в полученном таким образом веществе составляет 2,5 %. Все образцы катализатора высушиваются в течение нескольких часов при  $T = 403$  К, затем кальцинируются при  $T = 773$  К в потоке азота с примесью 10 %  $H_2$  в течение 8 ч.

Каталитический распад ацетилена осуществляется при 700 °С. В результате описанной процедуры было получено четыре типа углеродных структур: аморфный слой углерода на поверхности катализатора, нити аморфного углерода, металлические частицы, заключенные в оболочку из графитовых слоев, и трубки, выполненные из графитовых слоев, которые обычно покрыты снаружи аморфным углеродом. Наименьшее значение внутреннего диаметра нитей составляло 10 нм. Наружный диаметр нитей, свободных от покрытия аморфным углеродом, находился в пределах от 25 до 30 нм, а для нитей с покрытием он достигал 130 нм. Длина нанотрубок изменялась в пределах от долей до нескольких десятков микрометров. Выход нанотрубок в образце зависит от типа катализатора и при использовании Co он значительно выше, чем при использовании железа. В случае никеля нити имеют аморфную структуру. При медном катализаторе весь углерод выпадает в аморфном виде. Трубки, полученные с помощью катализатора на основе силикагеля, оказались тоньше, чем в случае катализаторов на графитовой основе. При этом так же, как и в случае графитового катализатора, силикагель с начинкой Co давал больше выход нанотрубок, чем Fe-силикагель. При использовании катализатора Co-силикагель наряду с обычными получались также спиральные трубки. Было обнаружено, что обработка катализатора после синтеза нанотрубок смесью азота с водородом при 873 К приводит к газификации аморфного углерода и очистке от него поверхности нанотрубок. Эта методика аналогична методике окисления, используемой для раскрытия и послойной очистки многослойных нанотрубок [9, 15, 40–42].

Отличительные особенности описываемого метода синтеза нанотрубок — широкое разнообразие модификаций и высокое качество получаемых образцов. Так, кроме однослойных и многослойных нанотрубок различного диаметра в работе [76] наблюдались полые многослойные нанотрубки с внутренним диаметром 3–7 нм,

внешним диаметром 15–20 нм и длиной до 30 мкм, имеющие от 8 до 10 графитовых слоев. Наряду с прямыми трубками, которые обычно встречаются парами, присутствует некоторое количество (около 10 %) спиральных трубок различного радиуса и шага спирали. Наименьшая из наблюдаемых спиралей имеет радиус около 8 нм. Благодаря длительной обработке нанотрубок нагретыми газами ( $N_2$  и  $H_2$ ) их поверхность, как правило, свободна от налета аморфного углерода.

## 2.7. Другие методы получения нанотрубок

Углеродные нанотрубки, так же как и фуллерены, эффективно образуются в широком диапазоне условий, поэтому при их синтезе используются различные методы и подходы. Наряду с приведенными выше, следует упомянуть также работу [103], в которой продемонстрирована возможность получения фуллеренов и нанотрубок в пламенах ацетилена, бензола или этилена, предварительно смешанных с кислородом и буферным газом. Давление газа варьировалось в диапазоне 20–97 Торр; атомное отношение C/O составляло 1,06 в случае  $C_2H_2$ , 0,86–1,0 — в случае  $C_6H_6$  или 1,07 — в случае  $C_2H_6$  при скорости потока газа в горелке 25–50 см  $s^{-1}$  и максимальной температуре пламени около 2000 К. Образцы сажи отбирались из пламени с использованием водоохлаждаемого всасывающего зонда и со стенок камеры сгорания, после чего диспергировались в толуоле с помощью ультразвука. Как показывает анализ, выполненный на электронном микроскопе высокого разрешения, образцы содержали около 10 % многослойных наночастиц размером 2–15 нм с расстоянием между слоями 0,34–0,36 нм. Некоторые из частиц представляли собой цилиндрические нанотрубки с двумя полу-сферами на концах.

Еще один метод получения углеродных нанотрубок предложен и реализован в одной из ранних работ [105]. В этом методе, названном авторами методом квазисвободной конденсации пара, углеродный пар, образующийся в результате резистивного нагрева графитовой ленты, конденсируется на подложку из высокоупорядоченного пиролитического графита, охлаждаемого до температуры 30 °С, в вакууме  $\sim 10^{-8}$  Торр. Как показывают наблюдения, выполненные с помощью электронного микроскопа, полученные таким образом пленки толщиной 2–6 нм содержат углеродные трубки диаметром 1–7 нм и длиной до 200 нм, большинство из которых заканчивается полусферической головкой. Содержание нанотрубок в осадке превышает 50 %. Для многослойных трубок расстояние между слоями составляет 0,34 нм. Трубки размещаются на подложке практически горизонтально.

## 3. Структура нанотрубок

### 3.1. Хиральность

Идеальная нанотрубка представляет собой свернутую в цилиндр графитовую плоскость, т.е. поверхность, выложенную правильными шестиугольниками, в вершинах которых расположены атомы углерода. Результат такой операции зависит от угла ориентации графитовой плоскости относительно оси нанотрубки. Угол ориентации задает хиральность нанотрубки, которая определяет, в

частности, ее электрические характеристики. Это свойство нанотрубок иллюстрируется на рис. 6 [21, 54], где показана часть графитовой плоскости и отмечены возможные направления ее сворачивания.

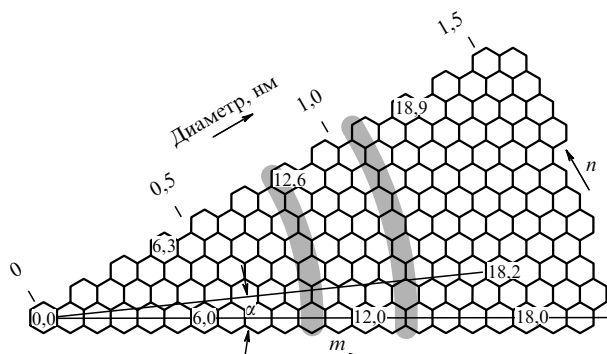


Рис. 6. Иллюстрация хиральности нанотрубок [21, 54] — часть графитовой поверхности, сворачивание которой в цилиндр приводит к образованию однослойной нанотрубки.

Хиральность нанотрубок обозначается набором символов  $(m, n)$ , указывающим координаты шестиугольника, который в результате сворачивания плоскости должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат. Некоторые из таких шестиугольников вместе с соответствующими обозначениями отмечены на рисунке. Другой способ обозначения хиральности состоит в указании угла  $\alpha$  между направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону. Среди различных возможных направлений сворачивания нанотрубок выделяются направления, для которых совмещение шестиугольника  $(m, n)$  с началом координат не требует искажения в его структуре. Этим направлениям соответствуют угол  $\alpha = 0$  (armchair-конфигурация) и  $\alpha = 30^\circ$  (zigzag-конфигурация). Указанные конфигурации отвечают хиральностям  $(m, 0)$  и  $(2n, n)$  соответственно.

Индексы хиральности однослойной нанотрубки  $(m, n)$  однозначным образом определяют ее диаметр  $D$ . Эта связь очевидна и имеет следующий вид:

$$D = \sqrt{m^2 + n^2 - mn} \frac{\sqrt{3} d_0}{\pi}, \quad (1)$$

где  $d_0 = 0,142$  нм — расстояние между соседними атомами углерода в графитовой плоскости. Связь между индексами хиральности  $(m, n)$  и углом  $\alpha$  дается соотношением

$$\alpha = \tan^{-1} \frac{\sqrt{3} n}{2m - n}. \quad (2)$$

Разрешающая способность современных электронных микроскопов недостаточна для непосредственного различения нанотрубок с разной хиральностью, поэтому основной способ определения данного параметра связан с измерением их диаметра.

### 3.2. Однослойные нанотрубки

На рисунке 7 представлена идеализированная модель однослойной нанотрубки [82]. Такая трубка не образует швов при сворачивании и заканчивается полусфериче-

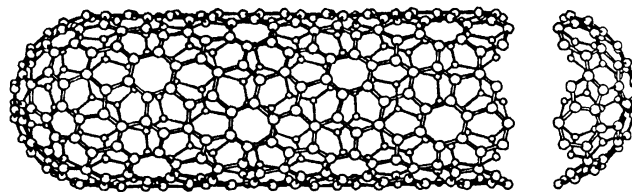


Рис. 7. Идеализированная модель однослойной нанотрубки [82].

скими вершинами, содержащими, наряду с правильными шестиугольниками, также по шесть правильных пятиугольников. Наличие пятиугольников на концах трубок позволяет рассматривать их как предельный случай молекул фуллеренов, длина продольной оси которых значительно превышает диаметр.

Структура однослойных нанотрубок, наблюдаемых экспериментально, во многих отношениях отличается от представленной выше идеализированной картины. Прежде всего это касается вершин нанотрубки, форма которых, как следует из наблюдений, далека от идеальной полусферы.

Особое место среди однослойных нанотрубок занимают так называемые armchair-нанотрубки или нанотрубки с хиральностью  $(10, 10)$ . В нанотрубках такого типа две из С—С-связей, входящих в состав каждого шестичленного кольца, ориентированы параллельно продольной оси трубки. Согласно расчетам [17–24] нанотрубки с подобной структурой должны обладать чисто металлической проводимостью. Кроме того, термодинамические расчеты показывают [71], что такие трубки обладают повышенной стабильностью и должны преобладать над трубками другой хиральности в условиях, когда преимущественно образуются однослойные нанотрубки. До недавнего времени такие идеализированные условия казались недостижимыми. Однако в результате публикации превосходной работы [71], в которой при облучении поверхности графита импульсами двух лазеров в присутствии никелевого катализатора был осуществлен синтез нанотрубок диаметром 1,36 нм и длиной до нескольких сот микрон, обладающих металлической проводимостью, выводы теории нашли экспериментальное подтверждение. Как следует из измерений, выполненных с помощью электронного микроскопа и рентгеновского дифрактометра, нанотрубки с преимущественной хиральностью  $(10, 10)$  образуют жгуты диаметром от 5 до 20 мкм, свернутые в клубки и запутанные причудливым образом. Кроме того, измерения спектров ЭПР, подкрепленные прямыми измерениями проводимости нанотрубок, указывают на металлический характер электропроводности этих материалов.

Прямые измерения хиральности нанотрубок, синтезированных в работе [71], выполнены в одной из последующих работ той же группы ученых [107]. Авторы использовали электронно-дифракционный микроскоп с чрезвычайно малым поперечным сечением электронного пучка (около 0,7 нм), быстро сканируемого по области диаметром 10–20 нм, заполненной жгутом нанотрубок. На основании получаемой таким образом дифракционной картины делаются выводы о структуре нанотрубок, входящих в состав канатов. Было изучено 35 жгутов диаметром от 3 до 30 нм. Все жгуты, кроме двух, состояли из нанотрубок с хиральностью, близкой к

(10, 10). Детальный анализ показал, что 44 % нанотрубок имели хиральность (10, 10), 30 % — (11,9) и 20 % — (12,8).

### 3.3. Капиллярные эффекты и заполнение нанотрубок

Вскоре после открытия углеродных нанотрубок внимание исследователей привлекла возможность заполнения нанотрубок различными веществами, что не только представляет научный интерес, но также имеет большое значение для прикладных задач, поскольку нанотрубку, заполненную проводящим, полупроводящим или сверхпроводящим материалом, можно рассматривать как наиболее миниатюрный из всех известных к настоящему времени элементов микроэлектроники. Научный интерес к данной проблеме связан с возможностью получения экспериментально обоснованного ответа на вопрос: при каких минимальных размерах капиллярные явления сохраняют свои особенности, присущие макроскопическим объектам? Впервые данная проблема обсуждалась, по-видимому, в работе [83], где теоретически рассмотрена задача о втягивании молекулы HF внутрь нанотрубок под действием поляризационных сил. При этом показано, что капиллярные явления, приводящие к втягиванию жидкостей, смачивающих внутреннюю поверхность трубки, внутрь капилляра, сохраняют свою природу при переходе к трубкам нанометрового диаметра.

Капиллярные явления в углеродных нанотрубках впервые осуществлены экспериментально в работе [15], где наблюдался эффект капиллярного втягивания расплавленного свинца внутрь нанотрубок. В этом эксперименте электрическая дуга, предназначенная для синтеза нанотрубок, зажигалась между электродами диаметром 0,8 и длиной 15 см при напряжении 30 В и токе 180–200 А. Образующийся на поверхности катода в результате термического разрушения поверхности анода слой материала высотой 3–4 см извлекался из камеры и выдерживался в течение 5 ч при  $T = 850^\circ\text{C}$  в потоке углекислого газа. Эта операция, в результате которой образец потерял около 10 % массы, способствовала очистке образца от частиц аморфного графита и открытию нанотрубок, находящихся в осадке. Центральная часть осадка, содержащего нанотрубки, помещалась в этанол и обрабатывалась ультразвуком. Диспергированный в хлороформе продукт окисления наносился на углеродную ленту с отверстиями для наблюдения с помощью электронного микроскопа. Как показали наблюдения, трубки, не подвергавшиеся обработке, имели бесшовную структуру, головки правильной формы и диаметр от 0,8 до 10 нм. В результате окисления около 10 % нанотрубок оказались с поврежденными шапочками, а часть слоев вблизи вершины была содрана. Предназначенный для наблюдений образец, содержащий нанотрубки, заполнялся в вакууме каплями расплавленного свинца, которые получали в результате облучения металлической поверхности электронным пучком. При этом на внешней поверхности нанотрубок наблюдались капельки свинца размером от 1 до 15 нм. Нанотрубки отжигались в воздухе при  $T = 400^\circ\text{C}$  (выше температуры плавления свинца) в течение 30 мин. Как показывают результаты наблюдений, выполненных с помощью электронного микроскопа, часть нанотрубок после отжига оказалась заполненной твердым материалом. Аналогичный эффект заполнения нанотрубок наблюдался при облучении головок трубок, открывающихся в

результате отжига, мощным электронным пучком. При достаточно сильном облучении материал вблизи открытого конца трубки плавится и проникает внутрь. Наличие свинца внутри трубок установлено методами рентгеновской дифракции и электронной спектроскопии. Диаметр самого тонкого свинцового провода составлял 1,5 нм. Согласно результатам наблюдений число заполненных нанотрубок не превышало 1 %.

Последующие исследования направлены на детальное изучение особенностей капиллярных явлений в углеродных нанотрубках, которые проявляются при их заполнении материалами различной природы. Результаты этих исследований, частично отраженные в работах [35, 36, 42, 84, 85], указывают на связь между величиной поверхностного натяжения материала и возможностью его капиллярного втягивания внутрь углеродной нанотрубки. Некоторые из этих результатов представлены в обобщенном виде в табл. 2 [36]. Как видно, капиллярные свойства нанотрубок проявляются только в отношении материалов, обладающих достаточно низким (менее  $200\text{ мН м}^{-1}$ ) значением поверхностного натяжения в сжиженном состоянии. Этот вывод согласуется с качественным анализом явления, проведенным в работах Эббесена [35, 36].

**Таблица 2.** Смачивающие свойства нанотрубок (температура близка к точке плавления; стехиометрия оксидов свинца и висмута не определена) [36]

Вещество	Поверхностное натяжение, $\text{мН м}^{-1}$	Капиллярность
$\text{HNO}_3$	43	Да
S	61	Да
Cs	67	Да
Rb	77	Да
$\text{V}_2\text{O}_3$	80	Да
Se	97	Да
Оксиды свинца	( $\text{PbO} \sim 132$ )	Да
Оксиды висмута	( $\text{Bi}_2\text{O}_3 \sim 200$ )	Да
Te	190	Нет
Pb	470	Нет
Hg	490	Нет
Ga	710	Нет

Анализируя результаты экспериментов, посвященных исследованию капиллярных явлений в нанотрубках, следует обратить внимание на роль кислорода, присутствие которого зачастую определяет эти результаты. Так, эксперименты по заполнению нанотрубок висмутом и свинцом, выполненные в вакууме, закончились неудачей, в то время как аналогичные эксперименты, проведенные в присутствии атмосферного воздуха, привели к появлению капиллярного эффекта. Такой результат вполне объясним с точки зрения изложенных выше представлений о корреляции между капиллярными явлениями и величиной поверхностного натяжения соответствующего расплава. Поверхностное натяжение расплавленных оксидов свинца и висмута значительно превышает соответствующее значение для чистых расплавленных металлов, поэтому наличие кислорода, приводящее к образованию оксидов, способствует протеканию капиллярных явлений.

Как отмечается в работе [85], для проявления эффекта капиллярности углеродных нанотрубок в отношении жидких металлов с высоким значением поверхностного натяжения недостаточно использования описанной

выше стандартной методики, которая в этом случае должна быть дополнена специальными ухищрениями. Один из способов решения этой задачи — приложение внешнего давления, позволяющего преодолеть выталкивающую силу.

Другой путь, основанный на использовании растворителей, имеющих низкое поверхностное натяжение и способных по этой причине проникать в нанотрубки за счет явления капиллярности, предложен и реализован авторами работ [86, 87]. При этом в качестве растворителя авторы эффективно использовали концентрированную азотную кислоту, поверхностное натяжение которой относительно невелико (около  $43 \text{ мН м}^{-1}$ ). Сажа, содержащая нанотрубки, получалась методом электродугового испарения графита. Установка давала в час примерно 15 г катодного осадка, содержащего наряду с углеродными наночастицами до 25 % нанотрубок. 2 г этого осадка вводилось в 45 г азотной кислоты концентрацией 68 % и выдерживалось в течение 4,5 ч при  $T = 240^\circ\text{C}$ . Полученный после высушивания нерастворимый продукт подвергался ультразвуковой обработке в хлороформе и просушивался в вакууме. Как показали его микрофотографии, выполненные с помощью туннельного электронного микроскопа, около 80 % нанотрубок оказались открытыми. При обработке азотной кислотой в течение 24 ч открылось около 90 % нанотрубок. Для заполнения нанотрубок металлом, растворенным в азотной кислоте, приготавливалась суспензия из 0,4 г закрытых нанотрубок и 20 г раствора азотной кислоты, содержащего 1 г гидрированного нитрата никеля, которая выдерживалась в течение 4,5 ч при  $T = 140^\circ\text{C}$ . После фильтрации и просушивания полученного продукта образец нагревался потоком He до  $450^\circ\text{C}$  и отжигался в течение 5 ч при этой же температуре. Это привело к образованию 80 % открытых нанотрубок, 60–70 % которых содержали никелевый материал. Такой же материал образовывался и на внешней поверхности нанотрубок и наночастиц. Кристаллическая структура этого материала соответствует NiO. Кристаллики NiO, находившиеся внутри нанотрубок, имели диаметр 3–6 и длину до 30 нм. Они обычно располагались довольно далеко от открытых концов нанотрубок. Обработка закрытых нанотрубок раствором уранил-нитрата в азотной кислоте позволила получить нанотрубки, заполненные урансодержащим веществом, на 70 % состоящим из оксида урана. Аналогичные результаты получены с Fe и Co. Обработка образцов, содержащих оксиды Ni, Co и Fe, водородом в течение 4 ч при  $400^\circ\text{C}$ , по-видимому, привела к восстановлению металлических кристаллов из оксидов. В результате обработки нанотрубок, заполненных оксидами урана, водным раствором азотной кислоты большинство урансодержащих кристаллов растворилось и покинуло нанотрубки. При заполнении использовался раствор металлов и их оксидов в азотной кислоте, которая играет двойную роль: способствует открытию трубок и проникновению металла внутрь. При этом используется то обстоятельство, что азотная кислота имеет невысокое значение поверхностного натяжения и, в соответствии с соображениями, изложенными выше, должна смачивать поверхность нанотрубок.

Наиболее естественный способ получения нанотрубок, заполненных металлами и их соединениями, основан на технологии каталитического синтеза нанотрубок, в которой металлы используются в качестве катализа-

тора. При этом нанотрубки заполняются металлами и их соединениями уже в процессе синтеза, что позволяет избежать указанных выше ограничений, связанных с величиной поверхностного натяжения металлов. В результате такого подхода обычно получают многослойные нанотрубки, частично или полностью заполненные кристаллами металлов, их оксидов или карбидов. Число элементов, которые таким образом удалось ввести внутрь нанотрубок, весьма велико; их перечисление читатель найдет в предыдущем разделе (с. 950). При этом следует отметить значительное разнообразие кристаллических форм и химических состояний инкапсулированных металлов. Так, в работе [53], где в качестве катализаторов при синтезе нанотрубок использовались металлы группы железа (Fe, Co, Ni), внутри нанотрубок были обнаружены не только кристаллические частицы металлов (bcc-Fe, fcc-Co, fcc-Ni), но также и карбиды  $\text{X}_3\text{C}$  (X — атом металла).

Отдельного внимания заслуживает работа [16], в которой были синтезированы углеродные нанотрубки, заполненные сверхпроводящим материалом TaC. Успешный результат этого эксперимента открывает перспективу использования углеродных нанотрубок в технологии сверхпроводников.

Для получения инкапсулированных кристаллов порошок Ta чистой 99,9 % и мелко измельченный графит смешивались в массовом соотношении  $\sim 0,6$  и впрессовывались в используемый в качестве анода графитовый стержень длиной 8 мм, внутренним диаметром 3 мм и внешним диаметром 6 мм. Дуга зажигалась в атмосфере He при давлении 100–300 Торр, напряжении 30 В, токе 30 А и межэлектродном расстоянии 2–3 мм. Диаметр неподвижного катода составлял 17 мм. Температура торцевой поверхности катода оценивается значением  $1500^\circ\text{C}$ . После осуществления разряда на поверхности катода образовался углеродный осадок с примесью частиц TaC, находящихся как на поверхности, так и в глубине материала осадка. Для выделения частиц TaC, инкапсулированных в графитовую оболочку, образцы депозита (100 мг) помещались в 75%-ный раствор серной кислоты и выдерживались в течение двух недель при температуре  $80^\circ\text{C}$ . В результате частицы, не окруженные оболочкой, полностью растворялись в кислоте. Оставшиеся частицы многократно промывались дистиллированной водой, просушивались и диспергировались в этаноле с помощью ультразвука. После этого одна-две капли суспензии наносились пипеткой на медную сетку, покрытую углеродом, для наблюдений с помощью электронного микроскопа, которые показали, что в катодном осадке содержится большое количество кристаллов TaC, инкапсулированных в нанотрубки, и небольшое количество кристаллов, инкапсулированных в продолговатые или компактные многогранники. В материале, извлеченном с поверхности частично выработанного анода, наоборот, содержится большое количество частичек, заключенных в многогранные клетки, и небольшое число коротких нанотрубок. Далее рассматриваются частички, извлеченные из катодного осадка. Частицы TaC, характерные поперечные размеры которых находятся в диапазоне от 2 до 20 нм с максимумом распределения при 6 нм, заключены обычно в многослойные нанотрубки с расстоянием между слоями 0,3481 нм, что на 3,9 % превышает соответствующее значение для чистого графита. Структура инкапсулиро-

ванного TaC изучалась методом рентгеновской дифракции. Эта структура не отличается от обычной кристаллической структуры TaC, аналогичной структуре поваренной соли NaCl с постоянной решетки  $a_0 = 0,4455$  нм. Сверхпроводящий переход при  $T = 10$  К наблюдался при измерении магнитной восприимчивости. Отличительная особенность TaC связана с его аномально высокой температурой плавления ( $3985^\circ\text{C}$ ), которая максимальна для всех карбидов и заметно превышает температуру плавления пиролитического графита ( $2500\text{--}3500^\circ\text{C}$ ). Это позволяет считать, что углеродная нанотрубка, заключающая в себе частичку карбида таллия, образуется после кристаллизации карбида.

Еще один интересный метод получения нанотрубок, заполненных металлом, продемонстрирован в работе [88], где в качестве металлосодержащего агента использовалось газообразное соединение железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Дуга с графитовыми электродами зажигалась в атмосфере He (50 мбар) и  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (50–200 мбар), распадающегося при высоких температурах с выделением Fe. Напряжение на электродах составляло 20 В, ток 100 А. Образующаяся в газовой фазе в результате горения разряда сажа диспергировалась в спирту и затем укреплялась на медной сетке для наблюдения с помощью электронного микроскопа. В саже, собранной со стенок камеры, обнаружены фуллерены, а также углеродные наночастицы, заключающие в себе частички железа и карбида железа. Концентрация железа варьировалась путем изменения температуры резервуара жидкого  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , определяющей парциальное давление этого газа. Как показал химический анализ сажи, снятой со стенок камеры, массовое содержание железа находилось в диапазоне от 1,8 до 12 %. В состав сажи входили наночастицы железа, заключенные в графитовую оболочку, а также значительное количество многослойных углеродных нанотрубок, часть которых была заполнена железом. Диаметр трубок составлял 20–65 нм, а длина достигала 2,5 мкм. Форма трубок далеко не прямолинейная, они заполнены металлом не по всей длине, а частично. Однако расстояние между слоями всегда составляло 0,34 нм. Заключенный в нанотрубки металл имел либо монокристаллическую, либо поликристаллическую структуру. В некоторых случаях присутствовали включения в виде частиц FeC и  $\text{Fe}_3\text{C}$  (цементит).

Наиболее детальное исследование особенностей заполнения углеродных нанотрубок различными металлами представлено в опубликованной недавно работе [89], авторы которой на одной установке выполнили эксперименты по инкапсулированию внутрь нанотрубок 17 различных металлов. В экспериментальной установке, подробно описанной в ранней работе авторов [90], в качестве анода и катода использовались графитовые стержни диаметром 9 мм и длиной 42 и 72 мм соответственно. Отверстие в аноде диаметром 6 мм и глубиной 38 мм заполнялось смесью графита и металлического порошка. Дуга горела в течение 30–60 мин при межэлектродном расстоянии в несколько миллиметров, токе 100–110 А, напряжении 20–30 В и давлении He 450 Торр. Результаты экспериментов приведены в табл. 3. Различаются два типа заполнения нанотрубок металлами. Первый тип наблюдается при использовании Cr, Ni, Dy, Yb и Gd. В этом случае имеет место однородное по длине нанотрубки заполнение металлом, который образует проволоку постоянного диаметра, ориентированную

**Таблица 3.** Результаты экспериментов по заполнению нанотрубок металлами [89, 90]

Элемент	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Mo
Размер зерна металла, мкм	10	5	1	2	10	40	10	10
Температура кипения, К	3562	2945	3135	3201	3187	2836	1180	4912
Заполнение нанотрубок	–	+	+	+	–	–	–	–
Незаполненные оболочки	–	+	+	+	+	–	–	–
Длина заполненной части трубки, нм		3000	200	200	1000			
Число дырок	0	7	5	3	2	0	0	
Элемент	Pb	Sn	Ta	W	Gd	Dy	Yb	Sm
Размер зерна металла, мкм	1	20	40	5	400	400	400	
Температура кипения, К	3237	2876	5731	5828	3539	2835	1467	
Заполнение нанотрубок	–	+	+	+	+	–	–	+
Незаполненные оболочки	–	+	+	+	+	–	–	+
Длина заполненной части трубки, нм	1000	3000	200	200	1200	600	200	10
Число дырок	2	0	0	0	7	5	1	9

строго по направлению оси трубки. Это настоящие металлические провода, окруженные графитовой оболочкой и имеющие длину от 100 нм до 1 мкм и более. Второй тип заполнения наблюдается при инкапсулировании Pd, Fe, Co и Ni. В этом случае имеет место неполное заполнение нанотрубки металлом в виде частиц, расположенных в различных местах по длине нанотрубки и вблизи ее вершины, при этом диаметр нанотрубок непостоянен, хотя графитовые слои остаются ориентированными вдоль оси трубки. Во всех случаях, кроме Co и Cu, когда нанотрубки заполнены чистым металлом, образующим градиентноцентрированную кристаллическую структуру, металл входит в состав карбида. Так, идентифицированы карбиды  $\text{Fe}_3\text{C}$  (цементит),  $\text{Ni}_3\text{C}$  и TiC.

Как видно из экспериментальных данных, представленных в таблице, факт образования металлических нанопроволочек внутри углеродных нанотрубок не зависит от температуры кипения металла. Отсюда следует, что на первой стадии синтеза нанотрубок температура дуги в области испарения превышает температуру кипения металла и графита. Наблюдаемая корреляция между фактом существования нанопроволочек и наличием у атома металла незаполненных электронных оболочек указывает на то, что в процессе заполнения нанотрубок ионы металла находятся в своем наиболее стабильном окислительном состоянии. Согласно данным таблицы, чем больше число электронных вакансий в незаполненных оболочках, тем больше длина и выше качество нанопроволочек. Так, наилучшими металлами для получения проволочек являются Cr и Gd, имеющие максимальное число

вакансий в незаполненных оболочках и образующие наиболее длинные проволоки.

Наряду с жидкими материалами углеродные нанотрубки могут заполняться газообразными веществами, что было продемонстрировано в недавно опубликованной работе [91], в которой представлены результаты экспериментов по заполнению однослойных углеродных нанотрубок молекулярным водородом. Эти результаты имеют большое практическое значение, ибо они открывают возможность решения практически важной задачи безопасного хранения водорода, используемого в качестве топлива в экологически чистых автомобильных двигателях.

Сажа, содержащая однослойные нанотрубки, синтезировалась в электрической дуге с графитовыми электродами, содержащими примесь порошка кобальта. При этом получались волокна длиной в несколько микрометров, состоящие из 7–14 скрученных в жгуты однослойных нанотрубок диаметром около 1,2 нм каждая. Наблюдались также наночастицы кобальта диаметром 5–50 нм, внедренные в аморфный углерод. Массовое содержание Со составляло около 20 %. Образцы сажи, содержащей однослойные нанотрубки, и (для сравнения) активированного угля помещались в пакеты из платиновой фольги с дырочками, способствующими диффузии газа. Такие образцы выдерживались в водороде под давлением 300 Торр при 273 К в течение 10 мин, а в некоторых случаях еще 3 мин при 133 К, после чего они охлаждались до 90 К и откачивались. Содержание  $H_2$  в образцах определялось методом температурно программируемой десорбции. Как следует из измерений, интенсивность десорбции водорода из сажи, содержащей нанотрубки, примерно в 10 раз (при той же температуре) превышает соответствующее значение для активированного угля. Энергия активации десорбции оценивается значением  $19,6 \text{ кДж моль}^{-1}$ .

### 3.4. Структура многослойных нанотрубок

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 рис. 8 [81]. Структура типа "русской матрешки" (russian dolls) (рис. 8а) представляет собой совокупность коаксиально вложенных друг в друга однослойных цилиндрических нанотрубок. Другая разновидность этой структуры, показанная на рис. 8б, представляет собой совокупность вложенных друг в друга коаксиальных призм. Наконец, последняя

из приведенных структур (рис. 8в) напоминает свиток (scroll). 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.

Следует отметить, что несмотря на многочисленные усилия, предпринимаемые исследователями, до настоящего времени не было получено прямых экспериментальных данных, указывающих на преобладание той или иной структуры многослойных нанотрубок, синтезируемых в конкретных условиях. Это связано с недостаточной высокой разрешающей способностью существующей экспериментальной аппаратуры (в частности, электронных микроскопов и рентгеновских дифрактометров). Использование указанных приборов позволяет с достаточной высокой точностью определить расстояние между соседними плоскостями в многослойной нанотрубке, однако не позволяет отличить структуру свитка от структуры "русской матрешки".

Наиболее убедительный, с нашей точки зрения, эксперимент, свидетельствующий в пользу существования обоих типов структур, описан в опубликованных недавно работах [93, 94], где впервые продемонстрирована возможность интеркалирования атомов К и молекул  $FeCl_3$  в пучки углеродных нанотрубок с целью модификации их электронной структуры и обнаружено, что такая возможность в существенной степени определяется условиями получения нанотрубок.

Исходным материалом служили многослойные нанотрубки, полученные двумя способами — в дуговом разряде с графитовыми электродами и методом химического напыления в парах с частицами железа или никеля в качестве катализатора (детальное описание метода представлено в работе [95]). В первом случае это были пространственно ориентированные многослойные нанотрубки с внешним диаметром в десятки нанометров, плотно упакованные в жгуты, которые, в свою очередь, образуют нитеподобные структуры длиной до 3 мм и диаметром 0,1 мм. Во втором случае предметом исследования были хаотически ориентированные многослойные нанотрубки с внешним диаметром в несколько десятков нанометров, которые наносились на стеклянную подложку. Интеркалирование осуществлялось в двухсекционной стеклянной трубке. В одну секцию помещались нанотрубки, а в другую — интеркалируемый агент, в качестве которого использовались либо очищенный К, либо безводный хлорид железа ( $FeCl_3$ ). Трубку откачивалась и отпаивалась. Газофазная реакция проводилась при 300 °С в случае К и 280 °С — в случае хлорида железа. Все манипуляции осуществлялись в изолированной камере в атмосфере аргона.

Основным результатом цитированных работ следует считать тот факт, что интеркалировать удалось только образцы, полученные электродуговым способом. В результате реакции интеркаляции сохранялась темная окраска образцов и их нитевидная структура, хотя в случае  $FeCl_3$  наблюдалось некоторое разрушение и дезориентация нитей. Заметно увеличилась масса образцов (на 15–33 % — в случае К и 110–260 % — в случае  $FeCl_3$ ) и размеры. Реакция интеркаляции заметно изменила внешний вид нанотрубок в сканирующем электрон-

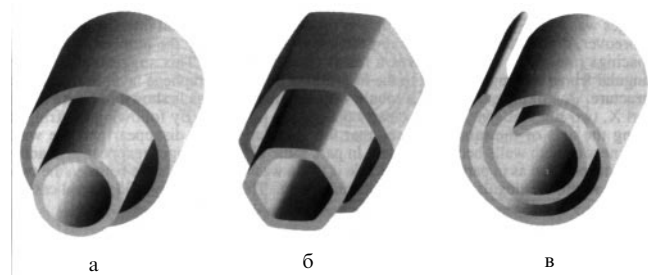


Рис. 8. Модели поперечных структур многослойных нанотрубок [81]: (а) "русская матрешка"; (б) шестигранная призма; (в) свиток.



ном микроскопе. Прямые нанотрубки в результате реакции становятся выпуклыми, причем этот эффект более выражен в случае  $\text{FeCl}_3$ . Как показывают результаты рентгеновской дифрактометрии, интеркаляция приводит к увеличению расстояния между плоскостями с 0,344 до 0,53 нм в случае К и до 0,95 нм — в случае  $\text{FeCl}_3$ . Это доказывает, что интеркаляция затрагивает каждую нанотрубку, а не промежуток между ними. Интеркалированные нанотрубки принимают форму бус, с чередующимися сжатыми и выпуклыми участками. Это доказывает, что нанотрубки, полученные электродуговым способом, имеют структуру свитка, интеркалирование которого происходит не с торца, а через конечную сторону листа.

Нанотрубки, полученные методом химического напыления в парах, не подвержены реакции интеркалирования в описанных выше условиях, из чего авторы эксперимента делают заключение, что их структура близка к структуре "русской матрешки".

Следует иметь в виду, что идеализированная поперечная структура нанотрубок, в которой расстояние между соседними слоями близко к значению 0,34 нм и не зависит от аксиальной координаты, на практике искажается вследствие возмущающего воздействия соседних нанотрубок. Это наглядно продемонстрировано в одной из первых работ на данную тему [96]. С помощью электронного микроскопа было обнаружено 2–3%-ное уменьшение расстояния между слоями в области контакта двух соседних нанотрубок, одна из которых состоит из 10, а другая из 12 слоев. Оценки, выполненные с учетом ван-дер-ваальсовского взаимодействия атомов, количественно подтверждают этот эффект.

Другие отклонения от идеализированной структуры нанотрубок были обнаружены в работах [97–101]. Например, в работах [98, 99] при использовании электронной микроскопии высокого разрешения показано, что значительная часть многослойных нанотрубок имеет в сечении форму многоугольника, так что участки плоской поверхности соседствуют с участками поверхности высокой кривизны, которые содержат края с высокой степенью  $sp^3$ -гибридизованного углерода. Эти края ограничивают поверхности, составленные из  $sp^2$ -гибридизованного углерода, и определяют многие свойства нанотрубок. Более подробно влияние  $sp^3$ -дефектов на идеальную структуру поверхности нанотрубок изучалось в работах [100, 101], где, в частности, показано, что наличие дефектов приводит к искажению прямолинейной формы нанотрубки и придает ей форму гармошки с длиной волны, в 2–8 раз превышающей размер шестиугольного кольца.

Богатая информация о поперечной структуре многослойных нанотрубок представлена в работе [102], в которой, в отличие от традиционных подходов, электронный пучок при дифракционных измерениях ориентирован параллельно оси нанотрубки. Остановимся на этой работе подробнее. Пучки нанотрубок, экстрагированные из катодной сажи, пинцетом вводились в эпоксидную смолу. После трехдневного затвердевания при 60 °С из массы смолы с помощью алмазного ножа вырезались плоские образцы толщиной 20–30 нм, которые исследовались на электронном микроскопе высокого разрешения. Как следует из результатов наблюдений, один конец трубки обычно был присоединен к кусочку

пиролитического графита или к частице, имеющей форму многогранника. Другой конец нанотрубки замкнут, однако его форма ближе к конической, чем к сферической. Наблюдается широкое многообразие трубок различной конфигурации. Так, видна семислойная трубка с внутренним диаметром 2,04 нм ( $6 \times 0,34$  нм). Расстояния между слоями всегда близки к 0,34 нм. Видна также 32-слойная трубка с внутренним диаметром 3,4 нм ( $10 \times 0,34$  нм). С ростом числа слоев все больше проявляются отклонения от идеальной цилиндрической формы нанотрубки. В ряде случаев наблюдается многогранная форма внешней оболочки нанотрубки. Иногда поверхность нанотрубки покрыта тонким слоем нерегулярного (аморфного) материала. Ни на одном изображении не обнаружено замкнутой идеальной концентрической структуры в поперечном сечении.

Как поперечная, так и продольная структура многослойных нанотрубок в существенной степени зависят от метода их получения. При этом, как установлено в работах [76–81] методами электронной дифрактометрии, наибольшим разнообразием продольных структур отличаются многослойные нанотрубки, выращенные на поверхности металлических наночастиц в результате каталитического распада ацетилена. Внутренний диаметр таких нанотрубок обычно составляет единицы нанометра, внешний — несколько десятков нанометров, а длина — несколько десятков микрон. Около 10 % нанотрубок имеют форму регулярных спиралей с радиусом и шагом, различающимися в широких пределах. Трубки причудливым образом извиваются, скручиваются сами с собой и друг с другом, образуя витые спирали, веревки, петли и другие всевозможные структуры.

Наблюдения многослойных нанотрубок, полученных в дуговом разряде, показали, что расстояния между слоями могут меняться от стандартной величины 0,34 нм до удвоенного значения 0,68 нм. Это указывает на наличие дефектов в нанотрубках, когда один из слоев частично отсутствует.

Другой тип дефектов, нередко отмечаемых на графитовой поверхности многослойных нанотрубок, связан с внедрением в такую поверхность, состоящую преимущественно из правильных шестиугольников, некоторого количества пятиугольников или семиугольников. Наличие таких дефектов в структуре нанотрубок приводит к нарушению их цилиндрической формы, причем внедрение пятиугольника вызывает выпуклый изгиб, в то время как внедрение семиугольника способствует появлению вогнутого изгиба идеальной цилиндрической поверхности нанотрубки. Таким образом, подобные дефекты вызывают появление изогнутых и спиралевидных нанотрубок, причем наличие спиралей с постоянным шагом свидетельствует о более или менее регулярном расположении дефектов на поверхности нанотрубки. Детальное исследование этого вопроса представлено, в частности, в работе [104], где на основании результатов наблюдения изогнутых нанотрубок делаются выводы о наличии в их структуре семичленных углеродных колец. Условия получения нанотрубок соответствовали условиям синтеза фуллеренов. Катодный осадок состоял из серой цилиндрической оболочки и черного ядра. Это ядро помещали в метанол и обрабатывали ультразвуком в течение 10 мин, в результате чего получалась черная суспензия, после просушивания которой образовывался



черный порошок, содержащий нанотрубки, многогранники и аморфный углерод. В серой оболочке осадка нанотрубки практически отсутствовали. Электронный микроскоп высокого разрешения, изготовленный на основе полевого эмиссионного микроскопа, работал при напряжении 300 кВ и имел разрешение 0,20 нм. Минимальный диаметр электронного пучка составлял 3 нм. Наблюдались изогнутые нанотрубки, что свидетельствовало о наличии участков отрицательной кривизны, связанных с присутствием семиугольников или пар пятиугольник–семиугольник в структуре графита. Кривизна нанотрубки сопровождается либо изгибом, либо изломом графитовой поверхности.

#### 4. Электрические и магнитные свойства углеродных нанотрубок

##### 4.1. Электронные свойства и хиральность нанотрубок

Как уже отмечалось в предыдущем разделе статьи, электрические свойства однослойных нанотрубок в значительной степени определяются их хиральностью. Это следует из результатов многочисленных теоретических расчетов [17–24] (см. также весьма содержательную в методическом отношении работу [106]) плотности заполненных электронных состояний для углеродных нанотрубок. Указанные состояния формируются в результате делокализации  $2s$ - и  $2p$ -электронов атома углерода, причем  $2s$ -электроны при гибридизации заполняют области энергии ниже и выше уровня Ферми, в то время как  $2p$ -электроны — область вблизи уровня Ферми. При этом с изменением хиральности, а следовательно, и радиуса нанотрубки изменяется также и ширина запрещенной зоны, которая, как следует из расчетов, оказывается монотонно спадающей функцией радиуса.

Вместо введенных выше индексов  $(m, n)$ , определяющих хиральность нанотрубок, удобно использовать индекс  $k = m - 2n$  ( $m > 2n$ ), однозначным образом определяющий электронные характеристики нанотрубки заданного радиуса [21]. Так, трубка с  $k = 0$ , что соответствует углу хиральности  $\theta = \pi/6$ , обладает металлической проводимостью; при  $k = 3(q + 1)$  она представляет собой узкозонный полупроводник, а при  $k = 3q + 1$  и  $k = 3q + 2$  ( $q = 0, 1, 2, \dots$ ) — это полупроводник с умеренным значением ширины запрещенной зоны.

Количественные соотношения, связывающие между собой индексы хиральности идеальной однослойной нанотрубки, ее радиус и ширину запрещенной зоны, могут быть установлены лишь на основании модельных расчетов с использованием сильных упрощающих предположений. По этой причине результаты расчетов, выполненных различными авторами [17–24, 106], в деталях несколько отличаются друг от друга, однако характеризуются общими качественными тенденциями. Эти тенденции прослеживаются на рис. 9, где представлены вычисленные в работе [106] для различных значений индекса хиральности  $k$  зависимости ширины запрещенной зоны  $\varepsilon_g$  длинной однослойной нанотрубки от приведенного радиуса трубки  $R_d = R/d_0$ , выраженного в единицах расстояния между соседними атомами углерода на графитовой плоскости  $d_0 \approx 0,14$  нм. Здесь  $R$  — радиус нанотрубки, а ширина запрещенной зоны  $\varepsilon_g$  выражена в единицах  $\varepsilon_{pp}$  энергии взаимодействия двух  $p$ -электронов, принадлежащих соседним атомам угле-

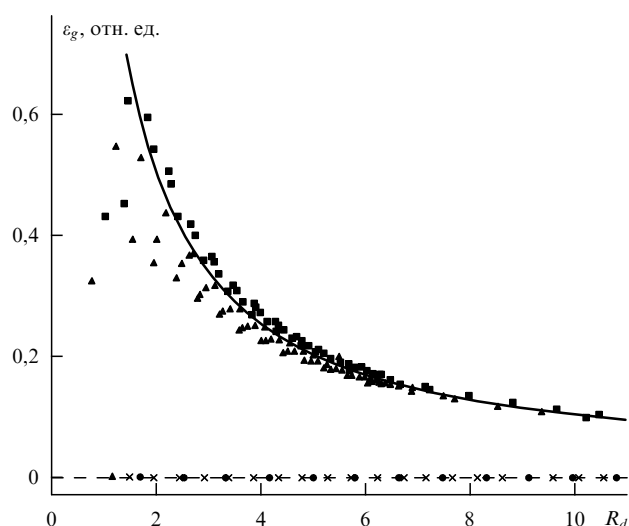


Рис. 9. Зависимость ширины запрещенной зоны длинной однослойной нанотрубки от приведенного радиуса  $R_d$  [106] для нанотрубок с различным значением индекса хиральности:  $\times$  —  $k = 0$ ,  $\bullet$  —  $k = 3(q + 1)$ ,  $\blacktriangle$  —  $k = 3q + 1$ ,  $\blacksquare$  —  $k = 3q + 2$ .

рода в графитовой решетке, которое приводит к образованию  $\pi$ -связи. Указанная энергия известна с ограниченной точностью, вследствие чего приводимые расчетные данные имеют качественный характер. Сплошной линией на рисунке показана зависимость  $\varepsilon_g = 1/R_d$ , установленная авторами [19] на основании упрощенного подхода без учета зависимости энергии взаимодействия  $p$ -электронов от радиуса нанотрубки. Обратно пропорциональная зависимость ширины запрещенной зоны от радиуса нанотрубки, как и утверждение о металлическом характере электронной проводимости нанотрубок с  $k = 0$ , сохраняют свою силу во всех модельных расчетах, предпринятых до настоящего времени.

##### 4.2. Проводимость нанотрубок

Электропроводность углеродных нанотрубок является ключевым параметром этих объектов, от величины и возможности измерения которого зависят перспективы их использования в целях дальнейшей миниатюризации устройств микроэлектроники. Несмотря на многочисленные усилия, предпринимаемые в этом направлении, до сих пор отсутствуют надежные экспериментальные данные, подтверждающие цитированные ранее теоретические предсказания [17–24, 106] о связи электропроводности индивидуальной нанотрубки с ее хиральностью. Это обусловлено, с одной стороны, трудностями получения и отождествления нанотрубок с определенной хиральностью, а с другой стороны — трудностями при измерении электропроводности индивидуальных нанотрубок.

В силу указанных трудностей в первых экспериментах по установлению электропроводности нанотрубок исследовались не столько индивидуальные нанотрубки, сколько материалы, изготовленные на основе большого числа нанотрубок, обладающих различными характеристиками. Так, в одной из наиболее содержательных работ подобного рода [108] детально исследуются электрические и оптические характеристики пленки из продольно ориентированных нанотрубок. Для изготовления таких пленок [109] исходная сажа, полученная описанным выше

методом [6], диспергировалась с помощью ультразвука в этаноле, после чего для удаления крупных агломератов ее помещали в центрифугу и пропускали через керамический фильтр. Образующийся осадок, содержащий большое количество нанотрубок, наносили на тефлоновую подложку. В результате значительная часть нанотрубок оказывалась ориентированной перпендикулярно плоскости тефлонового слоя ( $\beta$ -ориентация). Мягкое поглаживание полученного таким образом слоя ориентированных нанотрубок с помощью тефлоновой ленты приводило к изменению их ориентации в направлении, параллельном поверхности подложки ( $\alpha$ -ориентация). При этом, как следует из результатов наблюдений, выполненных с помощью электронного микроскопа, наряду с нанотрубками на поверхности подложки оставались наночастицы углерода, имеющие форму многогранника.

Как показывают результаты четырехконтактных измерений температурных зависимостей удельного сопротивления пленки нанотрубок, выполненных в диапазоне температур  $0,03 < T < 300$  К, величина сопротивления, измеренного в направлении, совпадающем с направлением ориентации нанотрубок  $R_{\text{пар}}$ , изменяется в диапазоне от 1 до  $0,08$  Ом см. При этом характер температурной зависимости сопротивления близок к зависимости  $T^{-1/2}$ . Аналогичной функцией описывается и температурная зависимость сопротивления  $R_{\text{перп}}$ , измеренного в поперечном направлении. Анизотропия сопротивления  $R_{\text{перп}}/R_{\text{пар}}$  близка к 8 и практически не зависит от температуры. При температурах ниже  $0,1$  К обе зависимости выходят на насыщение. Как видно из сравнения результатов измерений с приведенными ниже данными, полученными для индивидуальных нанотрубок, величина удельного сопротивления пленки нанотрубок существенно превышает значение, характеризующее индивидуальную нанотрубку, удельное сопротивление которой, в свою очередь, близко к соответствующему значению для графита. Отсюда следует, что удельное сопротивление пленки нанотрубок определяется не столько самими нанотрубками, сколько точками контакта между отдельными нанотрубками, так что за перенос заряда ответствен прыжковый механизм. Наличие анизотропии указывает на то, что число точек контакта на единицу длины в продольном направлении значительно меньше, чем в поперечном. Падение сопротивления с ростом температуры указывает на активационный характер прыжкового переноса заряда. При очень низких температурах основным механизмом проводимости остается квантовое подбарьерное туннелирование, которое ограничивает сопротивление. Обработка экспериментальных данных позволила оценить высоту потенциального барьера ( $10$  мэВ) и длину прыжка ( $10$  нм).

В той же работе [108] измерялись температурные зависимости коэффициента Холла для продольной и поперечной ориентаций нанотрубок в пленке. По результатам измерений, выполненных в том же температурном диапазоне, этот параметр плавно спадает примерно от  $0,4$  до  $0,1$  см<sup>3</sup> Кл<sup>-1</sup> при незначительной анизотропии. Обработка этих данных дает верхнюю оценку для концентрации носителей ( $1,6 \times 10^{19}$  см<sup>-3</sup>), которая позволяет считать, что пленка нанотрубок относится, как и графит, к полуметаллам.

Более резкий спад электросопротивления нанотрубок с температурой наблюдался в работах [110–112], в

которых исследовались индивидуальные многослойные нанотрубки, как правило, собранные в пучки. Материал, полученный стандартным методом [6], содержал несколько пучков нанотрубок и множество единичных трубок со средним диаметром  $18$  нм. Этот материал наносился на подложку из оксида кремния, значительная площадь которой была покрыта системой золотых полосок. После испарения тонкой золотой пленки на подложку методом Ленгмюра–Блоджетта наносилось несколько слоев отрицательного электронного резиста. Затем с помощью сканирующего электронного микроскопа удалялся слой резиста, расположенный на пути от нанотрубки к заранее выбранным золотым пластинам. Нераскрытые части золотой пленки растворялись в этаноле, а обнаженные ее участки удалялись травлением ионами Ag. Таким образом получались четыре электрически связанных нанотрубки или пучка. Измерения электрических характеристик проводились на трубке диаметром  $20$  нм с расстоянием между контактами  $800$  нм. Температурные зависимости проводимости представлены на рис. 10. При  $T \geq 1$  К проводимость является линейной функцией логарифма температуры и выходит на насыщение при меньших температурах.

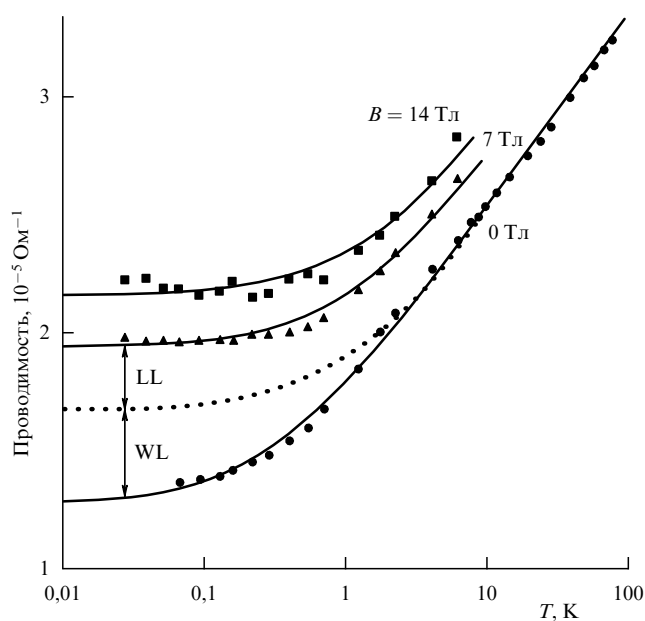


Рис. 10. Температурные зависимости проводимости индивидуальной многослойной нанотрубки длиной  $200$  нм и диаметром  $20$  нм, измеренные в работе [110] при различных значениях напряженности магнитного поля. Стрелками показан вклад в величину магнитосопротивления слабой локализации (WL) и уровней Ландау (LL).

Электропроводность пучков нанотрубок существенно изменяется в результате интеркалирования материала донорами либо акцепторами электронов. Этот эффект, аналогичный известному эффекту, наблюдаемому в случае фуллеренов, был продемонстрирован недавно в работе [92], где предметом исследования служили пучки однослойных нанотрубок с преимущественной хиральностью  $(10,10)$ . Методика получения исходных пучков нанотрубок, основанная на облучении поверхности графита двумя лазерными лучами в присутствии биметаллического катализатора, подробно описана выше (см. раздел 2.4) [71]. В качестве акцептора

электронов использовался  $\text{Vg}_2$ , а роль донора играл К. Как установлено в экспериментах, интеркалирование пучка нанотрубок молекулами  $\text{Vg}_2$  в примерном соотношении  $\text{C}_{52}\text{Vg}_2$  вызывает снижение удельного сопротивления образца при комнатной температуре с 0,016 до 0,001 Ом см. Сопротивление характеризуется слабой температурной зависимостью и возрастает примерно на 50 % при повышении температуры от 150 до 450 К. Интеркалирование образца калием в примерном соотношении  $\text{K}\text{C}_8$  приводит к почти двадцатикратному снижению сопротивления при комнатной температуре. При этом также наблюдается слабо возрастающая температурная зависимость сопротивления в диапазоне температур 100–300 К. Такая особенность указывает на металлический характер проводимости допированных пучков нанотрубок. Как следует из измерений спектров комбинационного рассеяния образцов [136], изменение проводимости пучков нанотрубок при допировании является результатом передачи заряда между донорами (акцепторами) электронов и нанотрубками. Это свидетельствует об ионной природе проводимости, так что в результате интеркалирования повышается концентрация носителей в образце.

Детальные измерения электропроводности индивидуальных нанотрубок выполнены авторами превосходной работы [115], в которой использовалась оригинальная четырехзондовая методика измерений. Нанотрубки, приготовленные стандартным методом в электрической дуге, для повышения качества отжигались в атмосфере аргона при  $T = 3120$  К в течение 15 мин, после чего напылялись на поверхность оксида кремния в промежуток между золотыми пластинами. Нанотрубки длиной 2–4 мкм визуализировались в результате облучения поверхности пучком ионов Ga энергией 30 кэВ и током 4 пА, что обеспечивало поверхностную плотность облучения на уровне  $2 \times 10^{14}$  см $^{-2}$ . Электропроводность измерялась четырехзондовым методом, для чего на поверхность подложки, содержащую нанотрубку, напылялось четыре вольфрамовых проводника толщиной 80 нм так, как схематически показано на рис. 11. Напыление осуществлялось ионно-индуцированным методом с использованием в качестве носителя W газообразного  $\text{W}(\text{CO})_6$ . Каждый из проводников имел контакт с одной из золотых пластин. Расстояние между контактами на нанотрубке составляло от 0,3 до 1,0 мкм.

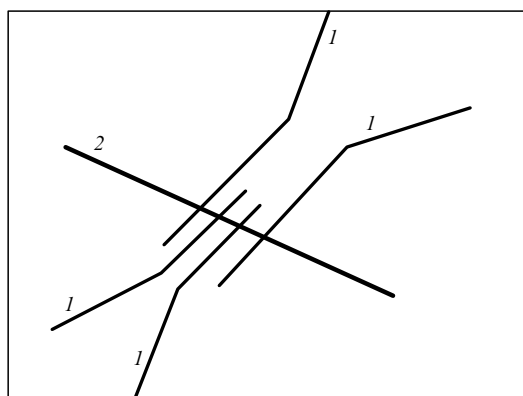


Рис. 11. Схема измерения электросопротивления индивидуальных нанотрубок четырехзондовым методом [115]: 1 — вольфрамовые контакты толщиной 80 нм; 2 — нанотрубка.

Таблица 4. Результаты четырехзондовых измерений проводимости различных нанотрубок при комнатной температуре [115]

№ трубки	Радиус, нм	Расстояние между контактами, мкм	Сопротивление, Ом	Удельное сопротивление, Ом мкм $^{-1}$	Удельное сопротивление, Ом см
1	5,0	1,0	$\geq 10^8$	$\geq 10^8$	$\geq 0,8$
2	10,2	0,3	$10,8 \times 10^3$	$3,6 \times 10^4$	$1,2 \times 10^{-4}$
3	$\sim 3,0$	0,35	$10,5 \times 10^3$	$3,0 \times 10^4$	$7,5 \times 10^{-5}$
4	6,3	0,5	$2,4 \times 10^8$	$4,8 \times 10^8$	5,8
5	3,6	0,9	$\geq 10^6$	$\geq 10^6$	$> 4 \times 10^{-3}$
6	9,10	1,0	$2,0 \times 10^2$	$2,0 \times 10^2$	$5,1 \times 10^{-6}$
7	6,1	0,5	$4,3 \times 10^4$	$8,6 \times 10^4$	$9,8 \times 10^{-4}$
8	7,4	0,5	$6,0 \times 10^5$	$1,2 \times 10^4$	$2,0 \times 10^{-4}$

Результаты измерений приведены в табл. 4. Как видно, сопротивление нанотрубок изменяется в значительных пределах. Минимальное значение удельного сопротивления нанотрубок ( $5,1 \times 10^{-6}$  Ом см) на порядок ниже значения  $3,8 \times 10^{-5}$  Ом см, измеренного для кристаллического графита в поперечном направлении (вдоль плоскости графитовых слоев) [116]. Температурные зависимости сопротивления нанотрубок, полученные в описываемом эксперименте, также отличаются значительным разнообразием. Некоторые из этих зависимостей представлены на рис. 12. Наблюдаются как растущие, так и падающие температурные зависимости, причем наиболее резкий спад сопротивления с температурой проявляет нанотрубка № 6, имеющая минимальное абсолютное значение удельного сопротивления. Наиболее плавной (падающей) температурной зависимостью сопротивления характеризуются нанотрубки № 2, 3, 7 и 8. Из анализа этих зависимостей следует, что ширина запрещенной зоны нанотрубок не превышает 0,1 эВ. Это позволяет полагать, что, несмотря на существенные различия абсолютных значений удельного сопротивления, проводимость указанных нанотрубок имеет единую, металлическую природу. Проводимость нанотрубок № 1, 4 и 5 вряд ли имеет металлический характер, на что указывают, во-первых, более высокие абсолютные значения удельного сопротивления, а во-вторых, — более резкий спад температурной зависимости сопротивления (представлена на рис. 12б в полулогарифмическом масштабе), свидетельствующий об активационной природе этой зависимости. Выполненная на основании этих измерений оценка ширины запрещенной зоны для нанотрубок № 4 и № 5 дает значения 0,1 и 0,3 эВ соответственно.

Следует обратить внимание на некоторое отличие результатов рассматриваемой работы [115] от данных, полученных в работах [110–112], где для измерения электропроводности индивидуальных нанотрубок использовался двухзондовый метод. При этом, в отличие от результатов работы [115], в которой наблюдались небольшое положительное магнитосопротивление и слабо возрастающая температурная зависимость сопротивления нанотрубок, в [110–112] установлено значительное отрицательное магнитосопротивление и логарифмический спад сопротивления с температурой ( $R(T) \approx -\log T$ ). Этот факт противоречит цитированным выше результатам измерений, согласно которым нанотрубки обладают ярко выраженным отрицательным магнитосопротивлением. Такое противоречие указывает на многообразие типов нанотрубок с отличаю-

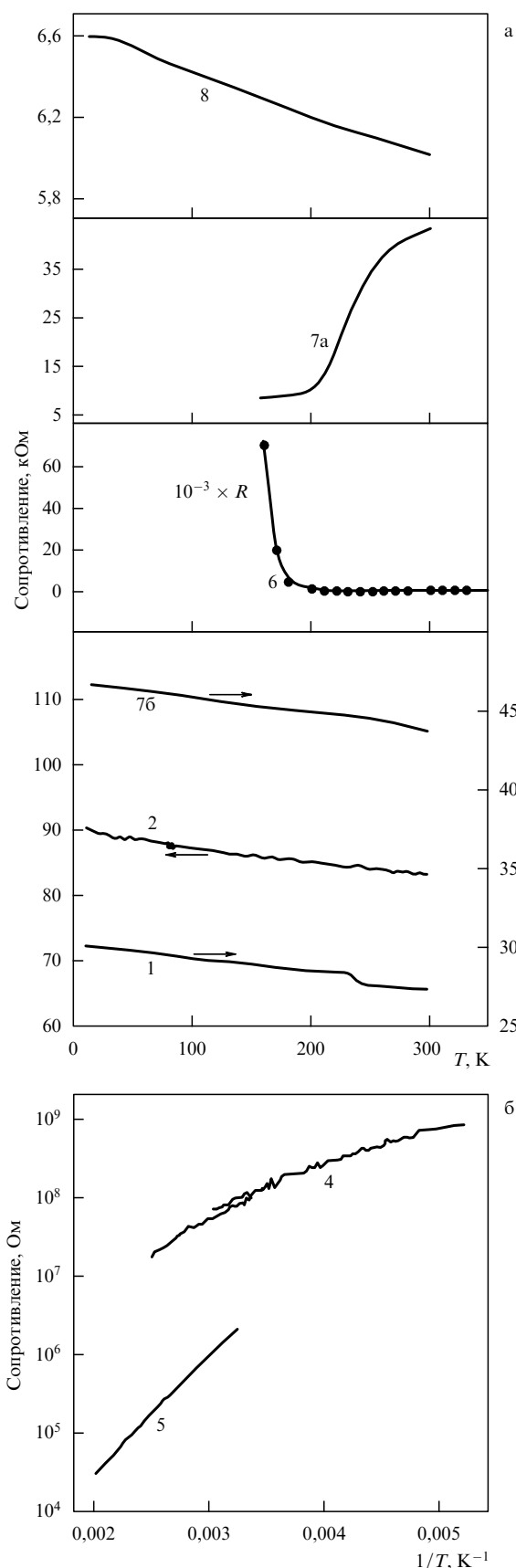


Рис. 12. Температурные зависимости электросопротивления индивидуальных нанотрубок, полученные четырехзондовым (а) и двухзондовым (б) методами в работе [115]. Цифры у кривых соответствуют номерам трубок в табл. 4.

щими свойствами, причем свойства нанотрубок в существенной степени зависят от условий их получения.

Еще одно противоречие присуще экспериментальным данным об электропроводящих свойствах нанотрубок — различие удельной электропроводности индивидуальных нанотрубок и жгутов, составленных из большого количества нанотрубок. Как следует из работы [120], где измерены транспортные и магнитные характеристики пленок нанотрубок, собственное сопротивление нанотрубок, оцененное из измерений ширины линии электронного спинового резонанса, примерно на два порядка ниже результата, полученного для пленок нанотрубок на основании прямых измерений четырехконтактным методом. Это подтверждает определяющую роль контактов между трубками в сопротивлении пленки, отмечавшуюся также авторами работы [121].

Отмеченная неоднозначность электрических и магнитных характеристик индивидуальных нанотрубок в значительно меньшей степени присуща однослойным нанотрубкам с преимущественной хиральностью (10, 10). Такие нанотрубки получают методом лазерного испарения графита в присутствии Ni/Co-катализатора, как подробно описано выше [71]. Эта методика дает образцы нанотрубок с преобладанием armchair-структуры диаметром 1,38 нм и длиной порядка микрометра. Проводимость индивидуальных нанотрубок такого типа при комнатной температуре измерялась в работе [117] с использованием образца длиной 3 мкм при расстоянии между контактами 140 нм. Измеренное значение сопротивления составило 550 кОм. Сопротивления контактов оцениваются в 300 кОм при комнатной температуре и 1 МОм при 4 К. Анализ вольт-амперных характеристик образца, полученных при различных напряжениях смещения, показывает, что нанотрубки ведут себя как квантовые проводники, проводимость которых осуществляется между ясно различаемыми дискретными электронными состояниями с длиной когерентного взаимодействия, по крайней мере превышающей расстояние между контактами (140 нм).

#### 4.3. Эмиссионные характеристики нанотрубок

Значительный научный и прикладной интерес представляет возможность использования нанотрубок в качестве источника автоэлектронной эмиссии. Это свойство связано с чрезвычайно малыми поперечными размерами нанотрубок, благодаря чему в области вблизи ее вершины имеет место значительное увеличение напряженности электрического поля по отношению к значению, усредненному по всему межэлектродному промежутку. Результаты измерения [108] эмиссионных характеристик нанотрубок, ориентированных перпендикулярно плоскости подложки, представлены на рис. 13. С площади около  $1 \text{ мм}^2$  при напряжении около 500 В получен ток эмиссии порядка 0,5 мА. Эти данные находятся в хорошем соответствии с известным выражением Фаулера–Нордгейма

$$I = CE^* \exp\left(-\frac{K\phi^{3/2}}{E^*}\right),$$

где  $C$  и  $K$  — постоянные,  $\phi$  — работа выхода электрона,  $E^*$  — напряженность электрического поля в точке, из которой происходит эмиссия электронов. Поскольку эта точка находится вблизи заостренной вершины нано-

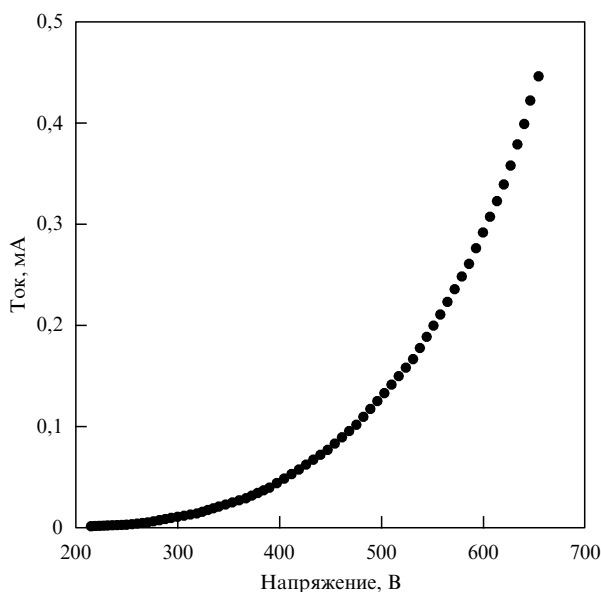


Рис. 13. Вольт-амперная характеристика пленки автоэлектронной эмиссии нанотрубок, ориентированных перпендикулярно плоскости подложки [108]. Площадь эмиттирующего участка составляет около  $1 \text{ мм}^2$ .

трубки, указанное значение напряженности электрического поля существенно превышает среднее значение этого параметра  $E$ . Тем самым имеет место известный эффект усиления поля, величина которого  $E^*/E$  равна примерно 1000, если принять работу выхода электрона близкой к величине  $\phi = 5 \text{ эВ}$ , характеризующей поверхность графита. Этот результат делает пленки нанотрубок весьма привлекательным объектом для применения в электронике в качестве холодных эмиттеров.

Измерения функции распределения эмиттируемых электронов по энергиям показали, что при низких токах эмиссии она состоит из отдельных пиков шириной около  $0,12 \text{ эВ}$ , которые приписываются эмиссии из отдельных нанотрубок. При повышении тока эмиссии эти пики перекрываются, причем расстояние между ними остается на уровне  $0,1\text{--}0,2 \text{ эВ}$ . Такой результат указывает на различия в положениях дискретных электронных уровней индивидуальных нанотрубок относительно уровня Ферми.

Эмиссионные характеристики нанотрубок исследовались также в работах [118, 119], где нанотрубки проявили себя как источник не только автоэлектронной эмиссии, но и интенсивной термоэлектронной эмиссии при относительно низких температурах. Пленки нанотрубок получали двумя способами, один из которых состоит в испарении графита в вакууме под действием электронного пучка с последующим осаждением атомов углерода на подложке, а другой основан на использовании плазменного осаждения при выборе соответствующего режима. При этом отдельно исследовались однослойные нанотрубки диаметром  $0,8\text{--}1,1 \text{ нм}$ , скрученные в жгуты диаметром  $10\text{--}30 \text{ нм}$  и нанесенные на кварцевую подложку, и многослойные нанотрубки диаметром  $10\text{--}30 \text{ нм}$ , нанесенные на кремниевую подложку. Толщина пленок составляла  $0,2\text{--}0,4 \text{ мкм}$ . В экспериментах по исследованию эмиссионных свойств нанотрубок в качестве анода использовался молибденовый стержень диаметром  $0,6 \text{ мм}$ , отстоящий от поверхности пленки на

расстоянии  $15 \text{ мкм}$ . Автоэлектронная эмиссия однослойных нанотрубок наблюдалась при напряженности поля  $16 \text{ В мкм}^{-1}$ ; при этом плотность тока эмиссии составляла  $0,03 \text{ А см}^{-2}$ . Вольт-амперная характеристика процесса хорошо описывается известным выражением Фаулера – Нордгейма, что подтверждает автоэлектронную природу эмиссии. Максимально достижимое значение плотности тока автоэлектронной эмиссии сопоставимо с лучшими результатами, полученными для алмазоподобных пленок, и составляет  $3 \text{ А см}^{-2}$ . Автоэлектронная эмиссия многослойных нанотрубок возможна при более высоких значениях напряженности поля, однако при этом достигаются примерно такие же значения плотности тока, как и в случае однослойных нанотрубок. Обработка вольт-амперных характеристик автоэлектронной эмиссии позволила авторам оценить работу выхода электрона с поверхности пленок. Эта величина оказалась равной  $1 \text{ эВ}$ , что позволяет отнести нанотрубки к лучшим материалам, используемым в качестве холодного катода. В экспериментах по исследованию термоэлектронной эмиссии нагрев поверхности пленок осуществлялся с помощью лампы инфракрасного диапазона. Вклад термоэлектронной эмиссии становится заметным при температуре поверхности пленки  $473 \text{ К}$  и преобладает при  $723 \text{ К}$ .

#### 4.4. Магнитные свойства нанотрубок

Одно из примечательных свойств нанотрубок — ярко выраженная зависимость их электропроводности от магнитного поля. При этом в большинстве экспериментов наблюдается рост проводимости с магнитным полем. Это можно видеть, в частности, из представленных на рис. 10 температурных зависимостей электропроводности индивидуальной нанотрубки, измеренных при различных значениях магнитного поля. На рисунке 14 приведены зависимости магнитной добавки к проводимости от величины магнитного поля, измеренные при различных температурах. Наблюдаемый рост проводи-

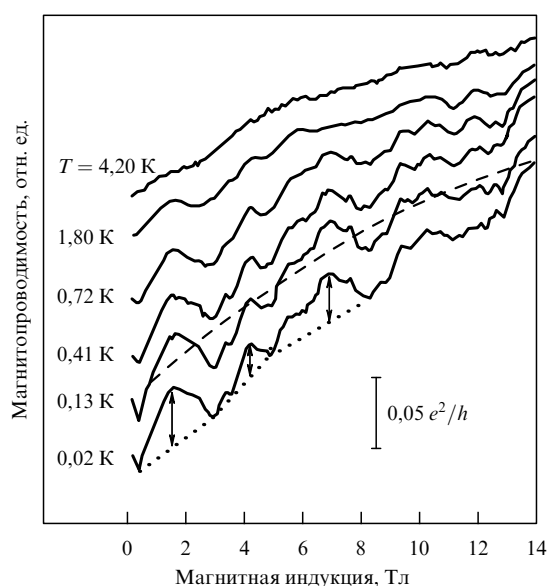


Рис. 14. Зависимости магнитной добавки к проводимости индивидуальной многослойной нанотрубки длиной  $200 \text{ нм}$  и диаметром  $20 \text{ нм}$  от величины внешнего магнитного поля, измеренные в работе [110] при различных температурах.

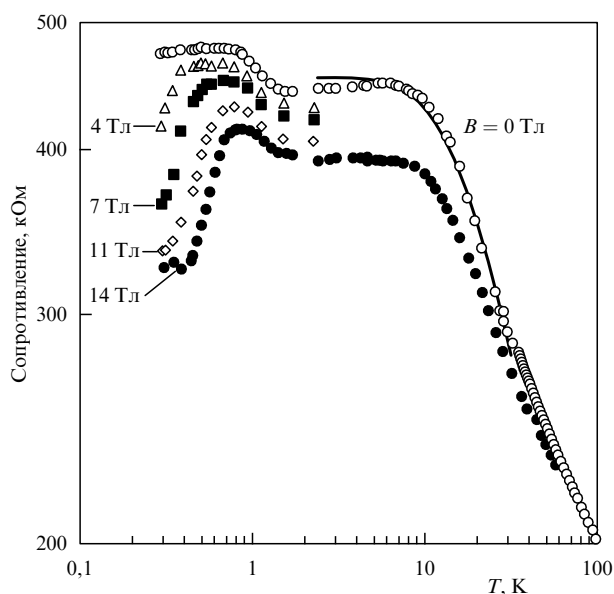


Рис. 15. Температурные зависимости сопротивления единичного жгута нанотрубок диаметром 50 нм, измеренные в работе [112] при различных значениях внешнего магнитного поля.

мости нанотрубок с увеличением магнитного поля находится в соответствии с результатами модельных представлений [113], согласно которым магнитное поле, приложенное перпендикулярно оси образца, приводит к образованию уровня Ландау в точке пересечения валентной зоны и зоны проводимости. В результате плотность состояний на уровне Ферми возрастает, вследствие чего проводимость увеличивается. В рамках данной модели ожидается, что при низких температурах магнитосопротивление не зависит от температуры, а при температурах, больших или порядка ширины уровня Ландау, оно падает с температурой. Эта зависимость согласуется с результатами измерений электрического сопротивления жгутов многослойных нанотрубок диаметром около 50 нм, полученными авторами работы [112] и представленными на рис. 15. При этом обнаружено, что удельное сопротивление жгута существенно зависит от температуры, при которой производится обработка нанотрубок. Так, изменение температуры обработки от 1000 до 3000 К приводит к снижению удельного сопротивления нанотрубок, полученных путем напыления, от  $10^{-5}$  до  $10^{-6}$  Ом м. Наблюдаемые особенности на температурной зависимости сопротивления и магнитосопротивления жгутов нанотрубок при  $T < 2$  К представляются неожиданными и требуют объяснения. В этой области температур на тенденцию устойчивого роста проводимости с температурой накладываются флуктуации, приписываемые процессам интерференции электронов конкретного образца с перпендикулярным магнитным полем (эффект Ааронова–Бома). Аналогичные результаты получены для зависимости проводимости нанотрубок, собранных в пучки, от температуры и внешнего магнитного поля авторами работы [114]. Согласно их измерениям удельное сопротивление пучков нанотрубок диаметром в несколько десятков нанометров составляет  $0,65 \times 10^{-4}$  и  $1,6 \times 10^{-4}$  Ом м при  $T = 300$  К и 5 К соответственно.

Значительный интерес представляет характер изменения электрических и магнитных свойств нанотрубок при

легировании материала атомами металла. Интерес к этому вопросу объясняется открытием высокотемпературной (до 40 К) сверхпроводимости кристаллических фуллеренов, допированных атомами щелочных металлов, и надеждами на обнаружение аналогичных явлений в случае нанотрубок. Детальные измерения магнитосопротивления многослойных нанотрубок, плотноупакованных в жгуты с внешним диаметром в несколько десятков нанометров и интеркалированных калием, выполнены в работах [122, 93]. Исследованные образцы представляли собой жгуты нанотрубок, образующие нитеподобные структуры длиной до 3 мм и диаметром 0,1 мм. Условия изготовления образцов детально описаны в разделе 3.4.

Интеркалированный материал чувствителен к влажности воздуха. Вследствие гидролиза процесс интеркаляции полностью обращается при выдержке на открытом воздухе в течение нескольких дней. После промывания водой и просушивания таких реинтеркалированных трубок они полностью восстанавливают свой первоначальный внешний вид под микроскопом.

Образцы проявляют отрицательное магнитосопротивление при  $T = 1,8$  К. В отличие от исходного образца, для которого наблюдаются осцилляции магнитосопротивления с изменением магнитного поля, для интеркалированных образцов наблюдается плавный спад. Материал получен в дуговом разряде с графитовыми электродами, горящем в атмосфере Не. Жгуты образуют волокнистые структуры длиной 1–3 мм и диаметром около 0,1 мм, к которым подведены электрические контакты. Измерения проводились с помощью стандартной двухконтактной методики с магнитным полем, приложенным перпендикулярно оси образца до и после интеркаляции. Результаты измерений температурной зависимости проводимости неинтеркалированных и интеркалированных образцов сравниваются на рис. 16. Как видно, при  $T < 10$  К эта зависимость имеет вид, характерный для полупроводников ( $G \propto \ln T$ ). В результате интеркалирования К зависимости проводимости нанотрубок от температуры и магнитного поля претер-

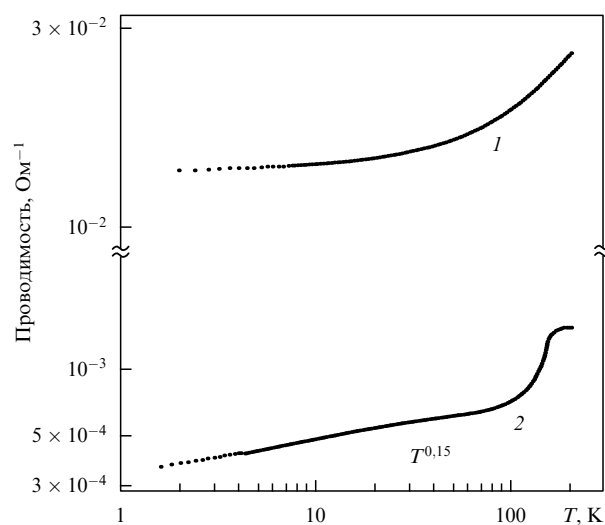


Рис. 16. Температурные зависимости жгута нанотрубок длиной 1–3 мм и диаметром около 0,1 мм, измеренные до (1) и после (2) интеркаляции атомами К [122, 93]. Массовое содержание К в образце 15–30 %.

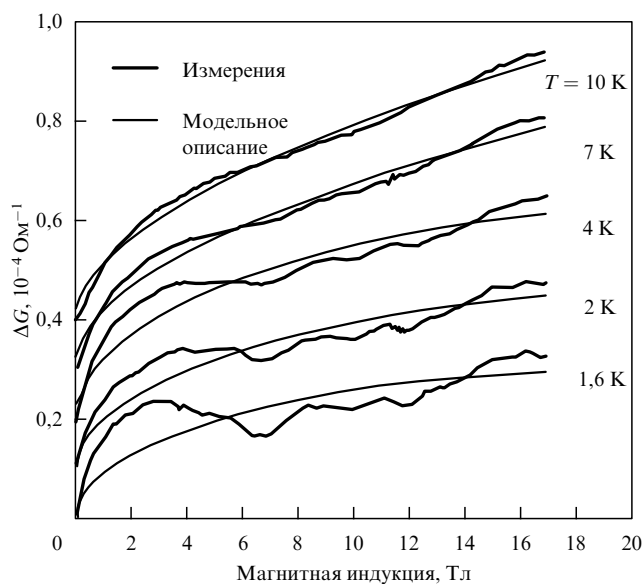


Рис. 17. Зависимости обусловленной влиянием магнитного поля добавки к электропроводности интеркалированного К жгута нанотрубок длиной 1–3 мм и диаметром около 0,1 мм от магнитного поля, измеренные при различных температурах [122, 93]. Массовое содержание К в образце 15–30 %. Для удобства анализа кривые сдвинуты по вертикали последовательно на  $10^{-5} \text{ Ом}^{-1}$  каждая.

певают значительные изменения (см. рис. 16, 17). В противоположность графиту, проводимость которого в направлении графитовой плоскости при интеркалировании К возрастает на четыре порядка [124], проводимость пучков нанотрубок в результате интеркалирования К снижается на два порядка, оставаясь возрастающей с увеличением температуры. Вероятно, это объясняется не столько снижением проводимости индивидуальных нанотрубок, сколько разупорядочением их взаимного расположения и ослаблением их взаимосвязи.  $G \propto T^{0,15}$  при  $T < 100 \text{ K}$ , резко возрастает при  $T = 100 \text{ K}$  и при больших температурах начинает зависеть от времени.

Измеренные при различных температурах зависимости обусловленной влиянием магнитного поля добавки к проводимости жгута нанотрубок, интеркалированного калием, от величины этого поля показаны на рис. 17 [122, 93]. Эти зависимости представляют собой плавно возрастающую функцию, на которую накладываются осцилляции, аналогичные наблюдавшимся при исследовании индивидуальной многослойной нанотрубки [110] (см. рис. 14). Наличие осцилляций указывает на когерентный характер переноса заряда в значительной части объема образца.

Важным параметром, характеризующим магнитные свойства материала, является его магнитная восприимчивость. Этот параметр для жгута нанотрубок определялся в работах [123, 125, 126]. Результаты, полученные в [125], сравниваются на рис. 18 с соответствующими данными для других форм углерода. Измерения проводились с помощью СКВИД-магнетометра. Для получения нанотрубок, собранных в жгуты неупорядоченной ориентации, использовался дуговой разряд с графитовыми электродами, горящий в атмосфере He. Большая отрицательная магнитная восприимчивость нанотрубок указывает на их диамагнитные свойства. Можно предположить, что диамагнетизм нанотрубок обусловлен протеканием электронных токов по их окружности. Как

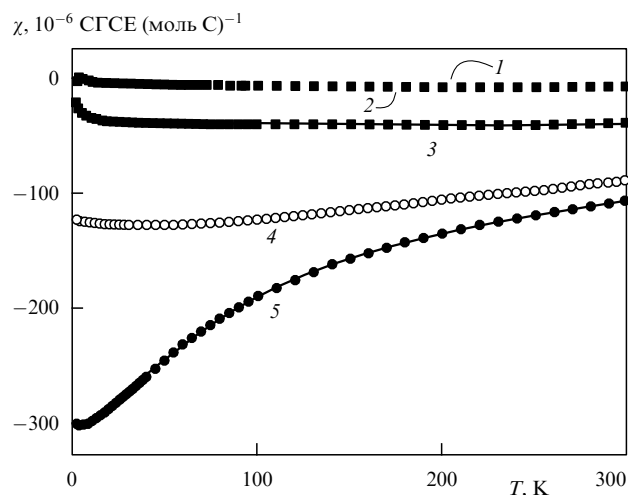


Рис. 18. Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi$  различных форм углерода (усреднено по ориентациям) [125]: 1 — кристаллический фуллерен  $\text{C}_{60}$ ; 2 — алмаз; 3 — активированный уголь; 4 — высокоориентированный пиролитический графит; 5 — нанотрубки.

следует из измерений, величина  $\chi$  не зависит от ориентации образца, что связано с его неупорядоченной структурой. Относительно большое значение  $\chi$  указывает на то, что, по крайней мере, в одном из направлений эта величина сравнима с соответствующим значением для графита или превышает его. Разительное отличие температурной зависимости магнитной восприимчивости нанотрубок от соответствующих данных для других форм углерода может служить еще одним свидетельством того, что углеродные нанотрубки являются отдельной самостоятельной формой углерода, свойства которой принципиально отличаются от свойств углерода в других состояниях.

## 5. Применения нанотрубок

### 5.1. Технологические применения нанотрубок

Описанные выше физико-химические свойства углеродных нанотрубок, позволяющие рассматривать данный объект как материал, обладающий уникальными характеристиками, могут быть положены в основу разнообразных применений этого материала. К настоящему времени мировой объем производства нанотрубок исчисляется килограммами в год, что определяет их весьма высокие продажные цены (на уровне сотни долларов за грамм). В такой ситуации вопрос о возможности широкомасштабных практических применений нанотрубок должен решаться по мере увеличения их производства и соответственно снижения их цены. Заметим, что аналогичное положение имеет место с фуллеренами, объем производства которых, однако, примерно на порядок выше. В связи с этими замечаниями ниже рассмотрены некоторые потенциальные возможности применения нанотрубок, основанные на результатах исследования их физико-химических свойств и предварительных экспериментальных данных. Вопрос о практической реализации этих возможностей может быть решен в результате развития соответствующих технологий крупномасштабного получения нанотрубок по сравнительно невысоким ценам.

В основе многих технологических применений нанотрубок лежит такое их свойство, как высокая удельная поверхность. Образование нанотрубками многократно скрученных между собой случайным образом ориентированных спиралевидных структур приводит к возникновению внутри материала нанотрубок значительного количества полостей нанометрового размера, доступных для проникновения извне жидкостей или газов. В результате удельная поверхность материала, составленного из нанотрубок, оказывается близкой к соответствующей величине для индивидуальной нанотрубки. Это значение в случае однослойной нанотрубки составляет около  $600 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ . Столь высокое значение удельной поверхности нанотрубок открывает возможность их использования в качестве пористого материала в фильтрах, в аппаратах химической технологии и др.

Одним из показательных примеров, демонстрирующих возможность эффективного применения нанотрубок в химической технологии, может служить опубликованная недавно работа [31], в которой материал нанотрубок используется в качестве несущей подложки для осуществления гетерогенного катализа. Смесь 1 г нанотрубок и 20 мл  $\text{HNO}_3$ , содержащей 1,25 г раствора  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  (8 % Pd), выдерживалась в течение 24 ч в масляной бане при  $T = 120^\circ\text{C}$ . После высушивания в печи при  $T = 100 - 120^\circ\text{C}$  в течение 3–12 ч смесь восстанавливалась в потоке водорода ( $20 \text{ мл мин}^{-1}$ ) при повышении температуры от комнатной до  $250^\circ\text{C}$  со скоростью  $10^\circ\text{C мин}^{-1}$  и выдерживалась при  $T = 250^\circ\text{C}$  в течение 3,5 ч. Полученный таким образом каталитический материал содержал 10 массовых % Pd. Аналогичным образом были приготовлены никелевый и рутениевый катализаторы на подложке из нанотрубок. Удельная поверхность открытых и закрытых нанотрубок, определенная методом физической сорбции  $\text{N}_2$  при  $T = -196^\circ\text{C}$ , оказалась равной 21 и  $36 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$  соответственно. Каталитические свойства металлов на подложке из нанотрубок исследовались на примере реакций жидкофазной гидрогенизации *p*-нитротолуола и газофазной гидрогенизации CO. В первом случае 0,23 г Pd на подложке из нанотрубок смешивались с 1,377 г *p*-нитротолуола в 100 мл метанола. Реактор быстро нагревался от комнатной температуры до  $T = 100^\circ\text{C}$  и выдерживался при этой температуре в течение часа в атмосфере  $\text{H}_2$  под давлением в 14,5 атм, после чего реакция прерывалась в водяной бане при комнатной температуре. Газофазная гидрогенизация CO проводилась в кварцевой трубке диаметром 4 мм, заполненной 0,05 г металла на подложке из нанотрубок, через которую прокачивалась смесь  $\text{CO}/\text{H}_2$  в отношении 1:14,4 при атмосферном давлении и температуре 300–350 °C. Как показывают результаты исследований, гидрогенизация *p*-нитротолуола (4-нитрометилбензола) до *p*-толуидина (4-метиланилина) с использованием 10%-ной смеси Pd с открытыми нанотрубками в метаноле приводит к 75%-ной конверсии без образования побочных продуктов. Для замкнутых трубок этот показатель составляет 61,7 %. Данные о глубине конверсии при газофазной каталитической гидрогенизации CO до  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$  с использованием 10%-ной смеси различных металлов с открытыми и замкнутыми нанотрубками при  $T = 300^\circ\text{C}$  представлены в табл. 5. Для сравнения приведено значение каталитической активности катализатора на основе графита. Как видно, каталитическая эффективность открытых нанотрубок заметно превышает соответствующий параметр для замкнутых нанотрубок и для графита. Наблюдения, выполненные с помощью электронного микроскопа высокого разрешения, показывают, что частицы палладия, прикрепленные к поверхности нанотрубок, имеют поперечный размер

**Таблица 5.** Эффективность различных катализаторов на основе нанотрубок по отношению к реакции каталитической газофазной гидрогенизации CO [31]

Катализатор	Глубина конверсии CO, %
10 % Ru на открытых нанотрубках	99,9
10 % Ru на замкнутых нанотрубках	25,0
10 % Ru на графите	5,5
10 % Ni на открытых нанотрубках	88,6
10 % Ni на замкнутых нанотрубках	66,3

около (и менее) 5 нм, причем частицы меньшего размера заполняют открытые нанотрубки. Повышенная каталитическая активность открытых нанотрубок обусловлена, по мнению авторов, наличием металлических частиц внутри нанотрубок, что благоприятствует протеканию каталитической реакции. Высокая каталитическая активность благородных металлов, удерживаемых на стенках нанотрубок, продемонстрирована также по отношению к реакции гидрогенизации дифенилацетилена [127] и циннальдегида [128].

Интересная возможность использования нанотрубок в технологии выращивания нанокompозитных структур продемонстрирована в работе [129], в которой нанотрубки служили удаляемой формой для получения керамических структур. Нанотрубки, полученные стандартным электро-разрядным методом, измельчались и частично окислялись в воздухе или азотной кислоте для открытия вершин. Затем образец измельчался и смешивался с чистым порошком  $\text{V}_2\text{O}_5$  в массовом отношении 1:1. Полученная таким образом смесь нагревалась в печи до  $750^\circ\text{C}$  (температура плавления оксида ванадия равна  $690^\circ\text{C}$ ) и выдерживалась при этой температуре в воздухе в течение 20 мин. Образующаяся в результате черная смесь дробилась, диспергировалась в этаноле и после просушивания исследовалась с помощью сканирующего (STEM) и обычного (TEM) электронного микроскопа. Наблюдения показали, что значительная часть открытых нанотрубок заполнилась оксидом ванадия. Заполнение имеет диаметр 1–2 нм и длину до нескольких сот нанометров. В трубках с внутренним диаметром менее 3 нм заполнение имеет аморфную структуру и высокую пористость. Трубки большего диаметра заполнены монокристаллом оксида ванадия, определенным образом ориентированным относительно оси трубки. Наряду с заполненными наблюдались нанотрубки, покрытые тонкой, не более 1 нм, пленкой оксида ванадия снаружи. Видны также "сэндвичевые" структуры, заполненные внутри и покрытые снаружи оксидом ванадия. Покрывающая нанотрубки снаружи пленка однородна по толщине. Длина покрытого снаружи участка нанотрубки может достигать нескольких сот нанометров. Покрытие отсутствует на очень тонких (диаметром менее 5 нм) нанотрубках, а также на вершинах нанотрубок. Обнаружено внедрение оксида ванадия во внутренние области многослойных нанотрубок, где отсутствует часть одного или более слоев (это связано с дефектами, образующимися либо в процессе роста нанотрубок, либо при их частичном окислении).

При повторении процедуры окисления нанотрубок, покрытых снаружи оксидом ванадия, наблюдалось выедание нанотрубок изнутри, т.е. увеличение их внутреннего объема при сохранении нескольких внешних слоев, покрытых снаружи пленкой оксида, неизменными. Дальнейшее окисление приводит к полному удалению графитовых слоев, после чего остаются полые цилиндрические структуры оксида ванадия, а также стержни из того же материала, ранее заполнявшие внутренний объем нанотрубки. Таким образом, нанотрубки используются в качестве удаляемой формы при получении тонкослойных керамических наноструктур.



Еще один интересный эксперимент, в котором использовалась высокая удельная поверхность материала нанотрубок, описан в работе [130], в которой углеродные нанотрубки служили электродами для высокочастотных электрохимических конденсаторов с большой удельной мощностью. Основные требования, предъявляемые к материалу электродов для электрохимического конденсатора, связаны с его высокой пористостью, а также с высоким электросопротивлением материала и жидкого электролита, заполняющего пористую структуру электрода. Проведенный эксперимент показал, что углеродные нанотрубки хорошо удовлетворяют указанным требованиям. Используемые в работе нанотрубки выращивались разработанным ранее методом каталитического разложения углеводородов. Полученные при этом многослойные нанотрубки имели внешний диаметр около 8 нм и содержали лишь незначительное количество легко удаляемых примесей. Как показывают наблюдения, выполненные с помощью электронного микроскопа высокого разрешения, большинство нанотрубок объединены в пучки диаметром около 2 мкм и длиной порядка 20 мкм. Для приготовления электродов нанотрубки, входящие в состав пучков, отделялись друг от друга путем ультразвукового диспергирования в азотной кислоте, после чего к ним присоединялись функциональные химические группы  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$  и  $> \text{C} = \text{O}$ . Последующее объединение нанотрубок приводило к образованию сплошной взаимосвязанной структуры. Изготовленные на основе этой структуры электроды электрохимического конденсатора имели диаметр 8,3 см и толщину около 0,0025 см. Электроды однородны по толщине, воспроизводимы, имеют гладкую поверхность, обладают хорошей механической прочностью, высокой гибкостью и легко режутся на куски любой формы. Плотность материала электродов, составляющая  $0,8 \text{ г см}^{-3}$ , может варьироваться посредством изменения условий изготовления. К другим привлекательным свойствам материала электродов, не достижимым при использовании традиционных материалов, следует отнести высокоразвитую пористую структуру, легко доступную для электролита большую удельную поверхность, высокую химическую и термическую стабильность. Согласно результатам измерений полный удельный объем пор в материале составляет  $0,79 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ , средний диаметр пор — 9,2 нм, в то время как вклад микропор диаметром меньше 2 нм не превышает 0,2 %. Удельная поверхность материала электродов  $450 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ , и хотя эта величина ниже соответствующего значения для активированного угля ( $1000 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ ), отсутствие микропор делает эту поверхность значительно более доступной для электролита, что способствует образованию двойного слоя. Образец конденсатора, предназначенный для детальных испытаний, был составлен из электродов на основе нанотрубок диаметром 1,25 и толщиной 0,0025 см каждый. Электроды отделялись друг от друга полимерной пленкой толщиной 0,0025 см. В качестве электролита использовался 38%-ный раствор серной кислоты. Удельное сопротивление материала электрода составляло согласно измерениям  $1,6 \times 10^{-2} \text{ Ом см}$ . Удельная емкость конденсатора при постоянном токе оказалась равной  $104 \text{ Ф г}^{-1}$ , эквивалентное последовательное сопротивление ячейки — 0,094 Ом. Как следует из измерений частотных характеристик прибора, практически вся запасенная в конденсаторе энергия может быть извлечена без потерь при частотах ниже 100 Гц. По этому показателю конденсатор описанного типа остается далеко позади другие аналогичные устройства, не содержащие нанотрубок. Типичное значение предельной частоты для них не превышает 6 Гц. Энергетические показатели рассматриваемого конденсатора также весьма

внушительны. Так, удельная мощность прибора превышает  $8 \text{ кВт кг}^{-1}$  при удельном энергосодержании  $1,5 \text{ кДж кг}^{-1}$ . Все эти показатели заставляют относиться к электрохимическим конденсаторам на основе нанотрубок как к высокоэффективным устройствам, способным конкурировать с лучшими коммерческими образцами.

Углеродные нанотрубки, как и другие формы углерода, хорошо себя зарекомендовали в экспериментах по использованию их в качестве покрытия, способствующего образованию алмазной пленки [131]. В этой работе подложками служили кварцевые вафельные пластины размером  $20 \times 15 \times 1 \text{ мм}$ , очищенные с помощью ультразвука и полированные алмазной пастой. Подложки покрывались либо пленкой нанотрубок, либо  $\text{C}_{60}$ , либо  $\text{C}_{70}$ , либо не покрывались вовсе. Для нанесения алмазных покрытий использовалась газофазная химическая термокаталитическая реакция  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2$ , в которой роль катализатора играла электрически нагретая вольфрамовая нить. В эксперименте варьировались мощность, подводимая к нити, и время напыления. В результате четырехчасового напыления образовывалась алмазная пленка, которая регистрировалась по спектрам комбинационного рассеяния. Как показывают фотографии, выполненные с помощью электронного микроскопа, алмазная пленка, напыленная на пленку нанотрубок, отличается в лучшую сторону в отношении плотности и однородности зародышей от пленки, напыленной на  $\text{C}_{60}$  и  $\text{C}_{70}$ . В последнем случае наблюдается более высокое содержание аморфной фазы на границе микрокристаллов алмаза.

Весьма обнадеживающими представляются перспективы использования нанотрубок в химической технологии, что связано, с одной стороны, с их высокой удельной поверхностью и химической стабильностью, а с другой стороны — с возможностью присоединения к поверхности нанотрубок разнообразных радикалов, которые могут служить в дальнейшем либо каталитическими центрами, либо зародышами для осуществления разнообразных химических превращений. Конкретные исследования, направленные на реализацию этих возможностей, находятся пока на начальной стадии, однако вряд ли придется сомневаться в появлении уже в ближайшее время новых интересных возможностей использования нанотрубок в химических технологиях. В одном из первых экспериментов, выполненных в данном направлении [132], показано, как в результате окисления нанотрубки ее поверхность покрывается аддуктами  $(-\text{COOH})$ ,  $(-\text{CO})$  и  $(-\text{CONH})$  в отношении 4:2:1. Эти функциональные группы можно использовать как основу для химических реакций присоединения большого числа элементов и функциональных групп. Для примера представлены фотографии нанотрубки, декорированных снаружи оксидом свинца. Тем самым открывается возможность получения на основе нанотрубок нового класса гетерогенных материалов, поверхность которых представляет собой оксид металла, связанный с подложкой сравнительно слабым химическим взаимодействием.

## 5.2. Применения нанотрубок в электронике

Хотя технологические применения нанотрубок, основанные на их высокой удельной поверхности, представляют значительный прикладной интерес, наиболее привлекательными представляются те направления использования нанотрубок, которые связаны с разработками в различных областях современной электроники. Такие свойства нанотрубки, как ее малые размеры, меняющаяся в значительных пределах, в зависимости от условий синтеза, электропроводность, механическая прочность и химическая стабиль-

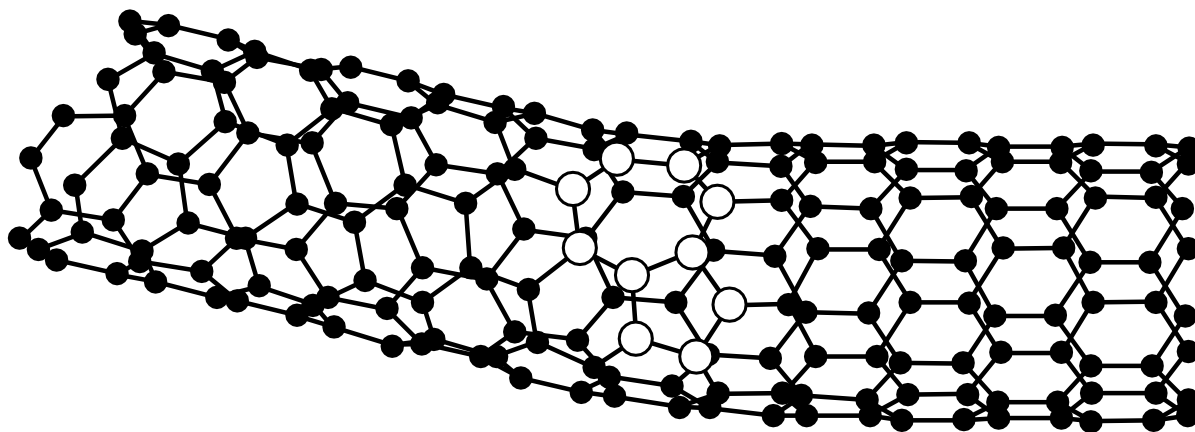
ность, позволяют рассматривать нанотрубку в качестве основы будущих элементов микроэлектроники. Возможная схема одного из таких элементов детально анализируется в работе [133], авторы которой расчетным путем показали, что внедрение в идеальную структуру однослойной нанотрубки в качестве дефекта пары пятиугольник–семиугольник (рис. 19) изменяет ее хиральность и, как следствие, ее электронные свойства. Конкретно рассмотрена структура  $(8, 0)/(7, 1)$ . Как следует из расчетов, трубка с хиральностью  $(8, 0)$  представляет собой полупроводник с шириной запрещенной зоны 1,2 эВ, в то время как трубка с хиральностью  $(7, 1)$  является полуметаллом, для которого ширина запрещенной зоны равна нулю. Аналогичным образом в результате внедрения дефекта могут быть получены гетеропереходы полупроводник–полупроводник с различными значениями ширины запрещенной зоны [134]. Тем самым нанотрубка с внедренным в нее дефектом может рассматриваться как гетеропереход металл–полупроводник, который, в принципе, может составить основу полупроводникового элемента рекордно малых размеров. Задача внедрения дефекта в идеальную структуру однослойной нанотрубки представляет определенные технические трудности, однако можно рассчитывать, что в результате развития созданной недавно [71] технологии получения однослойных нанотрубок с определенной хиральностью эта задача найдет успешное решение.

Широко обсуждаются в литературе возможности создания на основе нанотрубок высокоэффективных низковольтных полевых эмиттеров и низкотемпературных термоэмиттеров электронов. Эти возможности основаны на результатах описанных выше (см. раздел 4.2) экспериментов [108, 118, 119], в которых наблюдалась интенсивная автоэлектронная и термоэлектронная эмиссия как индивидуальных нанотрубок, так и пленок на их основе.

Возможности применения нанотрубок в электронике не ограничиваются областью создания на их основе новых типов миниатюрных элементов электронных схем. Наряду с этим нанотрубки могут служить основой тончайшего измерительного инструмента, используемого для контроля неоднородностей поверхности таких схем. Первая такая возможность продемонстрирована недавно Смолли с сотрудниками [30], которые использовали многослойную нанотрубку в качестве зонда для исследования поверхности на нанометровом уровне. Преимущества использова-

ния для этой цели углеродных нанотрубок связаны с их чрезвычайно высокой механической прочностью, на которую указывают, в частности, результаты прямых измерений [135]. Согласно этим измерениям модуль Юнга нанотрубки в аксиальном направлении составляет порядка 7000 ГПа, в то время как для стали и иридия, традиционно используемых для изготовления таких зондов, значение этого параметра составляет 200 и 520 ГПа соответственно.

Для изготовления зонда в работе [30] замкнутая с торца нанотрубка диаметром 5–20 нм и длиной около 1 мкм с помощью акрилового клея прикреплялась к обычной кремниевой консоли. При такой конструкции зонда контакт с твердой поверхностью приводил к изгибу нанотрубки, которая вновь выпрямлялась при удалении от поверхности. Преимущества нанотрубок в качестве основы зонда определяются их уникальными механическими свойствами, в силу которых нанотрубка, ориентированная перпендикулярно твердой поверхности, испытывает изгиб лишь при превышении некоторого усилия, определяемого формулой Эйлера. Профиль поверхности исследовался стандартным образом в режиме "обстукивания" с частотой порядка 250 кГц. Как показали результаты предварительных экспериментов, зонд на основе нанотрубки благодаря своим малым поперечным размерам позволяет проникать в углубления на поверхности исследуемого образца шириной 0,4 и глубиной 0,8 мкм, до сих пор недоступные для обычных сканирующих зондов. Кроме того, прилагая к нанотрубке импульс напряжения, удастся нанести на дно углубления пятнышко углерода с поперечным размером 40 нм, изображение которого затем воспроизводится на мониторе. В ходе предварительных экспериментов была показана возможность применения в качестве зонда не только многослойных, но также и однослойных нанотрубок. При этом использовались электропроводящие свойства нанотрубок, благодаря которым при приближении конца нанотрубки, находящейся под отрицательным потенциалом, к поверхности проводника на расстоянии 10–50 нм возникал импульс электрического разряда, легко регистрируемый соответствующими приборами. Электропроводящие свойства нанотрубок позволяют рассчитывать также на их использование в качестве основы для сканирующего туннельного микроскопа. Уже первые эксперименты [30], выполненные в этом направлении, продемонстрировали возможность



**Рис. 19.** Структура гетероперехода на основе однослойной нанотрубки с изменяющейся хиральностью [133]. Светлыми кружками показаны атомы углерода, образующие дефект пятиугольник–семиугольник в идеальной структуре нанотрубки. Наличие дефекта приводит к изменению хиральности  $(8, 0)$  на  $(7, 1)$ .

получения изображения распределения зарядовой плотности на свежоочищенной поверхности TaS<sub>2</sub>.

### 5.3. Применения нанотрубок, заполненных различными материалами

Возможности разнообразных применений нанотрубок связаны с развитием и реализацией методов заполнения нанотрубок различными материалами. При этом нанотрубка может использоваться в качестве как носителя заполняющего ее материала, так и изолирующей оболочки, предохраняющей данный материал от электрического контакта либо от химического взаимодействия с окружающими объектами. Один из примеров использования нанотрубок в качестве хранилища для газообразного водорода продемонстрирован в работе [91] и детально рассмотрен выше (см. раздел 3.3). Практическая реализация этой разработки может способствовать созданию высокоэффективного экологически безопасного автомобильного транспорта на водородном топливе.

В литературе широко обсуждается возможность применения углеродных нанотрубок для изоляции и хранения радиоактивных отходов. Преимущества такого способа хранения связаны с тем обстоятельством, что радиоактивный материал, инкапсулированный внутри нанотрубки, в химическом отношении инертен и не должен вымываться подземными водами из хранилища. Тем самым можно рассчитывать на повышенную безопасность такого способа хранения материала по сравнению с традиционными, сопровождаемыми значительными утечками радиоактивных материалов.

Большие надежды исследователи возлагают на создание технологии получения нанопроводников, заключенных внутри однослойных нанотрубок. Решение этой проблемы, а также родственных ей проблем создания на основе таких проводников электронных схем может привести к уменьшению минимальных размеров элементов микроэлектронных устройств на один-два порядка и в конечном счете к очередному скачку в технологиях обработки и передачи информации.

## 6. Заключение

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

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. Многие из этих свойств еще и сегодня служат предметом интенсивных исследований, направленных на выявление новых интересных особенностей поведения нанотрубок в той или иной ситуации. Ждут своего решения вопросы о механизмах роста углеродных нанотрубок в различных экспериментальных условиях, о природе их магнитных свойств, о степени локализации электронов в чистых и интеркалированных нанотрубках и т.п.

К проблеме исследования фундаментальных свойств углеродных нанотрубок вплотную примыкает проблема их

прикладного использования. Решение этой проблемы, в свою очередь, зависит от стоимости производства нанотрубок, которая в настоящее время значительно превышает стоимость золота и, по-видимому, исключает возможность крупномасштабных применений этого материала. Тем не менее такие свойства нанотрубок, как сверхминиатюрные размеры, хорошая электропроводность, высокие эмиссионные характеристики, высокая химическая стабильность при существенной пористости и способности присоединять к себе разнообразные химические радикалы, позволяют надеяться на эффективное применение нанотрубок в таких областях, как измерительная техника, электроника и наноэлектроника, химическая технология и др. В случае успешного решения этих задач мы станем свидетелями еще одного примера эффективного влияния фундаментальных исследований на научно-технический прогресс.

## Список литературы

1. Kroto H W et al. *Nature* **318** 162 (1985)
2. Kraetschmer W et al. *Nature* **347** 354 (1990)
3. Елецкий А В, Смирнов Б М *УФН* **163** (2) 1 (1993); **165** (9) 977 (1995)
4. Iijima S *Nature* (London) **354** 56 (1991)
5. Mintimire J W, Dunlap B I, White C T *Phys. Rev. Lett.* **68** 631 (1992)
6. Ebbesen T W, Ajayan P M *Nature* (London) **358** 220 (1992)
7. Ebbesen T W et al. *Chem. Phys. Lett.* **209** 83 (1993)
8. Tsang S C, Harris P J F, Green M L H *Nature* (London) **362** 520 (1993)
9. Ebbesen T W et al. *Nature* (London) **367** 519 (1994)
10. Jose-Yacamán M et al. *Appl. Phys. Lett.* **62** 657 (1993)
11. Ball P *Nature* (London) **382** 207 (1996)
12. Hsu W K et al., in *Fullerenes and Fullerene Nanostructures* (Eds H Kuzmany, J Fink, M Mehring, S Roth) (Singapore: World Scientific, 1996) p. 226
13. Hsu W K et al. *Chem. Phys. Lett.* **262** 161 (1996)
14. Hsu W K et al. *Nature* (London) **677** 687 (1995)
15. Ajayan P M, Iijima S *Nature* (London) **361** 333 (1993)
16. Yosida Y *Appl. Phys. Lett.* **64** 3048 (1994)
17. Saito R et al. *Appl. Phys. Lett.* **60** 2204 (1992)
18. Charlier J C, Michenaud J P *Phys. Rev. Lett.* **70** 1858 (1993)
19. White C T, Robertson D H, Mintimire J W *Phys. Rev. B* **47** 5485 (1993)
20. Mintimire J W et al. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **247** 339 (1992)
21. Hamada N, Sawada S, Oshiyama A *Phys. Rev. Lett.* **68** 1579 (1992)
22. Mintimire J W *Phys. Rev. Lett.* **68** 631 (1992)
23. Tanaka K et al. *Chem. Phys. Lett.* **191** 469 (1992)
24. Harigaya K *Phys. Rev. B* **45** 12017 (1992)
25. Chico L et al. *Phys. Rev. Lett.* **76** 971 (1996)
26. Saito R, Dresselhaus M S, Dresselhaus G *Phys. Rev. B* **53** 2044 (1996)
27. De Heer W et al., in *Fullerenes and Fullerene Nanostructures* (Eds H Kuzmany et al.) (Singapore: World Scientific, 1996) p. 215
28. Rinzler A G et al. *Science* **269** 1550 (1995)
29. Chernozatonskii L A et al. *Chem. Phys. Lett.* **233** 63 (1995)
30. Dai H et al. *Nature* (London) **384** 147 (1996)
31. Tsang S C et al., in *Fullerenes and Fullerene Nanostructures* (Eds H Kuzmany et al.) (Singapore: World Scientific, 1996) p. 250
32. Ebbesen T W et al. *Chem. Phys. Lett.* **209** 83 (1993)
33. Ajayan P M, Iijima S *Nature* (London) **358** 23 (1992)
34. Colbert D T et al. *Science* **266** 1218 (1994)
35. Ebbesen T W *Ann. Rev. Mater. Sci.* **24** 235 (1994)
36. Ebbesen T W *Phys. Today* June 26 (1996)
37. Dravid V P et al. *Science* **259** 1601 (1993)
38. Imamura M et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (2) L1016 (1994)
39. Zhang H et al. *J. Phys. D* **30** L1 (1997)
40. Tsang S C, Harris P J F, Green M L H *Nature* (London) **362** 520 (1993)
41. Tsang S C et al. *Nature* (London) **372** 159 (1994)
42. Ajayan P M et al. *Nature* (London) **362** 522 (1993)
43. Davis W R, Slawson R J, Rigby G R *Nature* (London) **171** 756 (1953)
44. Sacco A et al. *J. Catal.* **85** 224 (1984)
45. Speck J S, Endo M, Dresselhaus M S *J. Cryst. Growth* **94** 834 (1989)

46. Rodriguez N M, Kim M S, Baker R T K *J. Catal.* **144** 93 (1993)
47. Subramoney S et al. *Nature* (London) **366** 637 (1993)
48. Saito Y et al. *J. Appl. Phys.* **80** (5) 3062 (1996)
49. Ajayan P M et al. *Phys. Rev. Lett.* **72** 1722 (1994)
50. Ajayan P M et al. *Chem. Phys. Lett.* **215** 509 (1993)
51. Bethune D S et al. *Nature* (London) **363** 605 (1993)
52. Saito Y et al. *J. Phys. Chem. Solids* **54** 1849 (1993)
53. Saito Y et al. *Chem. Phys. Lett.* **212** 379 (1993)
54. Iijima S, Ichihashi T *Nature* (London) **363** 603 (1993)
55. Ohkohchi M et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** L1248
56. Saito Y et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** L186 (1994)
57. Ruoff R S et al. *Science* **259** 346 (1993)
58. Tomita M, Saito Y, Hayashi T *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** L280 (1993)
59. Ata M et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** 3549 (1993)
60. Ugarte D *Chem. Phys. Lett.* **209** 99 (1993)
61. Ata M et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1) 4032 (1994)
62. Bandow S, Saito Y *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** L1677 (1993)
63. Yosida Y *Appl. Phys. Lett.* **62** 3447 (1993)
64. Majetich S A et al. *Phys. Rev. B* **48** 16845 (1993)
65. Seraphin S et al. *Appl. Phys. Lett.* **63** 2073 (1993)
66. Saito Y et al. *J. Phys. C* **98** 6696 (1994)
67. Oberlin A, Endo M *J. Cryst. Growth* **32** 335 (1976)
68. Seraphin S, Zhou D *Appl. Phys. Lett.* **64** 2087 (1994)
69. Guo T et al. *J. Phys. Chem.* **99** 10694 (1995)
70. Guo T et al. *Chem. Phys. Lett.* **243** 49 (1995)
71. Thess A et al. *Science* **273** 483 (1996)
72. Hsu W K et al. *Nature* (London) **677** 687 (1995)
73. Hsu W K et al., in *Fullerenes and Fullerene Nanostructures* (Eds H Kuzmany et al.) (Singapore: World Scientific, 1996) p. 226
74. Hsu W K et al. *Chem. Phys. Lett.* **262** 161 (1996)
75. Jose-Yacamán M et al. *Appl. Phys. Lett.* **62** 657 (1993)
76. Zhang X B et al. *Europhys. Lett.* **27** (2) 141 (1994)
77. Ivanov V et al. *Chem. Phys. Lett.* **223** 329 (1994)
78. Amelinckx S et al. *Science* **265** 635 (1994)
79. Bernaerts D et al. *Philos. Mag.* **A 71** 605 (1995)
80. Biro L P et al. *11th Int. Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials March 1997, Kirchberg, Austria*
81. Bernaerts D et al., in *Physics and Chemistry of Fullerenes and Derivatives* (Eds H Kuzmany et al.) (Singapore: World Scientific, 1995) p. 551
82. Dresselhaus M S *Nature* (London) **358** 195 (1992)
83. Pederson M R, Broughton J Q *Phys. Rev. Lett.* **69** 2689 (1992)
84. Dujardin E et al. *Science* **265** 1850 (1994)
85. Ebbesen T W *J. Phys. Chem. Solids* **57** 951 (1996)
86. Tsang S C et al. *Nature* (London) **372** 159 (1994)
87. Tsang S C et al. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1803 (1995)
88. Zhang G L et al. *J. Appl. Phys.* **80** 579 (1996)
89. Loiseau A *Fullerene Science and Technology* **4** (6) 1263 (1996)
90. Guerret-Piecourt C et al. *Nature* (London) **372** 761 (1994)
91. Dillon A C et al. *Nature* (London) **386** 377 (1997)
92. Lee R S et al. *Nature* (London) **388** 255 (1997)
93. Baxendale M et al. *Carbon* **34** 1301 (1996)
94. Mordkovich V Z et al., in *New Horizons of p-Electron Materials* (Berlin: Springer-Verlag, 1997)
95. Yudasaka M et al. *Appl. Phys. Lett.* **67** 2477 (1995)
96. Ruoff R S et al. *Nature* (London) **364** 514 (1993)
97. Zhou O et al. *Science* **263** 1744 (1994)
98. Liu M, Cowley J M *Carbon* **32** 394 (1994)
99. Liu M, Cowley J M *Ultramicroscopy* **53** 333 (1994)
100. Kosaka M et al. *Chem. Phys. Lett.* **233** 47 (1995)
101. Huiru H et al. *Nature* (London) **367** 148 (1994)
102. Bursill L A, Peng J-L, Fan X-D *Philos. Mag.* **A 71** 1161 (1995)
103. Howard J B, Chowdhury K D, Vander Sande J B *Nature* (London) **370** 603 (1994)
104. Weldon D N, Blau W J, Zandbergen H W *Chem. Phys. Lett.* **241** 365 (1995)
105. Ge M, Sattler K *Science* **260** 515 (1993)
106. Yorikawa H, Muramatsu S *Phys. Rev. B* **50** 12203 (1994)
107. Cowley J M et al. *Chem. Phys. Lett.* **265** 379 (1997)
108. De Heer W A et al., in *Fullerenes and Fullerene Nanostructures* (Eds H Kuzmany et al.) (Singapore: World Scientific, 1996) p. 215
109. De Heer W A et al. *Science* **268** 845 (1995)
110. Langer L et al. *Phys. Rev. Lett.* **76** 479 (1996)
111. Langer L et al. *J. Mater. Research* **9** 927 (1994)
112. Langer L et al., in *Physics and Chemistry of Fullerenes and Derivatives* (Eds H Kuzmany et al.) (Singapore: World Scientific, 1995) p. 565
113. Ajiki H, Ando T *J. Phys. Soc. Jpn.* **62** 1255 (1993)
114. Song S N et al. *Phys. Rev. Lett.* **72** 697 (1994)
115. Ebbesen T W et al. *Nature* (London) **382** 54 (1996)
116. Primak W, Fuchs L H *Phys. Rev.* **95** 22 (1954)
117. Tans S J et al. *Nature* (London) **386** 474 (1997)
118. Chernozatonskiĭ L A et al. *Chem. Phys. Lett.* **233** 63 (1995)
119. Гуляев Ю В и др. *Микроэлектроника* **26** 84 (1997)
120. Chauvet O et al. *Phys. Rev. B* **52** R6963 (1995)
121. Ramirez A P et al. *Science* **265** 84 (1994)
122. Baxendale M et al. *Int. Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials Kirchberg, Austria 1997, Rep. PSI-3*
123. Luo W et al. *Bull. Am. Phys. Soc.* **39** 758 (1994)
124. Dresselhaus M S, Dresselhaus G *Adv. Phys.* **30** 139 (1981)
125. Ramirez A P et al. *Science* **265** 84 (1994)
126. Heremans J, Olk C H, Morelli D T *Bull. Am. Phys. Soc.* **39** 897 (1994)
127. Li Z G, Fagan P F, Report ICEM-13, Paris 1994
128. Planeix J M et al. *J. Am. Chem. Soc.* **116** 7935 (1994)
129. Ajayan P M et al. *Nature* (London) **375** 564 (1995)
130. Niu C et al. *Appl. Phys. Lett.* **70** 1480 (1997)
131. Wang K et al. *Chinese Science Bull.* **40** 1245 (1995)
132. Huiru H, Ebbesen T W, Tanigaki K *Adv. Mater.* **7** 275 (1995)
133. Chico L et al. *Phys. Rev. Lett.* **76** 971 (1996)
134. Saito R, Dresselhaus M S, Dresselhaus G *Phys. Rev. B* **53** 2044 (1996)
135. Zettl A, Chopra N G, in *Fullerenes and Fullerene Nanostructures* (Eds H Kuzmany et al.) (Singapore: World Scientific, 1996) p. 232
136. Rao A M et al. *Nature* (London) **388** 257 (1997)

## Carbon nanotubes

A.V. Eletskii

Russian Research Center "Kurchatov Institute",  
pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia  
Tel. (7-095) 196-7280  
E-mail: eletskii@mail.imp.kiae.ru

A review is offered of the current knowledge of carbon nanotubes — particles of cylindrical shape made of one or several concentric graphite layers. Nanotube fabrication techniques are considered and possible nanotube structures analysed. Data on electrical and magnetic properties are presented. Relation between electrical properties and structure (in particular, chirality) is emphasized. Potential applications in nanoelectronics and other active areas of research and technology are discussed.

PACS numbers: **61.46. + w**, **85.42. + m**

Bibliography — 136 references

Received 30 June 1997