

## ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

## Аппаратура и методы исследования углеродных нанотрубок

А.И. Воробьева

Для многих применений, в частности, в нанoeлектронных системах необходимо иметь нанотрубки со строго фиксированными величинами электрофизических параметров. В данном обзоре рассматриваются аппаратура, методы исследования и измерения основных электрофизических параметров углеродных нанотрубок (УНТ). Сравняются теоретические и экспериментальные значения параметров УНТ, полученные разными методами. Анализируются методики подготовки образцов с УНТ для проведения различных видов исследований и измерений.

PACS numbers: 61.48.De, 73.63.-b, 81.05.ue

DOI: 10.3367/UFNr.0180.201003d.0265

## Содержание

1. Введение (265).
  2. Методы исследования структуры УНТ (266).
    - 2.1. Электронная микроскопия.
    - 2.2. Сканирующая зондовая микроскопия.
    - 2.3. Рентгеноструктурный анализ.
    - 2.4. Спектроскопия комбинационного рассеяния.
    - 2.5. Электронная спектроскопия.
  3. Основные электрофизические свойства УНТ (276).
    - 3.1. Транспортные свойства УНТ.
    - 3.2. Другие свойства УНТ.
  4. Методы подготовки образцов с УНТ для проведения исследований (282).
  5. Заключение (286).
- Список литературы (287).

## 1. Введение

С наноматериалами и нанотехнологиями учёные связывают наше будущее. Широкое внедрение новых технологий, в том числе нанотехнологий, в промышленное производство достигается высоким уровнем стандартизации, что невозможно без опережающего развития методов исследования и средств измерений новых материалов [1, 2].

Разработкой методов исследования наноматериалов и созданием методик и средств, позволяющих точно определять их структурные и электрофизические параметры, занимаются во многих лабораториях мира. В частности, помимо задач по изготовлению и применению нанотрубок, по-прежнему актуальными являются экспериментальные работы по их характеризации. Исследование свойств УНТ и создание новых материа-

лов на их основе являются активной зоной научных исследований, которая охватывает также проблемы аппаратного обеспечения измерений, управления и отображения информации. Эксперименты в области УНТ, в свою очередь, вносят огромный вклад в развитие области измерительных приборов для контроля нанообъектов [3].

Следует отметить, однако, что реальные экспериментальные характеристики УНТ оказываются значительно хуже тех, что предсказывают теоретические разработки. В первую очередь это связано со структурным несовершенством УНТ, но в значительной степени проблема связана с сутью самих испытаний, применявшихся при проведении исследований. Очень трудно изготовить образцы для испытаний, не повредив при этом трубки (что, естественно, влияет на их параметры). Другой проблемой является практическая сложность в отображении результатов эксперимента с достаточным разрешением.

Известно, что основная причина уникальности свойств нанотрубок связана с тем, что их диаметры составляют менее 10 нм и что это структуры, для которых важны квантовые эффекты. Формально в сферу исследований попадают объекты с размерами  $d$  (диаметр),  $L$  (длина),  $H$  (высота), измеряемыми в нанометрах (по крайней мере вдоль одной координаты). Реально диапазон рассматриваемых объектов гораздо шире — от однослойных УНТ ( $d = 0,39; 0,7; 0,47; 1,36$  нм и другие значения, зависящие от диаметра замыкающего фуллерена [4]), до многослойных УНТ ( $d$  от 7,9 до 30 нм и более), имеющих размеры гораздо более 10 мкм в одном из измерений ( $L$ ) [5]. Принципиально важно, что они состоят из конечного числа атомов и, следовательно, в них уже в значительной степени проявляются дискретная атомно-молекулярная структура вещества и/или квантовые закономерности его поведения.

Такие системы обладают еще одним фундаментальным отличием. В силу действия различных причин (как чисто геометрических, так и физических) вместе с уменьшением размеров падает и характерное время протекания

А.И. Воробьева. Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (БГУИР), ул. П. Бровки 6, 220013 Минск, Республика Беларусь  
E-mail: nil-4-2@bsuir.unibel.by

Статья поступила 19 мая 2009 г.,  
после доработки 26 июня 2009 г.

ния разнообразных процессов в системе, т.е. возрастает её потенциальное быстроедействие [6]. Рассматривая любой процесс переноса (протекание электрического тока, теплопроводность, пластическую деформацию и т.п.), мы приписываем носителям некоторую эффективную длину свободного пробега  $L_f$ . При  $L \gg L_f$  рассеяние (или захват и гибель) носителей происходит в объёме и слабо зависит от геометрии объекта. При  $L < L_f$  ситуация радикально изменяется и все характеристики переноса начинают сильно зависеть от размеров образца.

Таким образом, исследования углеродных нанотрубок представляют не только прикладной, но и значительный фундаментальный интерес. Фундаментальный интерес к этому объекту обусловлен, в первую очередь, его необычной структурой и широким диапазоном изменения физико-химических свойств в зависимости от хиральности. А к проблеме исследования фундаментальных свойств углеродных нанотрубок вплотную примыкает проблема их прикладного использования.

Итак, основная проблема экспериментальных исследований УНТ заключается в том, что характерные размеры нового материала сравнимы с атомными и для их оценки необходимы методы, обладающие сверхвысоким пространственным разрешением: просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) высокого разрешения, сканирующая туннельная (СТМ) и атомно-силовая (АСМ) микроскопия с атомным разрешением. К сожалению, каждый из этих методов информативен только в ограниченном диапазоне диаметров нанотрубок и не даёт исчерпывающей информации о нанотрубном материале в целом.

Поэтому говорить об электронных элементах на нанотрубках можно будет только после решения технологических проблем — воспроизводимого формирования нанотрубок в достаточном количестве с заранее заданными структурными характеристиками. Понятно, что первым шагом в этом направлении должна стать разработка надёжных методов контроля, идентификации и характеристики нанотрубок с определёнными структурными и электрофизическими параметрами.

## 2. Методы исследования структуры УНТ

Прежде всего, уточним, что подразумевается под структурой УНТ. У каждого материала есть несколько уровней структуры, которые связаны между собой и влияют на свойства материала. Первый уровень структуры — кристаллический, показывающий, как расположены ионы, атомы или молекулы в кристаллической решётке относительно друг друга. Этот уровень организации вещества называется дальним порядком и характеризует упорядоченность, повторяющуюся на неограниченно больших расстояниях. Ближний порядок характеризует упорядоченность на расстояниях, сравнимых с межатомными [7]. Понятия дальнего и ближнего порядка применимы к конденсированному состоянию вещества (жидкое и твёрдое агрегатные состояния вещества). Наличие дальнего и ближнего порядка обусловлено взаимодействием между частицами. Упорядоченность в расположении частиц вещества является координационной упорядоченностью. Следующий уровень структуры — более удалённый от атомного состояния и связан с присутствием в твёрдом теле различных линейных и объёмных дефектов [8].

Новые аллотропные формы углерода (углеродные нанотрубки и фуллерены) принято называть одним термином — углеродные каркасные структуры [9]. Углеродные каркасные структуры — это большие (иногда гигантские) молекулы, состоящие исключительно из атомов углерода. Главная особенность этих молекул — их форма: они выглядят как замкнутые, пустые внутри оболочки. Формально нанотрубки можно рассматривать как гигантские линейные фуллерены. УНТ имеют отношение длины к диаметру (аспектное отношение) от 10 до 1000, так что их можно рассматривать как квазиодномерные углеродные каркасные структуры.

Идеальная (бездефектная) однослойная УНТ представляет собой свёрнутую в виде цилиндра ленту с упаковкой атомов углерода по типу графита. Такой слой графита атомной толщины называют графеном. Графен (graphene) — это слой атомов углерода, соединённых посредством  $sp^2$ -связей в гексагональную двумерную кристаллическую решётку [10].

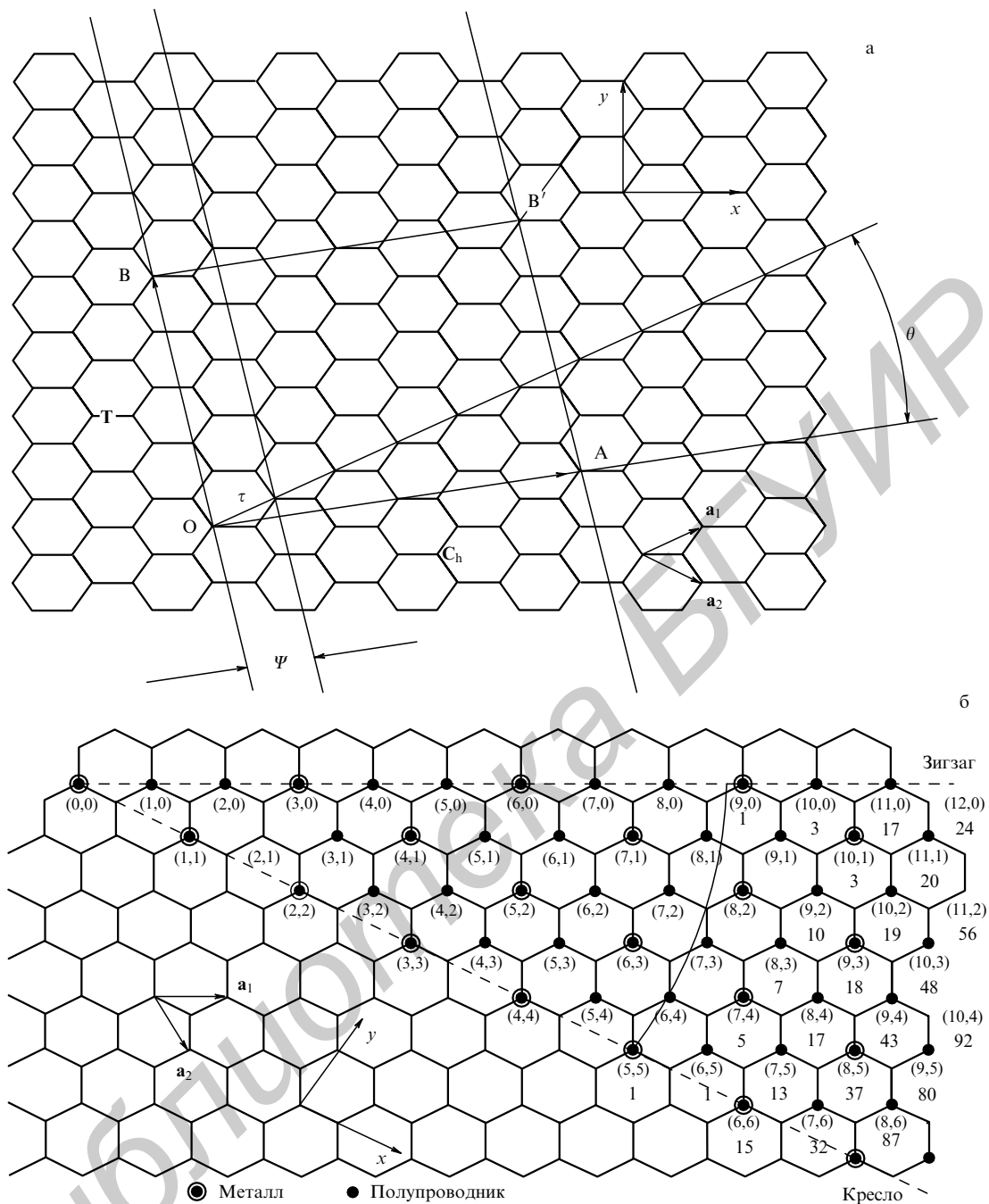
Однако многие свойства углеродных нанотрубок не имеют ничего общего ни с графитом, ни с фуллереном. Это позволяет рассматривать и исследовать нанотрубки как самостоятельный материал, обладающий уникальными физико-химическими свойствами [11, 12].

Фактически УНТ состоят из двух отдельных поверхностей с различными физическими и химическими свойствами. Первая — боковая (цилиндрическая) часть трубки, собственно УНТ, и вторая — закрытый торец, по форме напоминающий половинку молекулы фуллерена.

Сворачивать плоскость графена можно в различных направлениях: вдоль грани шестиугольника — трубки типа "armchair" ("кресло",  $\theta = 30^\circ$ ), перпендикулярно грани — трубки типа "zigzag" ("зигзаг",  $\theta = 0^\circ$ ) и во всех промежуточных направлениях ( $0^\circ < \theta < 30^\circ$ ). Таким образом, полученные трубки будут иметь разный угол  $\theta$  между гранью и направлением скручивания, т.е. разную хиральность. От хиральности зависят свойства УНТ, например, трубки "armchair" проводят ток, как металлы, и наиболее устойчивы. Остальные трубки — полупроводники, причём от хиральности и диаметра зависит ширина запрещённой зоны [13].

Диаметр нанотрубки определяется размером замыкающего "полуфуллерена". Первые полученные УНТ имели диаметр около 1,36 нм, что соответствует замыкающей молекуле фуллерена  $C_{240}$ , обладающей высокой стабильностью. УНТ с диаметрами 0,7, 0,47 и 0,39 нм замыкаются симметричными и стабильными молекулами фуллеренов  $C_{60}$ ,  $C_{36}$  и  $C_{20}$  соответственно. Наименьший и наибольший диаметры однослойных углеродных нанотрубок (ОСНТ) составляют соответственно 0,33 и 5 нм [14].

Длина углеродной нанотрубки выражается в терминах вектора хиральности  $C_h = na_1 + ma_2$ , который соединяет два кристаллографически эквивалентных участка на двумерном графеновом листе (рис. 1) [15, 16]. Уникальность конструкции, изображённой на рис. 1, зависит от пары целых чисел ( $n$ ,  $m$ ), которые определяют вектор хиральности, а вектор хиральности характеризует двумерную структуру поверхности УНТ. Рисунок 1 показывает угол хиральности между вектором хиральности  $C_h$  (обозначен буквами ОА на рис. 1а) и "зигзагообразным" направлением ( $\theta = 0^\circ$ ) и угол между единичными векторами  $a_1$  и  $a_2$  гексагональной решётки графенового листа.



**Рис. 1.** Схема формирования боковой поверхности УНТ в результате сворачивания графенового слоя в трубку в направлении, задаваемом вектором  $C_h$ , и сшивки слоя в цилиндр по двум линиям  $OB$  и  $AB'$  (а). Линии  $OB$  и  $AB'$  являются двумя перпендикулярами к вектору  $C_h$  на каждом из концов  $C_h$ . В  $(n, m)$  обозначениях для  $C_h = na_1 + ma_2$  индексы  $(n, 0)$  или  $(0, m)$  обозначают зигзагообразные, а индексы  $(n, n)$  — креслообразные УНТ. Все другие индексы  $(n, m)$  соответствуют хиральным УНТ (б). (Из работ [15, 16].)

На рисунке 1 показаны также вектор решётки элементарной ячейки нанотрубки  $T$  (обозначен как  $OB$  на рис. 1а), угол вращения  $\Psi$  и трансляция  $\tau$ , которые характеризуют основную операцию симметрии  $R = (\Psi | \tau)$  для углеродной нанотрубки — винтовой поворот на угол  $\Psi$  и сдвиг на вектор трансляции  $\tau$  вдоль направления оси трубки. Диаграмма построена для  $(n, m) = (4, 2)$ . Ниже каждой пары целых чисел  $(n, m)$  указано число различных "шапочек", которые могут быть непрерывно присоединены к углеродной нанотрубке (рис. 1б). Большие точки обозначают металлические нанотрубки, в то время как маленькие точки — полупроводниковые нанотрубки.

Наиболее многочисленными по строению, морфологическим параметрам и свойствам являются многослойные углеродные нанотрубки (МСНТ) [17, 18]. Идеальные многослойные УНТ имеют структуру типа "матрешки" (рис. 2а) или "рулона" (рис. 2б). В реальных образцах обнаружены структуры типа "папье-маше" (рис. 2в) [19]. Число слоёв чаще всего составляет не более 10, но в отдельных случаях достигает нескольких десятков. При любых вариантах строения МСНТ межслоевое расстояние близко к расстоянию между слоями графита (0,34 нм), но у дефектных МСНТ оно может достигать 0,4–0,5 нм. По мере роста числа слоёв всё в большей

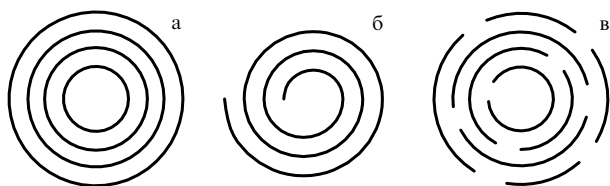


Рис. 2. Модели многослойных УНТ: (а) "матрёшка", (б) "рулон", (в) "папье-маше".

степени проявляются отклонения от идеальной цилиндрической формы. В некоторых случаях внешняя оболочка приобретает форму многогранника.

Таким образом, к основным структурным параметрам двумерной цилиндрической поверхности УНТ можно отнести диаметр трубки (трубок для МСНТ) и хиральность (индексы хиральности и/или угол хиральности). Совершенство кристаллической структуры графеновых слоёв, состоящих из атомов углерода, расположенных в узлах соединения правильных шестиугольников (гексагонов), определяет качество (свойства) реальных УНТ и зависит от многих факторов, в первую очередь от метода синтеза [20, 21]. УНТ характеризуются и другими структурными параметрами, но поскольку эти вопросы выходят за рамки данного обзора, можно обратиться к работам [15, 16, 22].

### 2.1. Электронная микроскопия

Морфологию и структуру поверхности таких материалов, как УНТ, можно визуализировать несколькими способами. Растровая электронная микроскопия (РЭМ)<sup>1</sup> и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) позволяют изучать материалы с атомным разрешением. Они дают качественно различную информацию об объекте исследования и часто применяются совместно. Известны также отражательная, эмиссионная, оже-электронная, лоренцева и другие виды электронной микроскопии, реализуемые, как правило, с помощью приставок к обычным просвечивающим и зондовым электронным микроскопам [23–25]. Электронная микроскопия включает также методики подготовки изучаемых объектов, обработки и анализа полученной информации.

В растровых электронных микроскопах электронный луч, сжатый магнитными линзами в тонкий (1–10 нм) зонд, сканирует поверхность образца, формируя на ней растр из нескольких тысяч параллельных линий [25]. Возникающее при электронной бомбардировке поверхности вторичное излучение (вторичная эмиссия электронов, оже-электронная эмиссия и др.) регистрируется различными детекторами и преобразуется в видеосигналы, модулирующие электронный луч в электронно-лучевой трубке (ЭЛТ). Развертки лучей в колонне РЭМ и в ЭЛТ синхронны, поэтому на экране ЭЛТ появляется изображение, представляющее собой картину распределения интенсивности одного из вторичных излучений по сканируемой поверхности образца.

<sup>1</sup> В литературе встречаются и другие названия растровой электронной микроскопии (РЭМ) — зондовая и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) или SEM — scanning electron microscope.

Выбор регистрируемого вторичного излучения обусловлен задачей исследования. Основной режим работы РЭМ — регистрация вторичных электронов, так как в этом режиме достигается максимальное разрешение. В качестве примера на рис. 3 представлено РЭМ-изображение массива углеродных трубок, полученного методом химического осаждения углеводородов (CVD-процесс — chemical vapor deposition), с использованием пористого анодного оксида алюминия [26].

Разработка методов компьютерной обработки РЭМ-изображений позволяет определять морфологические параметры поверхности образцов с помощью программно-аппаратурных комплексов. Один из таких комплексов описан в [27] и включает РЭМ марки Hitachi S-800, соединённый через интерфейсный блок с IBM-совместимым персональным компьютером, и пакет прикладных программ "СТИМАН". Данный метод позволяет проводить исследование микроструктуры по серии разномасштабных изображений, охватывающих весь диапазон изменения размеров имеющихся в образце структурных элементов. В ходе анализа могут быть получены сведения о размере и форме структурных элементов, можно оценить их ориентацию в пространстве, определить удельную поверхность, рассчитать интегральные параметры микроструктуры. Специальная подпрограмма статистической обработки позволяет строить гистограммы распределения структурных элементов по

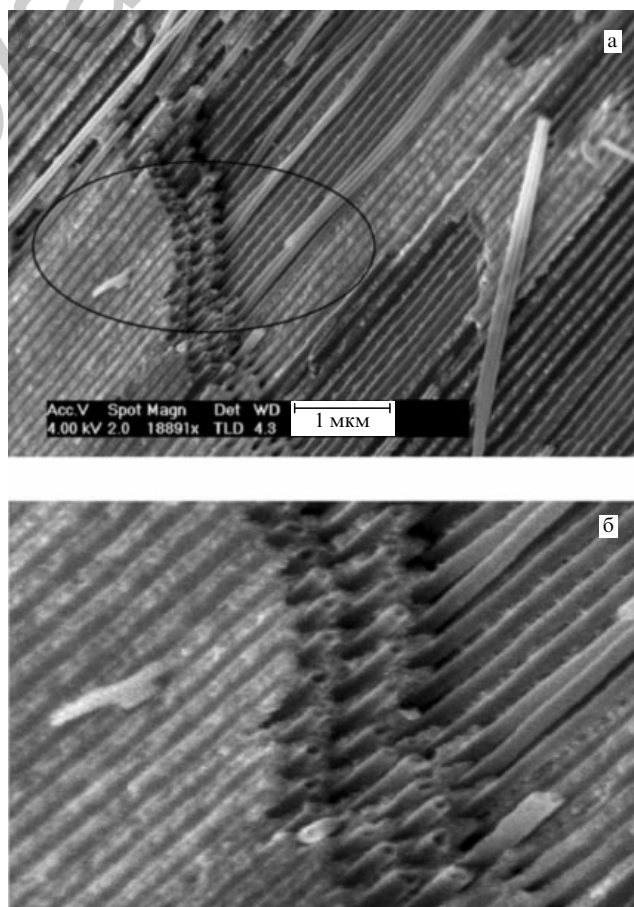


Рис. 3. (а) Полученное с помощью РЭМ изображение скола пористого анодного оксида алюминия со встроенными углеродными трубками; (б) увеличенное изображение участка, обозначенного овалом (увеличение  $\times 18891$ ).

различным параметрам: эквивалентным диаметрам, площадям, суммарным площадям, периметрам, коэффициенту формы и др. Трёхмерная реконструкция микро- рельефа поверхности образца проводится с помощью специально разработанного пакета прикладных программ "СТЕРЕКОН" (стереореконструкция) [28]. Алгоритм объёмной реконструкции построен по трёхшаговой схеме: 1) этап предварительной обработки; 2) этап поиска и отождествления идентичных точек на обоих стерео- изображениях; 3) вычисление объёмных координат точек исследуемой поверхности по полученным величинам параллакса между идентифицированными парными элементами стереоизображений.

Трансмиссионная (просвечивающая) электронная микроскопия (transmission electron microscopy) реализуется с помощью электронных микроскопов, в которых тонкоплёночный объект просвечивается пучком ускоренных электронов с энергией 50 – 200 кэВ [24]. Разрешение и информативность ПЭМ-изображений во многом определяются характеристиками объекта и способом его подготовки. Обычно применяют очень тонкие (не более 0,01 мкм) срезы, повышая контраст их изображения химической обработкой соединениями тяжёлых металлов (химическое контрастирование).

Сверхтонкие срезы образцов (10 – 100 нм) получают с помощью ультрамикротомов — приборов, в которых используются стеклянные или алмазные ножи, причём массивы УНТ предварительно подвергают специальной обработке и заливают в эпоксидные компаунды.

При исследованиях в ПЭМ образцы с трубками обычно располагаются в фокальной плоскости электронного пучка и ориентированы перпендикулярно его оси. Такие эксперименты служат источником информации о продольной структуре трубок и практически не позволяют получать данные об особенностях их поперечной структуры.

Особенно сложно интерпретировать результаты исследования структуры многослойных УНТ. Это связано с тем, что получить электронномикроскопические изображения торцевых срезов МСНТ достаточно сложно, а изображения боковых сечений допускают различные толкования. Как уже упоминалось, МСНТ могут иметь одну из двух структурных разновидностей. Первая из возможных структур — в виде русской матрёшки, т.е. многослойная нанотрубка состоит из вложенных друг в друга однослойных УНТ. Вторая структурная модель предполагает, что каждая многослойная нанотрубка — это один графеновый лист, скрученный в свиток или рулон.

В пользу модели русской матрёшки с цилиндрической формой слоёв свидетельствуют электронномикроскопические изображения, на которых концы многослойных нанотрубок закрыты половинками фуллеренов, а также то, что на большинстве фотографий боковых сечений МСНТ наблюдается одинаковое число графеновых слоёв с обеих сторон относительно оси нанотрубки (рис. 4).

Экспериментальные свидетельства в пользу рулонной структуры нанотрубок — это данные о возможности интеркалирования МСНТ [29].

В работе [30] предлагается ориентировать нанотрубки параллельно направлению распространения электронного пучка. Это достигается в результате применения специальной методики подготовки образцов,

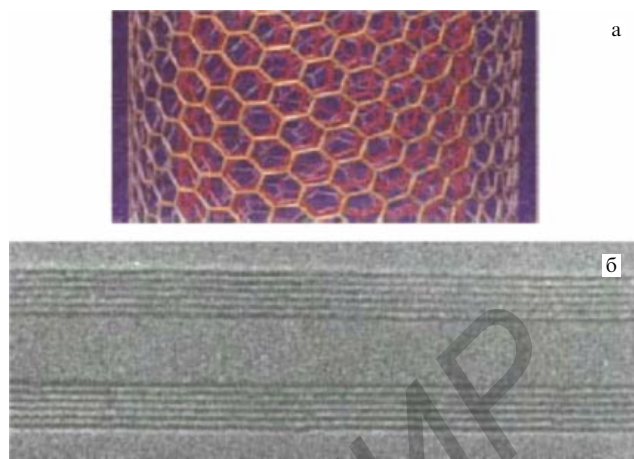


Рис. 4. Многослойная УНТ: (а) модель, (б) электронномикроскопическое изображение.

согласно которой пучок УНТ, наблюдаемый с помощью обычного оптического микроскопа с умеренным увеличением, вводится пинцетом в специально приготовленный эпоксидный материал, после чего трубки обрезаются алмазным ножом.

Детальный анализ полученных таким образом изображений поперечного сечения УНТ, выполненный методом Фурье-преобразования, показывает, что лишь незначительная часть исследованных трубок соответствует традиционной модели, согласно которой трубка представляет собой свёрнутый слой графита, не имеющий швов. Более характерной является структура, в которой несколько не связанных между собой слоёв графита составляют многослойную концентрическую структуру, напоминающую папье-маше. На фотографиях, полученных в ПЭМ высокого разрешения, были обнаружены цилиндрические структуры с пятью (рис. 5а), двумя (рис. 5б) и семью (рис. 5в) концентрическими стенками [31].

С помощью ПЭМ высокого разрешения можно оценить диаметры отдельных однослойных нанотрубок и их пучков и определить, пустые они или наполненные, одиночные или вложенные одна в другую. Оказалось, что структура однослойных УНТ, наблюдаемых экспериментально, во многих отношениях отличается от идеализированной картины (рис. 6) [32]. Прежде всего, это касается цилиндрической формы и вершин нанотрубок, форма которых, как следует из наблюдений, далека от идеальных геометрических фигур [33, 34].

Кроме того, коллективу исследователей, включая одного из первооткрывателей нанотрубок С. Иджиму, удалось наблюдать и определить природу поверхностных дефектов в однослойных УНТ [35]. Авторы разработали специальную методику, основанную на оптическом преобразовании Фурье изображений нанотрубок, полученных в ПЭМ. В результате появилась возможность определять не только диаметр, но и индексы хиральности исследуемой УНТ, которые изменяются при появлении поверхностных дефектов. Оказалось, что поверхностный дефект в однослойной УНТ, возникший под воздействием электронного пучка, изменяет индексы хиральности с (17, 0), что соответствует полупроводниковой нанотрубке, на (18, 0), что соответствует металлической проводимости. Полученная таким образом ком-

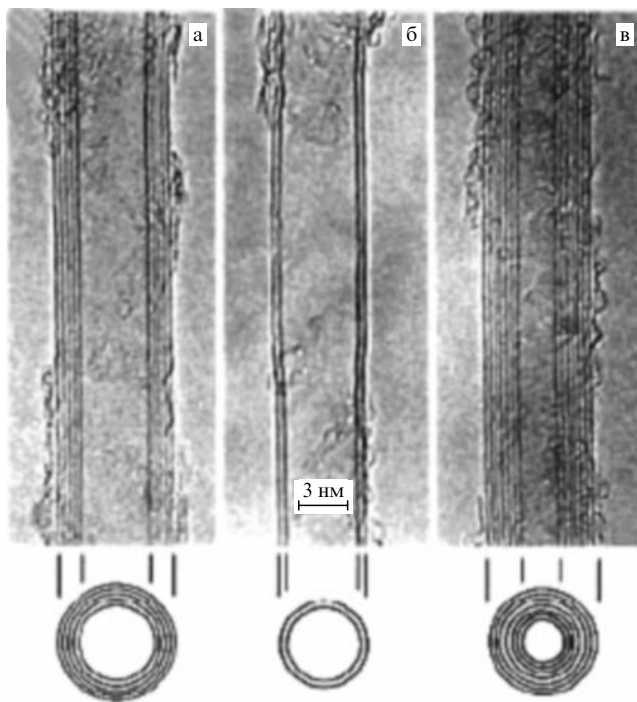


Рис. 5. Первые электронномикроскопические изображения многослойных коаксиальных УНТ с различными внутренними и внешними диаметрами, полученные в работе [31].

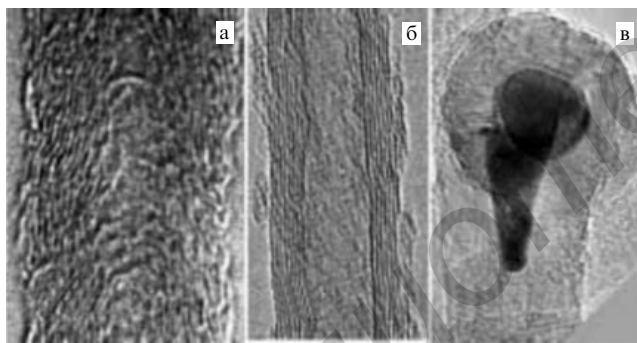


Рис. 6. ПЭМ-изображения МСНТ, синтезированных методом CVD: (а) трубка плохого качества, полученная при температуре 450 °С; (б) трубка хорошего качества, полученная при температуре выше 800 °С; (в) трубка, вершина которой закапсулирована частицей катализатора [32].

позитная УНТ обладает свойствами нанодиода и может быть использована как основа для создания сверхминиатюрной интегральной схемы.

Как уже отмечалось, значительно сложнее определять структурные особенности многослойных нанотрубок, поскольку они содержат внутренние элементы, недоступные для прямых наблюдений. Наиболее подходящим средством оказывается ПЭМ с нанометровым поперечным сечением электронного пучка. Используя пучок с энергией 80 кэВ, обеспечивающий разрешение 0,34 нм, исследователи из Университета Северной Каролины (США) [36] получили дифракционное изображение четырёхслойной УНТ с внутренним диаметром 2,6 нм и внешним диаметром 5,0 нм (рис. 7). Обработка полученных изображений позволила определить величины индексов хиральности всех четырёх нанотрубок, состав-

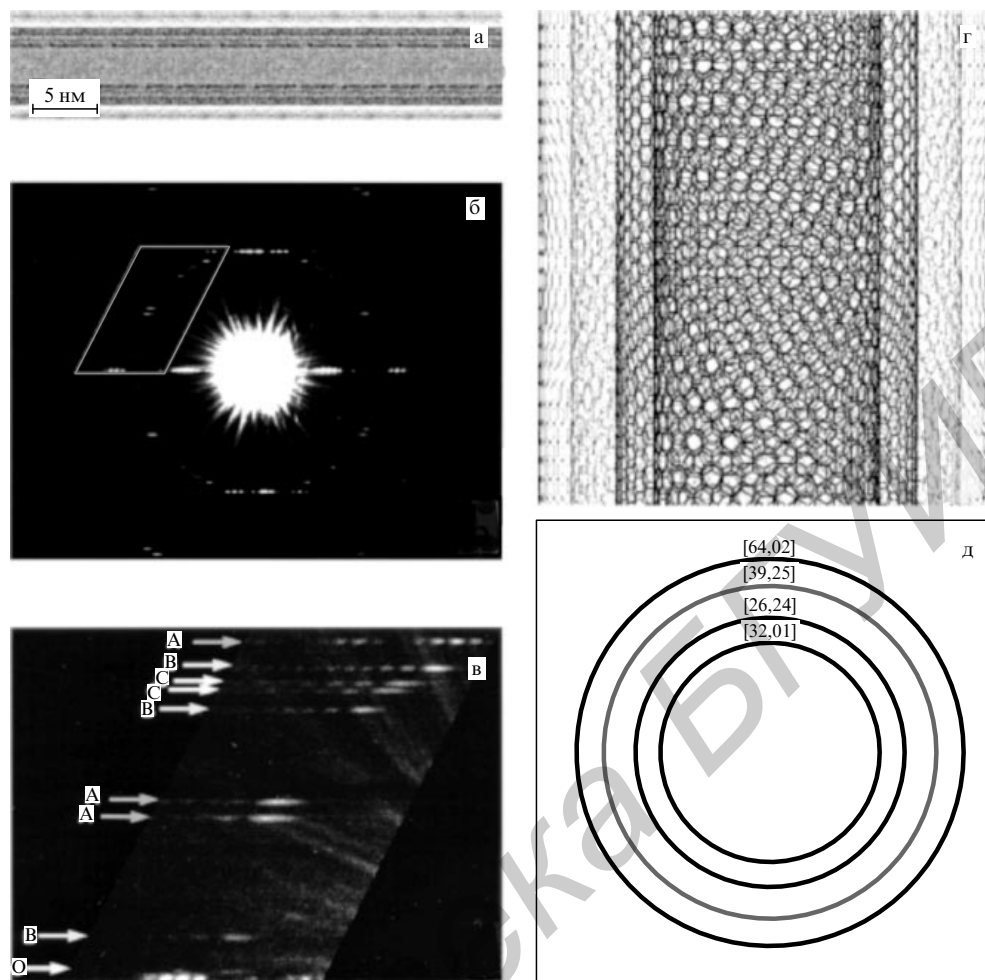
ляющие (32, 1), (26, 24), (39, 25) и (64, 2). Вопреки установившейся точке зрения, согласно которой расстояние между соседними слоями в многослойной УНТ всегда постоянно и близко к величине 0,34 нм, в данном случае это расстояние изменяется от 0,36 нм для внутренних до 0,5 нм для наружных слоёв. Авторы [36] дают объяснение полученным результатам.

В 1980-е годы, был создан ПЭМ с компьютерным анализатором элементного состава на базе спектрометра энергетических потерь. Метод спектроскопии энергетических потерь электронов (СЭПЭ, или EELS — electron energy loss spectrometry) известен давно и применяется для микроанализа в трансмиссионно-сканирующем режиме (STEM — scanning transmission electron microscope) [37]. Размещение спектрометрической системы из двух магнитных призм и электростатического зеркала между двумя промежуточными линзами (а не под экраном и фотокамерой, как обычно) дало возможность гибко регулировать контраст ПЭМ-изображения, получать безабберационные изображения толстых (до 1 мкм) срезов, а главное, получить элементно-селективные изображения в диапазоне элементов от В до U с разрешением порядка 0,5 нм и чувствительностью обнаружения до  $10^{-20}$  г элемента. Такое сочетание характеристик создаёт большие преимущества электронной микроскопии перед традиционными методами рентгеноспектрального микроанализа при изучении срезов и плёнок.

Диагностику структуры УНТ можно осуществлять с помощью ПЭМ в режиме электронной дифракции, что обеспечивает получение дифракционных картин (электроннограмм), позволяющих судить о кристаллической структуре объектов и с высокой точностью измерять параметры кристаллической решетки [38].

В работе [39] методом электронной дифракции изучена структура пучков УНТ, синтезированных CVD-методом с использованием катализатора, основанном на термическом разложении углеродсодержащих газов на поверхности металлического катализатора при температуре 500–1000 °С. Экспериментальные результаты анализировались в рамках кинематической теории дифракции. Установлен неожиданный факт, что некоторые пучки УНТ состоят из двухслойных, а не однослойных УНТ, как утверждалось в более ранней работе авторов [40]. В прежней работе авторы предполагали, что пучки УНТ закручены в спираль только из двух витков. Предположение, что пучки состоят из двухслойных УНТ, значительно лучше согласуется с экспериментальными результатами. В работе проведён детальный анализ электронной дифракции от пучков УНТ малых размеров в форме двойной спирали; показано, что наиболее вероятными рассеивателями электронов являются пучки УНТ из двухслойных УНТ.

Электронная микроскопия высокого разрешения развивалась сравнительно медленно. Поколение приборов 1950-х годов имело разрешающую способность ~ 2 нм, а приборов 1970-х годов — 0,3 нм. Разработка микроскопов мощностью 300–400 кВ открыла возможности для дальнейшего увеличения их разрешающей способности. К 80-м годам прошлого века разрешающая способность некоторых приборов достигла < 0,2 нм, к 1990-м годам — 0,15 нм и менее. В 1970-е годы появились микроскопы, в которых электроны можно было сфокусировать на маленьких участках



**Рис. 7.** (а) ПЭМ-изображение четырёхслойной УНТ с внутренним диаметром 2,6 нм и внешним диаметром 5,0 нм; (б) изображение этой же трубки, полученное методом электронной дифракции; (в) увеличенное изображение выделенной на рис. 7б области; (г) поперечное сечение четырёхслойной УНТ с различным межтрубным расстоянием; (д) горизонтальная проекция атомной структуры четырёхслойной УНТ с индексами хиральности (32, 1), (26, 24), (39, 25) и (64, 2). Все стенки имеют полупроводниковый тип проводимости. (Из работы [36].)

образца. Эти приборы сочетали в себе съёмку изображения, дифракцию, рентгенографический анализ с использованием энергодисперсионной спектрометрии, а также спектрометрию энергетических потерь электронов с помощью энергодисперсионных спектрометров. Были разработаны растровые просвечивающие электронные микроскопы специального назначения, которые заметно усовершенствовались за последние два десятилетия. Зонды диаметром 0,1 нм и электронные прожекторы, также используемые в ПЭМ высокого разрешения, обеспечивают повышенную чёткость изображения. Улавливая сигнал в высокоугловой кольцевой апертуре, можно снимать изображение кристаллических структур методом Z-контраста (контраст по атомному номеру), что часто гарантирует непосредственную интерпретацию изображений. Созданы монохроматоры для минимизации разброса энергии в падающем электронном пучке, которые обеспечивают СЭПЭ-спектры с энергетическим разрешением 0,15 эВ [41].

## 2.2. Сканирующая зондовая микроскопия

Другим мощнейшим инструментом в нанотехнологии является изобретённый Г. Биннингом и Г. Рорером в 1982 г. сканирующий туннельный микроскоп (СТМ)

[42]. Сейчас известны десятки различных вариантов сканирующей зондовой микроскопии [43].

Как видно из названия, общее у этих методов — наличие зонда (чаще всего, это хорошо заострённая игла с радиусом при вершине  $\sim 10$  нм) и сканирующего механизма, способного перемещать зонд над поверхностью образца в трёх измерениях. Грубое позиционирование осуществляется трёхкоординатными моторизованными столами. Тонкое сканирование реализуется с помощью трёхкоординатных пьезоактуаторов, позволяющих перемещать иглу или образец с точностью в доли ангстрема на десятки микрометров в направлениях  $x$  и  $y$  и на единицы микрометров по оси  $z$  [44].

Все известные в настоящее время методы сканирующей зондовой микроскопии можно условно разбить на три основные группы<sup>2</sup>:

**сканирующая туннельная микроскопия;** между электропроводящим остриём и образцом прикладывается небольшое напряжение ( $\sim 0,01 - 10$  В) и в зазоре регистрируется туннельный ток, зависящий от свойств и расположения атомов на исследуемой поверхности образца.

<sup>2</sup> См. Головин Ю.И. *Нанотехнологии. Нанотехнологическая революция стартовала* [www.abitura.com/modern\\_physics/nano/nano2.html](http://www.abitura.com/modern_physics/nano/nano2.html).

СТМ позволяет не только измерять диаметры и длину элементов, но и даёт информацию о спиральности (угле закрутки) каждой нанотрубки, её деформации и о взаимном расположении трубок в пучках. Наилучшее пространственное разрешение приборов составляет сотую долю нанометра по нормали к поверхности. Действие СТМ основано на туннелировании электронов через вакуумный барьер. Высокая разрешающая способность обусловлена тем, что туннельный ток изменяется на три порядка при изменении ширины барьера на величину порядка размера атома [45];

**атомно-силовая микроскопия;** регистрируются изменения силы притяжения иглы к поверхности от точки к точке поверхности образца. Игла расположена на конце консольной балочки (кантилевера), имеющей определённую жёсткость и способной изгибаться под действием небольших ван-дер-ваальсовых сил, которые возникают между исследуемой поверхностью и кончиком острия. Деформацию кантилевера регистрируют по отклонению лазерного луча, падающего на его тыльную поверхность, или с помощью пьезорезистивного эффекта, возникающего в самом кантилевере при изгибе;

**ближнепольная оптическая микроскопия;** в этом случае зондом служит оптический волновод (световолокно), сужающийся на том конце, который обращён к образцу, до диаметра меньше длины волны света. Световая волна при этом не выходит из волновода на большое расстояние, а лишь слегка "вываливается" из его кончика. На другом конце волновода установлены лазер и приёмник отражённого от свободного торца излучения. При малом расстоянии между исследуемой поверхностью и кончиком зонда амплитуда и фаза отражённой световой волны меняются, что и служит сигналом, используемым при построении трёхмерного изображения поверхности.

В лучших модификациях туннельного и атомно-силового микроскопов удаётся обеспечить атомное разрешение. Размеры и стоимость зондовых микроскопов значительно ниже, чем традиционных электронных, а возможностей даже больше: они могут работать при комнатной, повышенной и криогенной температурах, на воздухе, в вакууме и в жидкости, в условиях действия сильных магнитных и электрических полей, СВЧ- и оптического облучения и т.п. Зондовыми методами можно исследовать самые разнообразные материалы: проводящие, диэлектрические, биологические и другие — без трудоёмкой подготовки образцов. Они могут использоваться для локального определения атомных конфигураций, магнитных, электрических, тепловых, химических и других свойств поверхности [46].

Очень важно, что помимо исследовательских функций сканирующая туннельная микроскопия может выполнять ещё и активные — обеспечивать захват отдельных атомов, перенос их в новую позицию, атомарную сборку проводников шириной в один атом, локальные химические реакции, манипулирование отдельными молекулами [47].

Разрешающая способность обычных электронных микроскопов недостаточна для непосредственного различения нанотрубок с разной хиральностью, поэтому основной способ определения данного параметра связан с измерением диаметра УНТ. Для получения достоверных данных при измерении угла хиральности необходимо получить атомное изображение трубки высокого разрешения. Значительный прогресс в определении ин-

дексов хиральности нанотрубок достигнут при использовании туннельной электронной микроскопии. Угол измеряется между осью нанотрубки и наиболее плотно упакованными рядами атомов. При этом следует учитывать особенность сканирования графита в туннельном режиме, когда структура поверхности отображается только половиной атомов, с перекрывающимися орбиталями атомов второго подслоя [48]. Влияние подслоя неизбежно в случае многослойных УНТ. Погрешность в измерениях может вносить и цилиндрическая форма трубок, так как при сканировании иглы в режиме постоянного тока результат представляет собой конволюцию поверхности зонда и трубки.

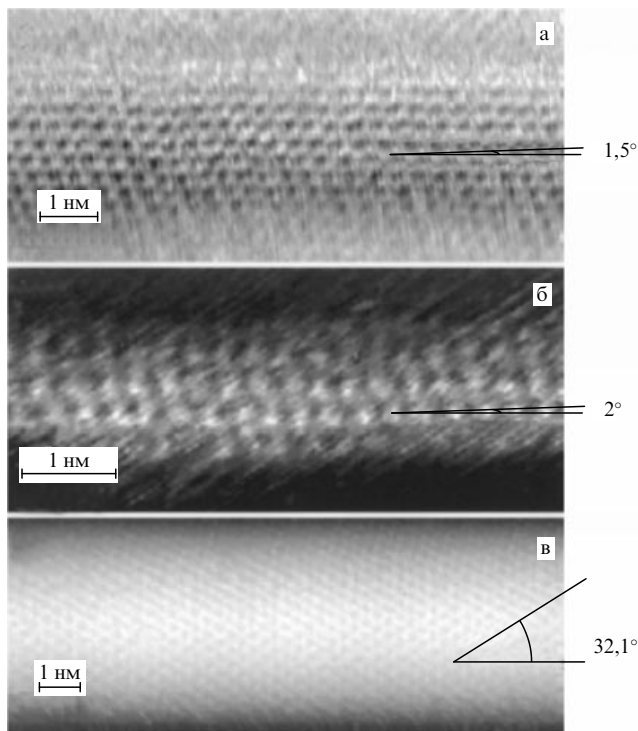
В работе [49] для определения хиральности МСНТ использовали модифицированный сканирующий зондовый микроскоп Solver-P47H (г. Зеленоград), работающий на воздухе при комнатной температуре. Сменная СТМ-головка с жёстким сканером (максимальный диапазон сканирования 12 мкм) устанавливалась на виброзащитный блок с системой подвесов. Игла для СТМ-исследований механически обрезалась из платино-иридиевой проволоки. Для уменьшения вибраций зонда и подложки в процессе сканирования дополнительно была усовершенствована система акустической защиты. Для разделения компонентов на более мелкие фракции использовали ультразвуковое диспергирование в растворе диметилового спирта. Далее для уменьшения концентрации неустойчивых наноструктурированных образований, таких как С–С комплексы, графитовые плоскости и аморфный углерод, смесь промывалась в азотной кислоте и отжигалась при температуре 800 °С в течение нескольких минут. Однако в результирующей смеси оставались крупные фракции, от которых избавлялись в процессе приготовления образца для исследований. Смесь с увеличенным содержанием нанотрубок насыпалась на свежий скол (этот факт существен для адгезии нанотрубок) подложки из пиролитического графита. Крупные фрагменты удалялись с подложки с использованием воздушной пушки.

СТМ-измерения проводились в режиме постоянного тока с минимальным усилением обратной связи, имитируя режим летящей иглы. Напряжение между иглой и подложкой составляло 20–100 мВ, ток задавался для различных измерений в пределах 40–200 пА.

На рисунке 8 представлены результаты исследования поверхности нескольких УНТ. Для них были вычислены угол хиральности, количество атомов, видимых в сечении, перпендикулярном оси нанотрубки, измерены ширина и высота нанотрубок. Результаты измерений приведены в табл. 1.

Хиральность нанотрубок малого диаметра, как можно видеть из рис. 8а, б, близка к нулю с точностью до возможных ошибок измерений. Следует отметить, что на рис. 8а более чётко прослеживается гексагональная структура, состоящая из шести атомов, тогда как структура УНТ на рис. 8б имеет треугольный вид и содержит только половину реально составляющих поверхность атомов. Эффект, связанный с проявлением и исчезновением второго подслоя атомов в топографии, наблюдается и при сканировании плоской поверхности пиролитического графита при вариации режимов сканирования, таких как напряжение и ток. Эти параметры определяют расстояние между поверхностью подложки и остриём зонда, что, в конечном счёте, определяет





**Рис. 8.** (а) СТМ-изображения УНТ с атомным разрешением. Для каждой нанотрубки показан угол хиральности между рядами гексагонов и осью трубок; (б) две нанотрубки с малым углом хиральности; (в) нанотрубка с большим углом хиральности. (Из работы [49].)

**Таблица 1.** Результаты измерения параметров УНТ с использованием сканирующей зондовой микроскопии [49]

Тип УНТ	$\theta$ , градусы	Число видимых атомов	Ширина, нм	Высота, нм	Диаметр свободной УНТ*	Диаметр свободной УНТ**
а	1,5	8	2,5	0,43	1,04	1,36
б	2,0	4	1,8	0,22	0,62	0,63
в	32,1	13	7,0	1,30	3,0	3,17

\* Эллиптическое сечение трубки на подложке.  
\*\* Счёт атомов.

распределение по сечению плотности тока туннелирующих электронов в зазоре и вид получаемого изображения. Естественно, электрические свойства УНТ, а именно, полупроводниковый или металлический характер проводимости, будут усиливать этот эффект. Нанотрубки большего диаметра (рис. 8в) могут иметь в своей структуре несколько слоёв, и наличие заметного угла хиральности ( $32,1^\circ$ ) не вносит больших возмущений в изображение гексагональной структуры поверхности.

В таблице 1 приведены значения, полученные непосредственным измерением ширины и высоты видимой части УНТ с учётом поправки на уширение изображения, вызванное цилиндрической формой нанотрубки. Данная форма вызывает изменение направления вектора плотности туннельного тока, что приводит к увеличению диаметра получаемого изображения. Кроме того, под действием ван-дер-ваальсовых сил со стороны подложки нанотрубка не может сохранять свою правиль-

ную цилиндрическую форму и в сечении приобретает вид овала [50].

Результаты измерений высоты трубок подтверждают сделанное предположение. Силы, действующие со стороны зонда, также могут приводить к сплющиванию трубок. Прогиб трубок может стать особо ощутимым при проведении экспериментов в атмосферных условиях (так называемый самосжатый режим туннелирования).

Считается, что искажение является незначительным и отклоняется на доли процента от постоянной решётки графита. Таким образом, диаметр УНТ можно рассчитать, зная количество атомов, которые укладываются по окружности для нехиральной нанотрубки, и расположенных по траектории, максимально приближённой к окружности в случае хиральной УНТ. В последнем случае полученный результат должен быть спроецирован на нормаль к оси трубки. При этом можно ошибиться на 1–2 атома, находящихся на боковых поверхностях. Оценить диаметр нанотрубок можно и из предположения о том, что поперечное сечение УНТ на поверхности близко к эллиптическому. Результаты расчётов диаметра свободных УНТ двумя способами приведены в табл. 1. Можно видеть, что отношение экспериментальных величин ширины трубки к её высоте меняется от 8,2 для самой узкой трубки до 5,4 для самой широкой. Отношение вычисленного диаметра свободной УНТ к экспериментальному значению её высоты на подложке меняется от 3,2 до 2,3.

Таким образом, в работе [49] впервые продемонстрировано атомарное разрешение поверхности УНТ на воздухе, проанализированы причины, вызывающие искажения изображений трубок. На основе полученных экспериментальных результатов вычислены угол хиральности и диаметр свободных УНТ.

В работе [51] представлены результаты определения хиральности индивидуальных однослойных УНТ при  $T = 4$  К с использованием сканирующего туннельного микроскопа. Для получения УНТ использовался лазерный метод, основанный на воздействии импульсного лазерного излучения на графитовую поверхность в присутствии металлического катализатора. При этом получалась сажа, которая содержала свёрнутые в жгуты однослойные УНТ диаметром около 1,4 нм. Для распутывания жгутов и выделения индивидуальных УНТ диспергированная в дихлорэтано сажа подвергалась ультразвуковой (УЗ) обработке. Полученные таким образом нанотрубки наносились на поверхность плёнки Au(111) и изучались с помощью СТМ при  $T = 4$  К. В качестве примеров подробно рассматриваются параметры двух индивидуальных УНТ, определённые с использованием предложенной методики. Одна из УНТ является полупроводником с шириной запрещённой зоны 0,80 эВ, диаметром  $1,0 \pm 0,1$  нм, углом хиральности  $26^\circ \pm 1^\circ$  и индексами хиральности либо (12, 1), либо (13, 1). Вторая из исследованных нанотрубок обладает металлической проводимостью и имеет диаметр  $1,27 \pm 0,09$  нм, угол хиральности  $21,1^\circ \pm 1^\circ$  и индексы хиральности (15, 3).

### 2.3. Рентгеноструктурный анализ

Описанные в разделах 2.1, 2.2 методики позволяют исследовать либо только поверхность образца (сканирующая микроскопия), либо сам образец очень малой толщины (просвечивающая микроскопия).

Однако одной из ключевых задач нанодиагностики является определение атомной структуры нанобъектов с точностью, существенно превышающей их характерные размеры. Заметные изменения свойств наблюдаются при изменениях межатомных расстояний даже на  $5 \times 10^{-3}$  нм, но современные методы микроскопии такую точность получить не позволяют.

Для неразрушающего исследования материала в объёме, дающего количественную информацию об элементном и химическом составе в наномасштабе, в большей степени подходят рентгеновские лучи благодаря большой глубине проникновения их в материал и специфическим взаимодействиям с электронами вещества. В настоящее время широко распространены микроскопические методы, основанные на рентгеновской фотоэмиссии электронов [52], рентгеновской флуоресценции [53], а также сканирующие и просвечивающие рентгеновские микроскопы [54].

Рентгеноскопия позволяет исследовать объёмную (трёхмерную) структуру, а не только поверхность образца, независимо от его толщины и прочих геометрических параметров. Однако пространственное разрешение этих методик лимитируется фокусирующей оптикой и пока удалось добиться разрешения порядка 5 нм [55]. Поэтому перспективными являются безлинзовые методы, основанные на дифракции рентгеновских лучей [56]. Исследователи из США и Австралии впервые продемонстрировали метод резонансной рентгеновской дифракционной микроскопии (resonant X-ray diffraction microscopy) для визуализации наноструктуры материала в объёме [57].

Метод основан на резком изменении атомных коэффициентов рассеяния рентгеновского излучения вблизи краёв поглощения, т.е. методика является чувствительной к элементному и химическому составу. Картины дифракции когерентного рентгеновского излучения получают с обеих сторон от края поглощения, и по их различию восстанавливают пространственное распределение элементов.

Методы рентгеноструктурного анализа неприменимы к нанобъектам, которые не могут быть кристаллизованы и не имеют дальнего порядка. В связи с этим актуальной задачей является разработка методов определения трёхмерной структуры нанобъектов, не имеющих дальнего порядка. В работе [58] для решения таких задач с точностью порядка  $2 \times 10^{-3}$  нм предложен метод, основанный на количественном анализе ближней тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения (XANES-спектроскопия, X-ray absorption near edge structure spectroscopy).

Рассмотренные методы позволяют оценить диаметр и длину отдельных нанотрубок и их пучков, определить угол закрутки каждой нанотрубки (хиральность), взаимное расположение трубок в пучках, элементный и химический состав образцов. Однако для исследований этими методами требуется кропотливая подготовка образцов и длительное время — до нескольких дней.

#### 2.4. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Для идентификации различных форм углерода широко используют спектроскопию комбинационного рассеяния (КР) света [59]. Оказалось, что метод очень информативен и для наноструктурированных углеродных материалов, в том числе для углеродных нанотрубок [60]. Эффективность спектроскопии КР основана на связи между

диаметром однослойной УНТ и частотой радиальной дышащей моды. Для КР-спектров углерода характерно наличие двух мод: G (сдвиг линии  $\Delta\nu = 1580 \text{ см}^{-1}$ ) и D ( $\Delta\nu = 1350 \text{ см}^{-1}$ ). Их ширина и относительная интенсивность отражают структурные характеристики углерода [61].

Предельное пространственное разрешение метода КР составляет всего 1 мкм, поэтому метод не позволяет рассмотреть сами атомы<sup>3</sup>. Однако регистрируемые в спектрах КР изменения во взаимодействии света с наномасштабным объектом определяются именно его размером [62], поэтому анализ спектров КР даёт возможность точно и достаточно оперативно ещё в ходе экспериментов установить наличие в осадках ОСНТ и определить их диаметры.

В работе [63] представлены результаты экспериментального исследования закономерностей синтеза ОСНТ методом лазерной абляции графитовой мишени с катализатором с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния и электронной микроскопии.

На рисунке 9 представлен типичный КР-спектр осадка, полученного в этих экспериментах. Как следует из рис. 9, КР-спектр ОСНТ практически состоит из двух мод: тангенциальной и радиальной. Отсутствие в спектре D-моды ( $\Delta\nu = 1350 \text{ см}^{-1}$ ) свидетельствует об отсутствии в осадке аморфного углерода. Тангенциальная мода ( $\Delta\nu = 1580 \text{ см}^{-1}$ ) имеет характерное для однослойных УНТ расщепление и, в принципе, по температурному сдвигу положения максимума этой моды можно определить концентрацию ОСНТ в продуктах абляции. Результаты такого анализа для двух экспериментов, проведённых при значениях мощности лазерного излучения 600 и 800 Вт, указывают на существенную зависимость содержания ОСНТ в осадке от мощности излучения при нормальном давлении гелия и прочих равных условиях. Увеличение мощности лазерного излучения всего на 200 Вт привело к четырёхкратному увеличению содержания

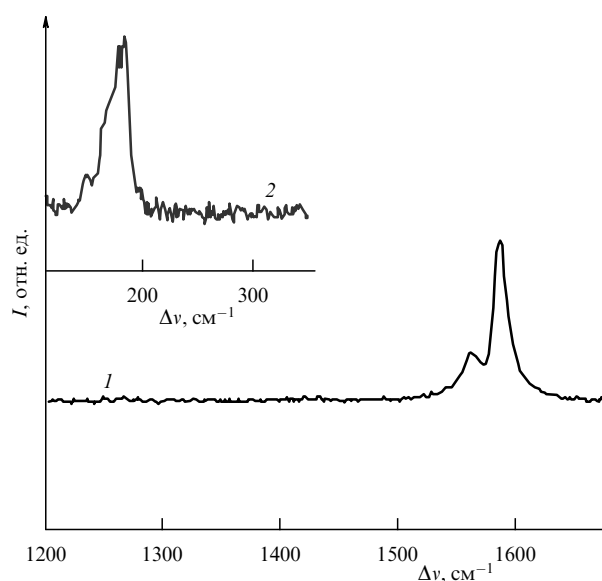


Рис. 9. Типичные спектры КР осадка, содержащего однослойные УНТ: 1 — тангенциальная мода, 2 — радиальная мода.

<sup>3</sup> См. [http://www.chemport.ru/chemical\\_encyclopedia\\_article\\_1730.html/](http://www.chemport.ru/chemical_encyclopedia_article_1730.html/).

ния ОСНТ, которое при мощности 800 Вт достигло 20 % (по объёму). Радиальная или, как её ещё называют, дышащая мода, расположенная в области  $\Delta\nu = 150\text{--}200\text{ см}^{-1}$ , содержит важную информацию о распределении по диаметрам находящихся в осадке ОСНТ. Диаметр однослойных УНТ  $d$  можно оценить по частотному сдвигу радиальной моды, используя следующее соотношение [64]:

$$d = \frac{223,75}{\Delta\nu}.$$

Здесь  $\Delta\nu$  — сдвиг частоты КР в обратных сантиметрах,  $d$  — диаметр ОСНТ в нанометрах. Из спектра радиальной моды, приведённого на рис. 9, видно, что он представляет собой набор пучков, а это позволяет определить распределение нанотрубок по диаметрам. Оценки показали, что при плотности мощности лазерного излучения на поверхности мишени  $5 \times 10^4\text{ Вт см}^{-2}$  были синтезированы однослойные УНТ с диаметрами в интервале от 1,1 до 1,5 нм. При этом максимум спектра соответствует диаметру 1,2 нм, что свидетельствует о преобладающем содержании в осадке нанотрубок с индексами хиральности (9, 9). В высокочастотной части спектра КР положение основного пика тангенциальной моды соответствует значению  $1587\text{ см}^{-1}$ , что также указывает на присутствие в осадке ОСНТ с относительно малыми диаметрами [65].

Однако разрешающей способности спектроскопии КР недостаточно для исследования индивидуальных трубок. Для получения достаточного спектрального разрешения требуется образец, содержащий большое число УНТ.

Возможность изменения длины волны возбуждающего излучения путём замены лазеров или с помощью лазера с перестраиваемой частотой привела к развитию резонансного КР, которое возникает, когда частота возбуждающего света попадает в область поглощения вещества. Этот метод позволяет определять низкие концентрации веществ [62].

В настоящее время выпускают спектрометры, которые регистрируют спектры КР бесцветных и окрашенных образцов в количествах до  $10^{-4}$  г (или мл). Разработаны скоростные спектрометры с использованием импульсных лазеров, регистрирующие спектр КР за  $10^{-9}$  с, а также приборы, которые сочетают лазер с микроскопом и позволяют получать спектры КР от объектов размером порядка 1 мкм.

В [66] описано определение структуры индивидуальных однослойных УНТ методом резонансной спектроскопии КР. В эксперименте однослойные УНТ получены методом химического осаждения на подложку Si/SiO<sub>2</sub>, покрытую катализатором — наночастицами железа. Наблюдения с помощью атомного силового микроскопа показали, что поверхность покрыта индивидуальными УНТ диаметром 1–3 нм с плотностью  $63\text{ мкм}^{-2}$ . Спектр резонансного КР изолированных УНТ исследовали в диапазоне от 100 до  $1900\text{ см}^{-1}$ , используя излучение лазера с длиной волны 785 нм (энергия 1,58 эВ) и мощностью 25 мВт, сфокусированное в пятно диаметром 1 мкм. Резонансное КР наблюдается тогда, когда разность энергий между сингулярностями ван Хофа совпадает с энергией лазерного излучения с точностью  $\sim 0,1$  эВ. Чувствительность резонансной спектроскопии КР достаточно высока для фиксации сигнала от индиви-

дуальной УНТ. Авторам [66] удалось определить индексы хиральности и значения диаметров для большого числа индивидуальных УНТ. При этом наилучшее согласие экспериментальных данных достигается в предположении, что диаметр нанотрубки  $d$  (нм) выражается через сдвиг частоты радиальной дышащей моды  $\Delta\nu$  ( $\text{см}^{-1}$ ) соотношением  $d = 248/\Delta\nu$ . Входящий в соотношение коэффициент заметно отличается от принятого ранее в работе [64] значения  $223,75\text{ см}^{-1}\text{ нм}$ .

Если использовать резонансную схему рассеяния, то можно также оценить распределение нанотрубок по диаметру в исследуемом материале и получить информацию о его электронных свойствах.

Однако описанным методом трудно определить индексы хиральности для трубок большого диаметра. В этом случае число УНТ различной структуры, находящихся в резонансе с частотой лазерного излучения, возрастает, что препятствует однозначному отождествлению структуры нанотрубки.

Учёные из Центра естественно-научных исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН (Москва) и Института катализа им. К.Г. Борескова (Новосибирск) ([www.chem.msu.su/rus/journals/chemlife/2000/nanatr.html](http://www.chem.msu.su/rus/journals/chemlife/2000/nanatr.html)) считают, что метод КР света — наиболее быстрый и удобный при изучении одностенных нанотрубок с диаметрами менее 2 нм. При диаметрах 2–5 нм метод КР теряет свою чувствительность и требуется применять другие методы (просвечивающей и туннельной микроскопии).

## 2.5. Электронная спектроскопия

В ряде работ для исследования химического состава и электронных свойств УНТ использовались методы электронной спектроскопии: оже-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Методом электронной оже-спектроскопии (ЭОС) изучаются энергетические спектры оже-электронов, которые возникают при облучении исследуемого вещества электронным пучком. ЭОС широко используется для определения элементного состава поверхности твёрдых тел, для изучения электронного строения и химического состояния атомов в пробе.

Спектры оже-электронов регистрируют с помощью оже-спектрометров, которые состоят из источника ионизирующего излучения, камеры для размещения исследуемых образцов, энергоанализатора и детектора электронов. В качестве ионизирующего излучения используют электронные пучки с энергией от 3 до 10 кэВ, а в приборах с пространственным разрешением менее 0,1 мкм — с энергией выше 10 кэВ. Оже-спектрометры дают возможность получать энергетические спектры в виде зависимостей  $N(E) - E$  и  $[dN(E)/dE] - E$ , где  $N(E)$  — выход (или интенсивность тока) оже-электронов, т.е. число оже-электронов, испускаемых исследуемым объектом в единицу времени.

По спектрам оже-электронов можно проводить качественный и количественный элементный анализ пробы. Для этого пользуются спектрами в координатах  $[dN(E)/dE] - E$ , которые обеспечивают более высокую чувствительность и точность анализа. Элемент, присутствующий в пробе, идентифицируют по значению кинетической энергии  $E$  оже-электронов, поскольку эта величина зависит только от энергии связи электронов на электронных уровнях и, следовательно, определяется

природой атомов. Кроме того, форма оже-пиков в спектре чувствительна к химическому состоянию атомов, что наиболее чётко проявляется в случае переходов с участием электронов валентной зоны.

Погрешность анализа данным методом составляет 10–15 %, а чувствительность при определении различных элементов варьируется от 0,01 до 1 ат. %.

Толщина анализируемого слоя поверхности твёрдого тела определяется глубиной выхода оже-электронов, которая зависит от их энергии и, например, для разных металлов составляет 0,5–2,0 нм. В связи с малой глубиной выхода оже-электронов загрязнение исследуемой поверхности адсорбированными атомами вносит существенную погрешность в результаты анализа, поэтому в спектрометрах создают глубокий вакуум ( $10^{-6}$ – $10^{-8}$  Па). Кроме того, оже-спектрометры снабжают ионными пушками (источниками ионов инертных газов), которые используют для очистки исследуемой поверхности и проведения послойного анализа.

Фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС) — это метод изучения электронного строения вещества, основанный на явлении фотоэффекта с использованием ультрафиолетового (УФ) излучения. При поглощении фотона атомом среды испускается электрон (фотоэлектрон), причём энергия фотона  $h\nu$  ( $\nu$  — частота излучения,  $h$  — постоянная Планка) за вычетом энергии связи  $E_b$  электрона передаётся фотоэлектрону и может быть измерена как его кинетическая энергия  $E_{kin}$ :

$$E_b = h\nu - E_{kin}.$$

Фотоэлектронную спектроскопию и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) иногда объединяют общим названием "электронная спектроскопия". Разделение между двумя методами условно: при  $h\nu \leq 60$  эВ говорят о ФЭС, при больших значениях  $h\nu$  — о РФЭС.

Фотоэлектронная спектроскопия позволяет изучать электронные и колебательные уровни энергии молекул, поверхностные эффекты и другие характеристики. В твёрдых телах с помощью ФЭС можно определить положение уровня Ферми и распределение электронной плотности. При изучении адсорбции могут быть установлены характер присоединения молекулы к поверхности (физическая адсорбция или хемосорбция), природа взаимодействия молекулы с поверхностью, роль в этом взаимодействии различных молекулярных орбиталей. Подробнее эти методы описаны в специальной литературе [67–69].

Исследования методом ЭОС приповерхностных слоёв нанотрубного материала показали [70], что электронный энергетический спектр и плотность состояний образцов близки к данным для фуллеритов  $C_{60}$ , а электронограмма поверхности плёнки свидетельствует о симметрии третьего и шестого порядков расположения атомов в этих слоях. Эти факты позволили авторам предположить сценарий образования (механизм роста) нанотрубной структуры из кластеров  $C_{60+18n}$ .

В работе [71] приводятся результаты исследований поверхности нанотрубного материала методами ЭОС и СЭПЭ. Измерения проводились в сверхвысоком вакууме ( $5 \times 10^{-10}$  торр) на электронном спектрометре высокого разрешения ( $\Delta E/E = 0,2\%$ ). Во избежание структурных нарушений поверхности образца под действием элект-

ронного облучения плотность возбуждающего тока не превышала  $10^{-7}$  А см $^{-2}$ . Полученные оже-спектры обрабатывались по разработанной авторами методике. Результаты исследований указывают на  $C_{60}$ -подобное расположение атомов на поверхности структуры из вытянутых молекул с диаметром 1 нм, близким к диаметру молекулы  $C_{60}$ . Данное предположение поддерживается результатами ФЭС, из которых следует, что после пребывания на воздухе на поверхности исследуемой плёнки присутствует значительное количество кислорода, к адсорбции которого предрасположен  $C_{60}$ , т.е. поверхность нановолоконной углеродной структуры обладает химической активностью, сравнимой с фуллеритом  $C_{60}$ .

Работа [72] посвящена экспериментальному изучению электронного строения однослойных УНТ методами РФЭС, СЭПЭ и ЭОС. Изучена сателлитная структура, существующая вблизи основных  $C 1s$ -линий в рентгеновских фотоэлектронных спектрах со стороны больших энергий связи в интервале 284–330 эВ, которая обусловлена возбуждением  $\pi$ - и  $\pi + \Sigma$ -плазмонов. Исследовано влияние на форму спектров облучения ионами аргона с энергией 1 кэВ. Форма сателлитных  $C 1s$ -спектров оказалась чувствительной к облучению  $Ar^+$  в интервале энергий потерь 10–40 эВ, соответствующем возбуждению  $\pi + \Sigma$ -плазмонов. С помощью оже-спектроскопии обнаружено присутствие аргона на поверхности облучённых ионами образцов. Его концентрация увеличивалась при возрастании дозы ионного облучения до  $\sim 4$  ат. %. Анализ результатов и сопоставление с литературными данными позволили авторам сформулировать качественный вывод о деформации валентных углов у атомов углерода, образующих стенки однослойных УНТ, в месте облучения ионами  $Ar^+$ .

### 3. Основные электрофизические свойства УНТ

#### 3.1. Транспортные свойства УНТ

В наномире изменяются не только структурные свойства, но и электрофизические параметры вещества: механические свойства, температура плавления, электрические и тепловые характеристики (см. [73], а также <http://www.crnano.org/whatis.html>). Например, сопротивление нанорезисторов  $R_0$  вообще не зависит от их размеров и вещества, из которого они сделаны, а определяется только двумя фундаментальными физическими константами:

$$R_0 = \frac{h}{2e^2} = 12,9 \text{ кОм},$$

где  $e$  — заряд электрона ( $1,6 \times 10^{-19}$  Кл),  $h$  — постоянная Планка ( $6,6 \times 10^{-34}$  Дж с) [74]. Величину  $R_0$  назвали квантом электрического сопротивления, имея в виду, что в наномире сопротивления всех резисторов одинаковы. Оказалось, что в нанорезисторе, и в УНТ в том числе, при прохождении тока джоулево тепло не выделяется. Эту необычную проводимость, не зависящую от длины резистора, площади его поперечного сечения и не сопровождающуюся выделением теплоты, назвали *баллистической* [75, 76]. В структурах с нанометровыми размерами (т.е. с размерами порядка длины фазовой когерентности электрона в данном материале) проводи-

мость определяется эффектами, связанными с квантовой интерференцией. Это имеет место в чисто баллистических или квазibalлистических режимах переноса носителей заряда. Последний допускает слабое рассеяние носителей заряда, которое является типичным для большинства реальных наноструктур, рассматриваемых как системы с незначительным разупорядочением [77]. Длина фазовой когерентности электрона — это расстояние между двумя ближайшими точками, в которых происходит неупругое рассеяние электрона, вследствие чего изменяется фаза электронной волны. Подробно транспортные явления в низкоразмерных структурах рассматриваются в [77], а непосредственно в УНТ — в работе [78].

Так как нагрева нанотрубок при процессах переноса не происходит, они способны пропускать токи огромной плотности — более  $10^7$  А см<sup>-2</sup>. Теоретически, если бы у углеродных нанотрубок была обычная (не баллистическая) проводимость, то при токах такой плотности их температура выросла бы до 20000 К, что гораздо выше температуры их сгорания на воздухе (700 К). В действительности же, в реальных условиях с повышением температуры и длины трубки доля баллистического транспорта значительно уменьшается и преобладают диффузионные механизмы. Детальный анализ различных механизмов переноса носителей в УНТ содержится в обзоре А.В. Елецкого [78].

Именно этими уникальными физико-техническими свойствами УНТ вызван интерес к их исследованию.

Зависимости электрических свойств нанотрубок от геометрических параметров были предсказаны на основе квантово-химических расчётов их зонной структуры. Расчёты показали, что металлическим типом зонной структуры обладают те УНТ, для которых разность индексов хиральности ( $n - m$ ) кратна трём, т.е. треть нанотрубок. Ширина запрещённой зоны также однозначно связана с диаметром и индексами хиральности нанотрубки [79].

В работе [80] описан метод расчёта электронной структуры и электрической проводимости (и представлены результаты расчёта) ОСНТ структурного типа armchair различных диаметров. Показано, что качественная характеристика — неизменность проводимости с увеличением диаметра нанотрубки — находится в согласии с экспериментальными данными, например с исследованиями, представленными в работе [81]. Однако анализ численного соответствия полученных в этой работе значений проводимости УНТ и экспериментальных данных провести затруднительно, поскольку в предложенной модели принимается во внимание только баллистический перенос, при котором проводимость образца не зависит от его длины. Проводимость же реальных нанотрубок ( $G$ ) зависит от длины, что объясняется рассеянием электронов на примесях при низких температурах и на фононах при увеличении температуры [81]. Таким образом, полученные значения  $G$  нужно интерпретировать как проводимость идеальных ОСНТ структурного типа armchair при температурах, стремящихся к абсолютному нулю.

Теоретически электронная структура УНТ эквивалентна электронной структуре графенового слоя бесконечной длины с шириной, равной длине окружности соответствующей нанотрубки [82]. Электронная структура графенового слоя (впервые была рассчитана в

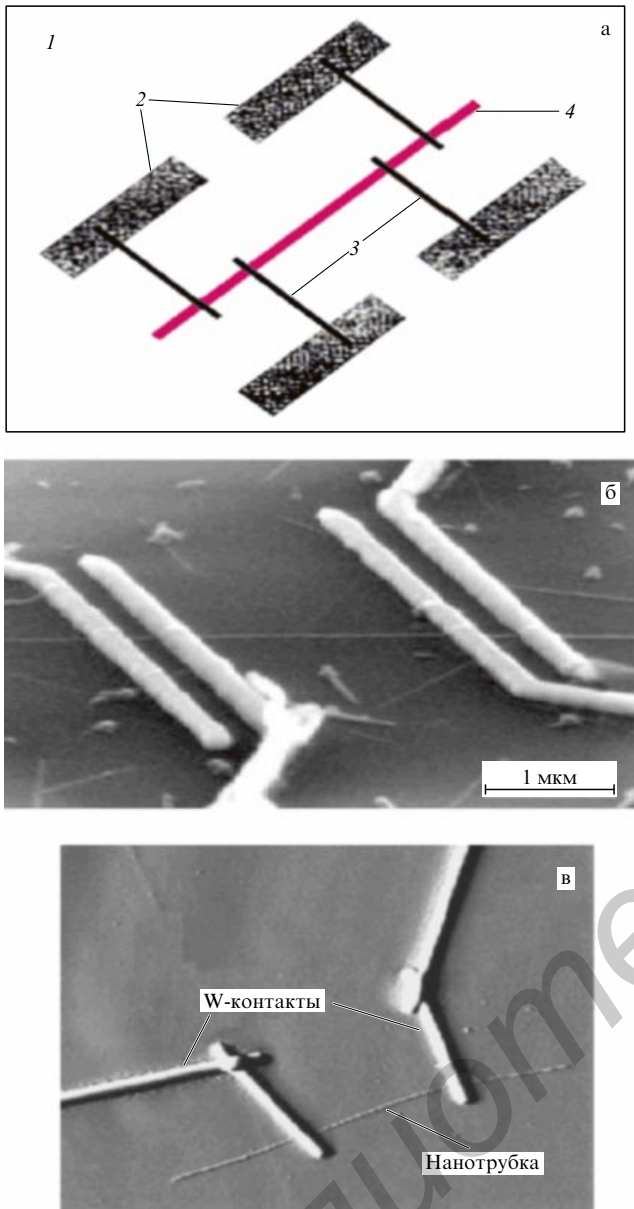
1947 г.) определяется тем, что элементарная ячейка слоя содержит два атома, имеющих восемь электронов, участвующих в образовании связей; поэтому имеются четыре валентные зоны, которые при абсолютном нуле полностью заполнены электронами. Орбитали электронов углеродных атомов в графеновых слоях перекрываются, поэтому их подвижность высока. В результате сопротивление в слое невелико и при нормальных условиях составляет 0,4 мкОм м. В направлении, перпендикулярном слоям, подвижность электронов существенно ниже и сопротивление выше. Плотность свободных носителей заряда в графеновых слоях порядка одного электрона на тысячу атомов — дырки и электроны имеются при всех температурах. Поэтому графеновый слой является проводником.

Таким образом, тип симметрии, диаметр и электронная структура однослойных УНТ практически полностью характеризуются целочисленными индексами ( $n, m$ ), которые в свою очередь однозначно связаны с параметрами элементарной ячейки слоя графена, т.е. по своим электрическим свойствам ОСНТ являются одномерными квантовыми структурами [13]. Что касается многослойных УНТ, то для объяснения их электронных свойств формально может быть использована зонная модель квазидвумерного графита (КДГ) [83–85], ранее разработанная для трактовки электронных свойств многих углеродных материалов с выраженной двумерной графитовой структурой плоскостного типа [86, 87]. Так как типичные МСНТ диаметром 10–30 нм считаются квазиодномерными объектами, то применимость к ним модели КДГ было необходимо обосновать, что и сделано в работах А. Котосонова [83–85, 88]. В работе [88] был проведён численный расчёт плотности состояний для МСНТ с разным числом слоёв с учётом межслойного взаимодействия. Проводится сравнение с экспериментальными данными с учётом того, что в реальных экспериментах образцы состоят из большого числа трубок, и расчётные данные необходимо усреднять по трубкам различного диаметра и различной хиральности.

Кроме того, многослойные УНТ отличаются от однослойных более широким разнообразием форм и конфигураций. Для большинства полученных разными авторами структур среднее расстояние между соседними слоями, как и в графите, равно 0,34 нм. Однако по мере увеличения числа слоёв всё в большей степени проявляются отклонения от идеальной цилиндрической формы, и расстояние между слоями может измениться. В некоторых случаях внешняя оболочка приобретает форму многогранника. Иногда поверхностный слой представляет собой структуру с неупорядоченным расположением атомов углерода. В других случаях на идеальной гексагональной сетке внешнего слоя нанотрубки образуются дефекты в виде пятиугольников и семиугольников, приводящие к нарушению цилиндрической формы [89].

Всё это необходимо учитывать при теоретическом анализе транспортных процессов и интерпретации экспериментальных данных.

Потребовалось немалое экспериментальное мастерство для практической проверки приведённых теоретических выкладок. Вследствие малых размеров нанотрубок только в 1996 г. удалось непосредственно измерить удельное электрическое сопротивление ( $\rho$ ) ОСНТ четырёхконтактным (четырёхзондовым) методом [90]. На



**Рис. 10.** Схема измерения электрического сопротивления индивидуальной УНТ четырёхзондовым методом: 1 — диэлектрическая подложка; 2 — золотые контактные площадки; 3 — вольфрамовые проводящие дорожки; 4 — углеродная нанотрубка (а) и АСМ-изображения четырёх- (б) и двухконтактного (в) подсоединения к отдельной УНТ.

рисунке 10 показаны схема измерения электрического сопротивления индивидуальной УНТ четырёхзондовым методом (а) и АСМ-изображения четырёх- (б) и двухконтактного (в) подсоединения к отдельной УНТ. Результаты измерений показали, что удельное сопротивление трубок изменяется в широких пределах — от  $5 \times 10^{-6}$  до 0,8 Ом см; минимальная величина  $\rho$  оказалась на порядок ниже, чем у графита. Такой разброс значений обусловлен тем, что трубки (и однослойные, и многослойные) могут иметь как металлическую, так и полупроводниковую проводимость. В опытах использовались нанесённые электронно-лучевым способом вольфрамовые контакты, поперечное сечение которых было на два порядка больше, чем у трубок.

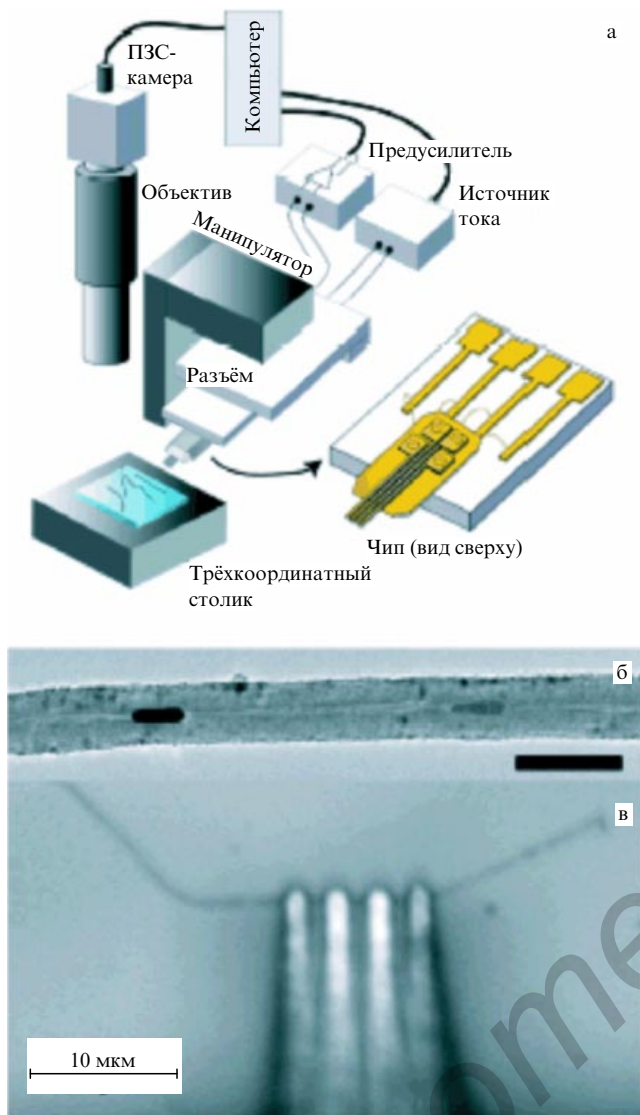
Так как усилия разработчиков в области синтеза УНТ сосредоточены в основном на методе химического осаждения из паро- (газовой) фазы, основанном на термическом разложении углеродсодержащих газов на поверхности металлического катализатора при температуре 500–1000 °С [91–93], то электродные системы для тестовых образцов с УНТ должны быть достаточно термо- и механически прочными. Традиционно в качестве термостойких электродных материалов используют вольфрам, молибден и их соединения, полученные распылением композиционных мишеней. Поэтому сопротивление индивидуальных нанотрубок может оказаться значительно ниже, чем сопротивление подводящих дорожек и непосредственных контактных переходов.

Баллистическому транспорту носителей в многослойной УНТ с квантованной проводимостью соответствует сопротивление  $12,9 \text{ кОм}$  ( $G_0 = 2e^2/h$ ) [94]. По мере совершенствования техники эксперимента в 2001 г. удалось провести измерения на МСНТ диаметром 8,6 нм, которые показали, что нанотрубки с минимальным  $\rho = 5 \times 10^{-6} \text{ Ом см}$  могут пропускать огромную плотность тока,  $\approx 1,8 \times 10^{10} \text{ А см}^{-2}$ . При  $T = 250 \text{ °С}$  такой ток сохранялся в течение двух недель (334 ч) без какой-либо деградации трубки из-за электромиграции [95, 96]. Уже при плотности электрического тока порядка  $10^7 \text{ А см}^{-2}$ , протекающего через нанотрубку, рассеиваемая на ней мощность (вследствие конечного квантового сопротивления) составляет  $\sim 0,003 \text{ Вт}$ , что с учётом размеров трубки соответствует очень высокой температуре. Отсюда следует, что в определённом температурном диапазоне перенос электронов в многослойных УНТ является баллистическим, т.е. электроны движутся от одного конца к другому, не встречая препятствий. Такой перенос заряда происходит без выделения тепла, т.е. УНТ имеют отрицательный температурный коэффициент сопротивления [97].

Таким образом, проводящие УНТ, обладающие высокой проводимостью и теплопроводностью (термической стабильностью), при использовании их в качестве проводников в наноэлектронных приборах и интегральных микросхемах позволят пропускать токи огромной плотности, не нагреваясь, и обладают существенно более высокой надёжностью при нанометровых (до 22 нм) проектных нормах [98].

При измерении сопротивления УНТ следует учитывать вклад в сопротивление несовершенных контактов металл–нанотрубка в плоскости слоя межсоединений [99]. Предпочтительными являются контакт ко всем слоям МСНТ и длина области сопряжения (контакта) более 10 нм. Для точечного контакта анализатора на основе атомного силового микроскопа это может быть существенным и вместе с контактом зонд–УНТ даёт вклад в измеряемое сопротивление.

В работе [100] для непосредственного измерения сопротивления МСНТ предлагается устройство типа четырёхзондовой головки, изготовленное с использованием обычной кремниевой технологии микрообработки (рис. 11). Устройство позволяет определять сопротивление индивидуальных наноструктур с учётом контактного сопротивления, исследовать вольт-амперные характеристики при различном расстоянии между измерительными зондами. Проведённые исследования показали, что данный метод имеет относительно небольшую ошибку измерений, от  $\pm 1,5$  до 12 кОм, которая увеличи-



**Рис. 11.** (а) Экспериментальная установка с четырёхзондовой головкой для определения сопротивления индивидуальных наноструктур; (б) ПЭМ-изображение МСНТ, используемой в эксперименте; (в) положение четырёхзондовой головки на МСНТ, которая сначала была совмещена с контактами (отцентрирована) с использованием одного из микрокантилевров. (Из работы [100].)

вается за счёт разброса значений измеряемой величины из десяти последовательных измерений (от  $\pm 0,1$  до 1 кОм). Показано, что контактное сопротивление может достигать 15–50 кОм, т.е. двухконтактный метод даст существенную ошибку измерений.

В работе [101] в качестве электродов для измерения электропроводности нанотрубок на поверхности кремниевой подложки методом электронно-лучевой литографии были сформированы полоски микронного размера из сплава Ti/Ag, разделённые расстоянием 0,8 мкм. Индивидуальную УНТ с помощью наноманипулятора помещали между металлическими электродами. Измерения вольт-амперных характеристик УНТ проводили на воздухе при различных температурах, а также в условиях оптического облучения. Темновая проводимость, измеренная на длине трубки 1 мкм, оказалась существенно ниже расчётной. Авторы объясняют это влиянием кислорода, адсорбированного на поверхности

УНТ, создающего примесные центры, являющиеся ловушками для носителей. Это предположение подтверждают измерения проводимости таких же образцов в условиях вакуума.

Показательными являются результаты измерения сопротивления УНТ, приведённые в работах [96, 100, 102]. В таблице 2 [96] представлены сравнительные данные измерения сопротивления двух УНТ двумя методами: двух- и четырёхконтактным. Из таблицы видно, что результаты измерений могут отличаться в два раза (на 100 %) в зависимости от методики измерений.

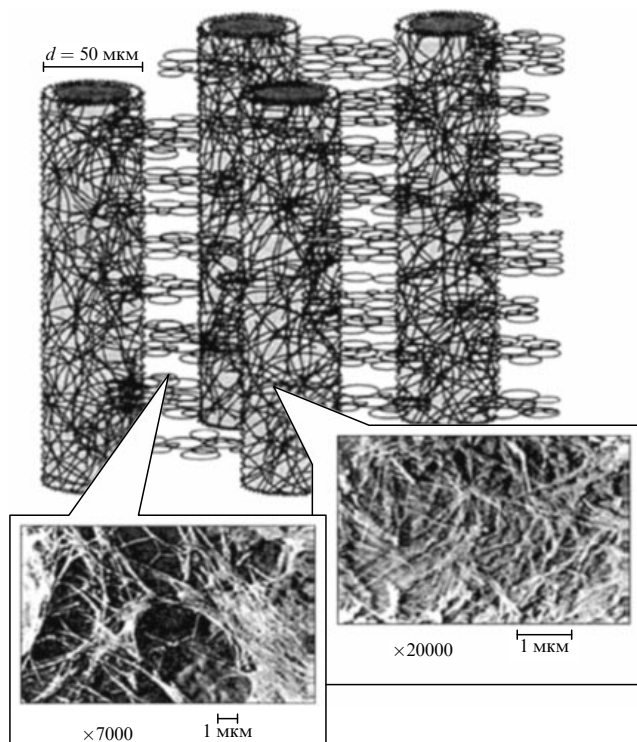
**Таблица 2.** Сравнительные данные измерения сопротивления двух УНТ двух- и четырёхконтактным методом [96]

Номер нанотрубки	I	II
Диаметр, нм	8,6	15,3
Длина, нм	2,6	2,5
Метод измерения	Постоянное напряжение; двухконтактный	Постоянный ток; четырёхконтактный
Напряжение, В	25*	17**
Ток, мА	10,4**	10,0*
Сопротивление, кОм	2,4	1,7
Плотность тока, А см <sup>-2</sup>	$1,8 \times 10^{10}$	$5,4 \times 10^9$
Рассеиваемая мощность, мВт	260	170
Плотность рассеиваемой мощности, мВт мкм <sup>-1</sup>	100	68

\* Заданная величина, поддерживаемая источником питания.  
\*\* Среднее значение измеренных величин.

В работе [103] исследованы сопротивления одиночных УНТ и пучков УНТ со сверхпроводящими и металлическими электродами. Получены туннельные контакты УНТ с алюминиевыми электродами. Исследованы вольт-амперные характеристики переходов при температурах от комнатной до 300 мК. Показано, что сопротивление отдельных нанотрубок в основном определяется собственными дефектами и оказывается слишком высоким для многих практических применений. При использовании пучков УНТ удаётся существенно снизить сопротивление за счёт небольшого количества проводящих трубок, имеющих достаточно хорошие туннельные контакты с электродами. Структуры, содержащие пучки УНТ, могут быть описаны в рамках модели с барьером Шоттки.

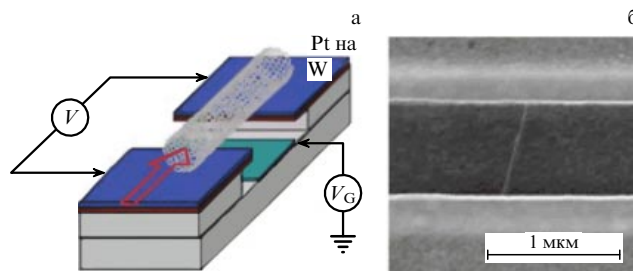
В работе [104] описана ещё одна особенность электронных свойств УНТ — циркулирующие токи, индуцированные внешним магнитным потоком в УНТ, могут достаточно долго существовать даже при температурах выше комнатных. Вопрос о роли циркуляции круговых токов по окружности трубки в магнитных процессах возник, как только были получены углеродные нанотрубки. Расчёты показали, что при ориентации магнитного поля вдоль оси УНТ со средним радиусом  $r = 8$  нм диамагнитная восприимчивость может достигать значений  $\sim 10^{-2}$  СГСМ моль<sup>-1</sup>, т.е. на два порядка выше, чем у графита! Совсем поразительные магнитные свойства обнаруживаются у скоплений УНТ, сформированных в виде колонок, поверхности которых будто сотканы разрежённой нанотрубной паутиной из многослойных УНТ (рис. 12). Подобная структура получается при синтезе в плазме электрического разряда. Если поместить нанотрубные колонки в магнитное поле, перпенди-



**Рис. 12.** Модель колончатой структуры катодных депозитов, полученных при синтезе в плазме электрического разряда. Многослойные УНТ в виде плотной неупорядоченной плетёнки находятся на боковых поверхностях колонок и в виде разреженной нанотрубной паутины в пространстве между ними. (Из работы [104].)

кулярное их продольной оси, магнитный поток захватывается ими в результате того, что магнитное поле индуцирует не затухающие при гелиевых и очень слабо затухающие при комнатных температурах токи. Данное явление очень похоже на происходящее в многосвязной сверхпроводящей структуре. Был предложен специальный эксперимент, когда образец, представляющий собой колонки из УНТ, выдерживался с захваченным магнитным потоком при  $100^\circ\text{C}$  в течение двух часов. Величина магнитного момента после такой выдержки уменьшалась всего вдвое. Это означает, что циркулирующий по многосвязной структуре ток очень медленно затухает, т.е. проводимость по нанотрубным каналам сильно отличается от той, которая характерна для обычных металлических проводников.

Авторам работы [105] удалось экспериментально определить электрическое сопротивление отдельной МСНТ при различных значениях температуры и напряжённости магнитного поля. Исследуемые МСНТ получали стандартным методом дугового разряда с графитовыми электродами. Электрические контакты формировали с использованием электронной литографии. Исследовались электрические характеристики трубки длиной 800 нм и диаметром около 20 нм. При изменении температуры в диапазоне от 0,05 до 100 К ток через УНТ составлял порядка 1–10 А, в то время как проводимость образца изменялась в интервале  $(1-3) \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}$ . При наложении магнитного поля величиной до 14 Тл проводимость возрастала пропорционально индукции магнитного поля, однако характер её температурной зависимости (плавный рост при низких температурах и экспо-



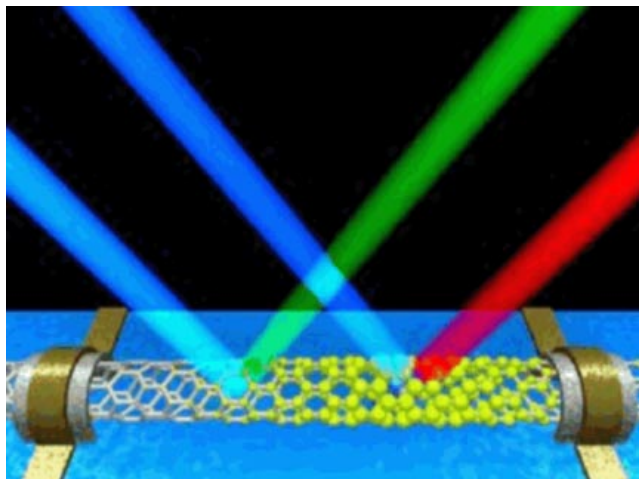
**Рис. 13.** (а) Схема исследования электрических свойств ОСНТ с использованием методики, имитирующей перенос электронов в свободно лежащих нанотрубках. (б) Использованы однослойные бездефектные УНТ длиной 1 мкм. (Из работы [106].)

ненциальный при температурах выше 1–3 К) оставался неизменным. Анализ экспериментальных данных показывает, что многослойные УНТ ведут себя как разупорядоченные проводники с пониженной размерностью.

В работе [106] для исследования электрических свойств ОСНТ использовали методику, имитирующую перенос электронов в свободно лежащих нанотрубках. Использовали однослойные бездефектные УНТ длиной 1 мкм, без химических и механических искажений. Для исследования электрических свойств отдельные УНТ (свежевыращенные, без влажной химической обработки) устанавливали концами на двух контактах из платины с подслоем вольфрама (Pt-на-W), как показано на рис. 13. Между контактами, под трубкой размещали управляющий электрод. Сборка показала хорошо выраженные когерентные квантовые свойства в более широком диапазоне энергий по сравнению с вариантом УНТ, изготовленных непосредственно на подложке. Различные режимы низкотемпературного транспорта наблюдали в металлических и полупроводниковых (узко- и широкозонных) УНТ. Высокое качество УНТ позволило исследовать электронную зонную структуру, включая нелинейную дисперсию. Авторы отмечают, что высококачественные подвешенные УНТ являются почти идеальными квантовыми проводниками для фундаментальных исследований.

До настоящего времени исследователи могли строить из углеродных нанотрубок одиночные экземпляры транзисторов с предсказуемыми характеристиками. Однако вследствие высокой чувствительности УНТ к воздействиям окружающей среды, возникают проблемы воспроизводимости результатов. Например, свойства УНТ могут измениться при наличии посторонних примесей, которые влияют на протекание электрического тока и меняют характеристики устройства. Подобные взаимодействия, обычно проявляющиеся на локальном уровне, приводят к изменениям плотности электронов в различных компонентах интегральной схемы и даже в пределах одиночной УНТ. Для создания транзисторов с более высокой надёжностью необходимо глубокое понимание того, как локальное окружение влияет на электрический заряд УНТ. По этой причине возможность измерения локальных изменений плотности электронов в нанотрубке имеет огромное значение. Группа сотрудников из Исследовательского центра ИВМ им. Томаса Дж. Уотсона (Thomas J. Watson Research Center) сообщила о решении данной проблемы в онлайн-выпуске журнала *Nature Nanotechnology* от 14 октября 2007 г. [107]. В





**Рис. 14.** Иллюстрация методики, использующей взаимосвязь между движением атомов и движением электронов для представления изменений плотности электронов в виде изменений частоты колебаний атомов в нанотрубке.

процессе экспериментов непрерывно контролировалась частота светового излучения, испускаемого нанотрубкой (комбинационное рассеяние), и фиксировались её мельчайшие изменения, соответствующие изменениям плотности электронов в УНТ. Эта методика использует взаимосвязь между движением атомов и движением электронов для представления изменений плотности электронов в виде изменений частоты колебаний атомов в УНТ (рис. 14).

Анализ электрон-фононного взаимодействия в УНТ позволил исследователям разработать более эффективный способ оценки возможностей их использования в качестве проводящих и полупроводниковых компонентов для будущих компьютерных микросхем.

Возможность идентификации УНТ и анализа их проводящих свойств по фоннным спектрам была представлена в более ранней работе российских учёных [108], которые теоретически рассчитали фоннные спектры для углеродных трубок различных диаметров и хиральности.

Таким образом, проводимость УНТ, которая в самой примитивной модели должна соответствовать проводимости вдоль графитовой плоскости (измеренные значения имеют очень большой разброс и на порядок величины больше, чем теоретические [109, 110]), зависит не только от хиральности, но и от совершенства структуры (наличия дефектов), сорбционных свойств (наличия присоединённых радикалов типа ОН, СО и др.) [111], внешних условий [112] и сопротивления контактов к УНТ. Влияние сопротивления контактов на измеряемые параметры подробно описано в обзоре [99].

Первые экспериментальные и теоретические исследования УНТ с дефектами были проведены авторами статей [113, 114], которые исследовали уменьшение работы выхода УНТ в процессе допирования примесями. В работе [113] сравниваются теоретические и экспериментальные данные для потенциала ионизации и работы выхода нанотрубок, допированных атомами Si, Sn, Ti, Pb, Ge. В процессе синтеза УНТ в ростовую камеру вводился определённый легирующий материал, который диффундировал в нанотрубки. Работа выхода оценивалась по автоэмиссионным вольт-амперным характеристикам.

Интересный вариант исследования МСНТ приведён в работе [115]. Многослойные каталитические УНТ были получены методом термохимического разложения ацетилена на поверхности катализатора: 5 %-ный состав (2Fe:1Co)/CaCO<sub>3</sub> (CVD-метод). Катализатор был получен соосаждением активных компонентов из растворов нитратов. Нововведением в данной работе являлось наличие в газовой среде, окружающей образец, окислительного газа (СО<sub>2</sub>), который ингибирует образование аморфной фазы углерода в процессе синтеза. Согласно данным электронной микроскопии исследуемые УНТ содержат менее 5 вес. % примеси аморфной фазы углерода.

После синтеза была проведена очистка УНТ от катализатора, что привело к открытию концов трубок. Очистка проводилась кипячением в 10 %-ной соляной кислоте в течение 6–12 ч, с последующей отмывкой в дистиллированной воде, фильтрованием и сушкой на воздухе. Итогом проведённой работы является то, что при определённых условиях синтеза были получены УНТ с незначительным разбросом по диаметрам (диаметр ~ 20 нм), что немаловажно для исследования свойств многослойных УНТ. Исследуемые образцы представляли собой порошок, который запрессовывался в ампулу до состояния, когда его резистивные свойства переставали зависеть от степени сжатия. Измерения проводились по четырёхконтактной схеме в интервале температур 4–300 К. Температура измерялась при помощи железо-родиевого термометра сопротивления. Контакт с материалом осуществлялся серебряной проволокой диаметром 0,1 мм. С целью исключения неконтролируемого воздействия окружающей среды на свойства образцов в процессе хранения, перед измерением они выдерживались в вакууме 10<sup>-2</sup> торр при температуре 500 К в течение 12 ч. В дальнейшем образцы устанавливались в измерительный объём, который после откачки форвакуумным насосом в течение 2 ч при давлении 10<sup>-2</sup> торр заполнялся газообразным гелием или смесью гелия с газами: воздухом, кислородом, метаном, водородом. Погрешность проведённых измерений составляла ~ 0,1 %. Полученный результат является воспроизводимым для каждой из указанных газовых смесей. Эксперименты показали, что кроме процессов адсорбции/десорбции газов предположительно имеет место капиллярная конденсация газов в местах соединения УНТ, которая приводит к увеличению сопротивления при температурах плавления данных веществ: азот — 64 К, кислород — 54 К, метан — 90 К, водород — 14 К. После цикла охлаждения–нагрев в экспериментах с присутствием кислорода значение сопротивления не возвращается к исходному значению, либо вследствие необратимого разрушения контактов между трубками, либо из-за остаточной адсорбции кислорода на поверхности нанотрубок.

### 3.2. Другие свойства УНТ

Так как транспортные свойства УНТ (прежде всего проводимость) непосредственно или косвенно связаны с другими параметрами трубки (теплопроводность, механические и эмиссионные свойства), то естественно ожидать, что эти параметры также будут зависеть от многих факторов, в том числе и от методики измерений.

Например, квантово-механические расчёты предсказывают, что у однослойных УНТ, не имеющих дефектов,

прочность на растяжение превышает 100 ГПа, что соответствует возможности кабеля с сечением 1 мм<sup>2</sup> удержать вес более 10 т. На практике величина измеренной прочности УНТ на растяжение оказывается много меньше — всего 28 ГПа и связано это не столько с реальной величиной параметра, сколько с методом проведения механических испытаний. Практически очень трудно изготовить образцы для испытаний, не повредив при этом трубки (что, естественно, влияет на механические параметры). Другой проблемой является сложность в получении изображения тестового образца с высоким разрешением, достаточным для того, чтобы точно установить природу трещины. Группа американских исследователей, возглавляемая Г. Эспиноса (García Espinosa, Факультет машиноведения Северо-Западного университета, шт. Иллинойс, США), провела эксперименты, результаты которых полностью соответствуют теоретическим предсказаниям. Экспериментаторы сумели решить существующие проблемы и провести работы с почти идеальными нанотрубками, определив их геометрию при разрушении с высокой точностью и достоверностью. Результаты опубликованы в интернет-издании [116]. В данном случае впервые проведён эксперимент по измерению пределов разрушения многослойных УНТ, результаты которого близки к квантово-механическим вычислениям, что и является наиболее ценным достижением работы. Определены экспериментальные величины модуля Юнга, разрушающего напряжения и деформации разрушения, которые для одиночной УНТ оказались равными 1 ТПа, 100 ГПа и 11 % соответственно. В дополнение исследователи испытали влияние облучения на прочностные характеристики УНТ. Предполагалось, что облучение должно способствовать деградации атомной структуры материала, но эксперименты показали обратное. Группа Эспиносы продемонстрировала зависимость увеличения допустимой нагрузки от увеличивающейся дозы облучения пучком электронов.

Подробно механические свойства УНТ и методы их исследования описаны в работах [117, 118]. Эмиссионные свойства УНТ и методы их исследования рассмотрены в обзоре А.В. Елецкого [20].

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что наиболее информативными и достоверными методами исследования УНТ являются методы просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, туннельной сканирующей микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния.

#### 4. Методы подготовки образцов с УНТ для проведения исследований

Важную роль в получении достоверной информации при исследовании структурных и электрофизических параметров УНТ играет методика подготовки образцов.

Как правило, при подготовке образцов используют различные химические обработки. Поэтому целесообразно немного остановиться на химической природе УНТ. Давно было замечено, что свойства систем с размерами, промежуточными между единичными молекулами и кристаллами, каковыми являются УНТ, обладают определённой химической спецификой, что составило предмет специального раздела — коллоидной химии, бурное развитие которой началось только в

1990-х годах, когда была сформулирована концепция наночастиц. Началом процесса, приведшего к созданию этой концепции, послужило открытие в 1985 г. семейства молекулярных кластеров углерода — фуллеренов. Фуллерены ещё соответствуют молекулярной парадигме: они являются индивидуальными молекулами, хотя и необычными; их можно исследовать классическими методами молекулярной химии. Что касается углеродных нанотроек и углеродных лукович (многослойные фуллерены), которые с точки зрения химии являются полимерными углеродными образованиями (немолекулярные, полимерные формы углерода), они скорее ближе к известным с давних времён аллотропным модификациям углерода — графиту и алмазу, а также к нитевидному полимеру — карбину.

Основной сложностью в развитии химии нанотроек является их исходная нерастворимость. В этом отношении они ближе к графиту, чем к фуллеренам, но, в отличие от молекул фуллеренов, УНТ не растворяются в органических растворителях. Поэтому жидкостную хроматографию применить нельзя, но УНТ удаётся разделить по размерам, пропуская их суспензию через пористый материал. В последние годы развиваются методики солиubilизации нанотроек. Дериватизированные одностенные УНТ могут быть переведены в раствор. Предпочтительным растворителем является диполярный диметилсульфоксид [119]. Кроме того, использование различных реакций органической и элементорганической химии приводит к функционализации поверхности УНТ.

Основной проблемой при подготовке образцов для проведения исследований является выделение УНТ из так называемого углеродного (нанотрубного) осадка (депозита). Чаще всего выделение УНТ в чистом виде из углеродных конденсатов осуществляется двумя основными способами. Во-первых, при помощи селективного окисления в кислородсодержащей атмосфере. Химическая стабильность УНТ, не имеющих свободных связей, значительно выше стабильности частиц графита и металла, поэтому в первую очередь в углеродных депозитах окисляются углеродная сажа, фуллерены и т.д., и после окисления остаются только УНТ. Недостатком этого способа является то, что масса конечного продукта составляет всего 4 % от исходной. Во-вторых, выделение углеродных нанотроек достигается в результате предварительного интеркалирования соединений меди в УНТ. Далее, при термоактивируемом распаде соединений медь остаётся на углероде всех структурных разновидностей, кроме нанотроек. При последующем окислении медь играет роль катализатора, и в результате окисляются все структурные разновидности углерода, кроме нанотроек [21, 120].

В твёрдом состоянии неочищенные ОСНТ представляют собой смесь частиц сажи с пучками нанотроек: длинные нитеподобные структуры (пучки УНТ), остальное — агломераты частиц сажи. Для получения чистых УНТ сажу, как правило, удаляют обработкой в концентрированной азотной кислоте и отжигом на воздухе при достаточно высокой температуре (более 700 °С). Отделить трубки друг от друга удаётся обработкой их суспензии в растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ) ультразвуком (УЗ-диспергирование) в течение длительного времени [118, 121]. Для проведения исследований *in vivo* (буквально "в (на) живом") используются

растворы нанотрубок. Для их получения УНТ, обычно объединённые в жгуты или пучки, надо диспергировать. Существуют два подхода к решению этой проблемы: механические методы и методы, которые изменяют поверхностную энергию (как физические, так и химические). Механические методы (например, УЗ-обработка) позволяют отделить УНТ друг от друга, но могут их повредить. В химических методах используется ковалентная функционализация поверхности для повышения смачиваемости или адгезии, но при этом можно ввести дефекты (например, при использовании кислот при высоких температурах). В последние годы для приготовления и водных, и органических растворов стали широко использовать нековалентную функционализацию УНТ с помощью ПАВ или полимеров [121]. УЗ-обработка, используемая вместе с ПАВ, помогает создать щели на концах пучков и облегчить проникновение ПАВ.

Для разделения продуктов синтеза применяют также фильтрование, центрифугирование, химические и термохимические методы.

Метод очистки депозита в значительной степени зависит от способа получения УНТ. Так, катодный депозит из многослойных УНТ, полученный термическим распылением графитовых электродов в плазме дугового разряда, помещают в метанол и обрабатывают ультразвуком. В результате получается суспензия, которая (после добавления воды) подвергается разделению на центрифуге. Крупные частицы сажи прилипают к стенкам центрифуги, а нанотрубки остаются плавающими в суспензии. Затем УНТ промывают в азотной кислоте и просушивают в потоке кислорода и водорода в соотношении 1 : 4 при температуре 750 °С в течение 5 мин. В результате такой обработки получается достаточно лёгкий пористый материал, состоящий из многослойных УНТ со средним диаметром 20 нм и длиной около 10 мкм. Содержание УНТ в углеродном осадке может приближаться к 60 % [122].

При синтезе стандартными методами с применением катализаторов в полученном материале присутствуют трудно удаляемые примеси, в первую очередь, частицы катализатора, заключённые в многослойную графитовую оболочку. Исследователи из Пекинского университета [123] использовали многоступенчатую очистку хлопкообразной сажи, синтезируемой электродуговым методом. Хлопкообразная сажа, содержащая ~ 36 % однослойных УНТ диаметром ~ 1,36 нм, осаждалась на стенках разрядной камеры. В результате термического разложения 10 см анодного стержня образовывалось 500–700 мг сажи. На каждой стадии многоступенчатой процедуры очистки сажи определяли процентное содержание УНТ с помощью электронных микроскопов (СЭМ и ПЭМ), измерений спектров КР и термогравиметрического анализа (ТГА). Вначале сажу в течение 1 ч окисляли в слабом потоке воздуха ( $100 \text{ см}^3 \text{ мин}^{-1}$ ) при температуре 320 °С, что приводило к селективному удалению значительного количества частиц аморфного углерода. Затем образец погружали в водный раствор  $\text{HNO}_3$  (2,6 М) и подвергали 5-минутной УЗ-обработке. Полученную суспензию в течение 1 ч нагревали в микроволновой печи и затем центрифугировали. Образовавшийся в результате описанных процедур чёрный осадок тщательно промывали деионизованной водой в течение 30 мин и отжигали на воздухе при 450 °С. В результате частицы аморфного углерода, а также другие многослойные графитовые

образования практически полностью удалялись. Полученный образец содержал только следовые количества металлического катализатора. Степень чистоты этого образца оценивается величиной 97 мас. %. Сравнение хлопкообразного образца со стандартным тканеподобным образцом, синтезируемым традиционным методом, указывает на значительно более высокую степень очистки первого, достигаемую при использовании одной и той же процедуры очистки. Отмечается, что формирование хлопкообразной сажи происходит лишь в достаточно узком диапазоне изменения разрядного тока (между 70 и 80 А).

В работе [124] рассмотрена процедура очистки однослойных УНТ, полученных методом дугового разряда, в которой используется микроскопическая мембрана и окисление в воздушной среде. Процедура позволяет удалить наночастицы металла, углерода и прочие примеси. Исследование ОСНТ проводилось на различных этапах очистки методами ТГА, ПЭМ высокого разрешения и спектроскопии КР. Эксперименты показали состоятельность рассмотренного метода очистки. Полученные после очистки ОСНТ имели чистоту более 90 %.

Для многих применений (в частности, в нанoeлектронных системах) необходимо иметь нанотрубки со строго фиксированными значениями электрофизических параметров. Между тем при получении УНТ стандартными методами (термическое распыление графита в дуговом разряде или с использованием лазерного излучения; термическое разложение газообразных углеводородов в присутствии катализатора) образуются нанотрубки со значительным разбросом параметров в зависимости от диаметра и хиральности. Такие УНТ могут обладать свойствами как металлов, так и полупроводников с различной шириной запрещённой зоны или концентрацией носителей. Например, при использовании для получения УНТ электрической дуги с графитовым электродом образуются преимущественно многослойные УНТ, диаметр которых лежит в диапазоне от одного до нескольких десятков нанометров. Полученные УНТ отличаются различной хиральностью, что определяет различие их электронной структуры и электрических характеристик. Распределение УНТ по размерам и углу хиральности критическим образом зависит от условий горения дуги и не воспроизводится 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 определёнными свойствами. Частичное преодоление указанной проблемы стало возможным благодаря использованию процедуры обработки данного материала сильными окислителями. Методы очистки и обработки УНТ с помощью окислителей основаны на том обстоятельстве, что реакционная способность протяжённого графитового слоя (поверхности УНТ), содержащего шестичленные графитовые кольца, значительно меньше соответствующих характеристик для сферической поверхности, содержащей также некоторое количество пятичленных колец [125]. Другое решение этой проблемы — сортировка УНТ по геометрическим и электронным параметрам. Для электронных применений соответствующая процедура должна позволять в обозримое время сортировать десятки миллионов нанотрубок. Известно несколько подходов к решению этой проблемы.

Однослойные УНТ диаметром от 0,7 до 1,1 нм, синтезированные методом лазерной абляции, диспергировали УЗ-обработкой в водном растворе в присутствии поверхностно-активного вещества (додецилсульфат натрия и додецилбензолсульфонат натрия) [126]. Эти соединения способны инкапсулироваться во внутреннюю полость УНТ, образуя водорастворимый комплекс. Связь между плотностью УНТ и их структурой

устанавливали на основании измерений спектров оптического поглощения образцов, содержащих УНТ с различными индексами хиральности. Результаты измерений показаны на рис. 15а, где сравниваются спектры поглощения образцов растворов, обогащённых нанотрубками с металлическими (1) и полупроводниковыми (2) свойствами. Полученные на основании этих данных зависимости относительной концентрации УНТ с индексами хиральности (6, 5), (7, 5) и (9, 5)/(8, 7) (кривые 2, 3 и 1 соответственно) от плотности комплексов показаны на рис. 15б–г, относящихся к различным типам ПАВ. Центрифугирование растворов производили в течение 9–24 ч при комнатной температуре с помощью коммерческих центрифуг радиусом 38 и 110 мм, работающих при частотах 64000 и 41000 об мин<sup>-1</sup> соответственно. Как видно, использование различных поверхностно-активных соединений позволяет эффективно выделять нанотрубки с определёнными индексами хиральности.

Было показано [127], как с использованием стандартных для микроэлектроники технологий можно не только эффективно разделять УНТ различного типа проводимости, но и проводить их выравнивание друг относительно друга и создавать высокоэффективные транзисторы. Разделение по-разному сорбирующихся УНТ проводили методом, которым обычно в микроэлектронике на кремниевые пластины наносят тонкие покрытия для фотолитографии или плазмохимического травления. В этом случае раствор функционального покрытия подаётся на быстро вращающуюся кремниевую пластину, после чего пластина сушится в печи. В результате поверхность пластины оказывается покрытой тонким и однородным по толщине слоем того или иного вещества. В методе американских учёных [127] на быстро вращающуюся пластину подавалась взвесь УНТ в органическом растворителе. Под действием центробежной силы нанотрубки отбрасываются вдоль поверхности к краям пластины или вовсе слетают с неё, однако те, что адсорбируются лучше других, задерживаются на пластине дольше, что и позволяет провести их разделение. Необходимо предварительно придать поверхности определённые химические свойства. Этот процесс, называемый в химической технологии модификацией поверхности, осуществляли с помощью специального класса химических соединений — силанов. Достоинством этих соединений является то, что они, с одной стороны, могут прикрепиться к поверхности кремниевой пластины с помощью полноценной прочной химической связи, а с другой стороны, могут нести на себе функциональную органическую группу, которая и будет в итоге отвечать за химические свойства поверхности пластины. Оказалось, что модификация поверхности фенильными радикалами благоприятствует адсорбции металлических УНТ, в то время как углеродный скелет с аминной функциональной группой хорошо сорбирует полупроводниковые образцы.

Подстраивая параметры центрифугирования, исследователи добились не только полного разделения различных типов УНТ на поверхности пластин. Им удалось показать, что такой способ нанесения позволяет одновременно и выровнять более 70 % всех трубок вдоль определённого направления, причём отклонение от этого направления не превышает 10 %. Таким образом, в ходе одной не самой сложной и давно отработанной промышленной процедуры удалось получить отсортированные и выровненные на подложке углеродные нанотрубки.

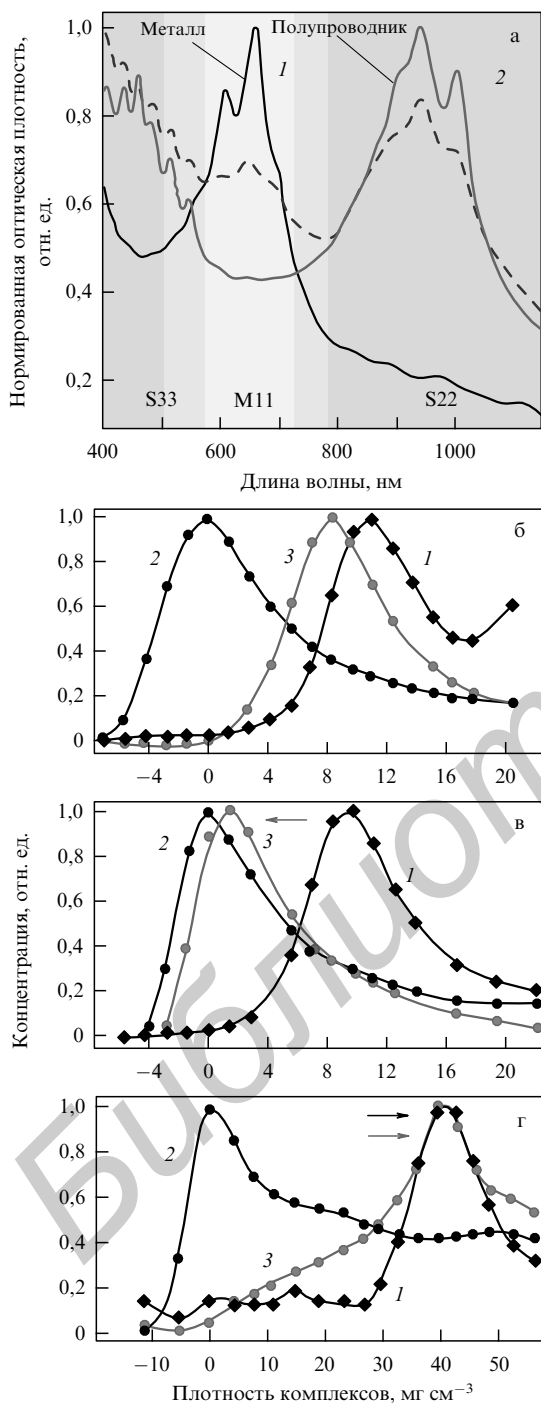


Рис. 15. Спектры оптического поглощения образцов растворов, обогащённых нанотрубками с металлическими (1) и полупроводниковыми (2) свойствами (а) и зависимости относительной концентрации нанотрубок с индексами хиральности (6, 5), (7, 5) и (9, 5)/(8, 7) (кривые 2, 3 и 1 соответственно) от плотности для различных типов поверхностно-активных веществ (б–г). (Из работы [126].)

Исследователи из Университета г. Сидней (Австралия) предлагают новый метод сепарации и выравнивания УНТ в полимерной матрице [128]. Известно, что добавление УНТ в полимеры позволяет получить композитные материалы с существенно улучшенными свойствами. Однако, как правило, в композитах УНТ ориентированы случайным образом и в значительной степени переплетены. Для диспергирования нанотрубок обычно используют УЗ-обработку в растворителях типа ацетона, однако она недостаточно эффективна — либо УНТ остаются спутанными, либо при длительной обработке они разламываются на короткие куски, что приводит к образованию дефектов. К тому же трудно сделать армированный композит, используя короткие УНТ. Более того, важно получать композиты с однонаправленными нанотрубками.

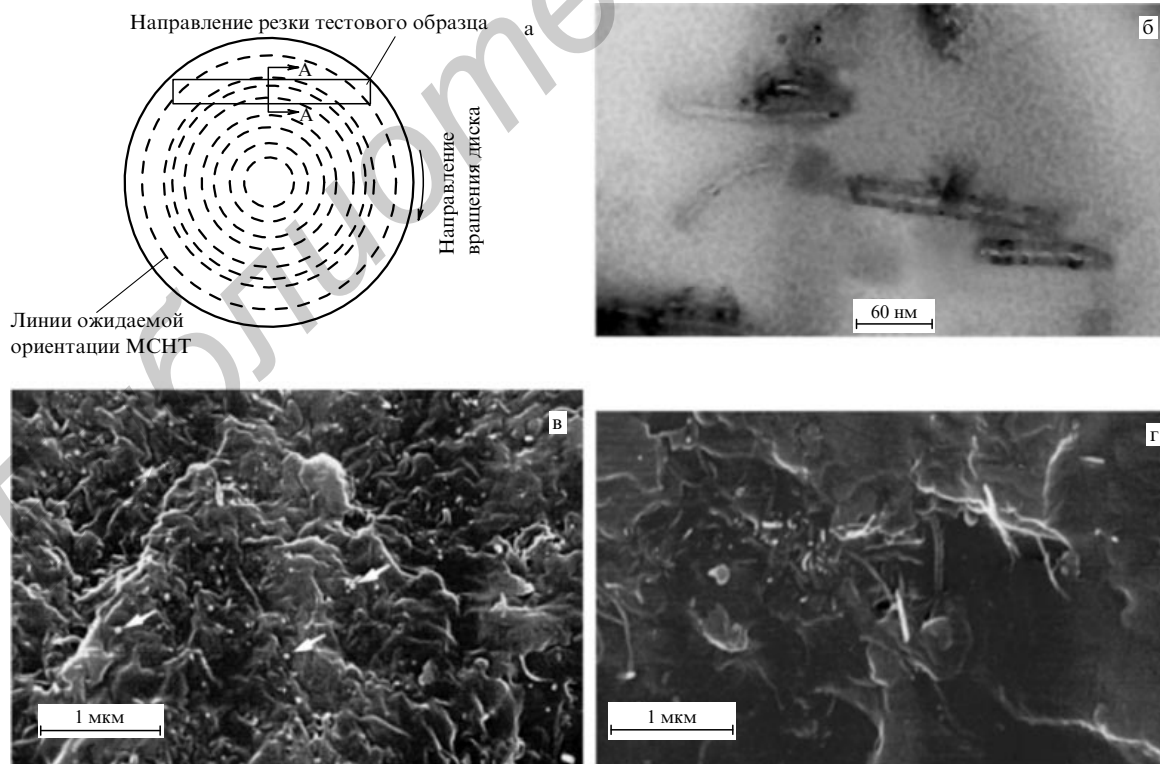
Для текстурирования нанотрубок предлагали различные методы, например, механическое вытягивание [129], центрифугирование [130], ориентирование в магнитном поле [131]. Но раньше никто не учитывал, что как на разделение, так и на текстурирование большое влияние должна оказывать вязкость матрицы.

Рассмотрев воздействие вязкости матрицы на микроструктуру композитов, авторы [128] предложили эффективный механический метод одновременного разделения и текстурирования длинных переплетённых УНТ в эпоксидной смоле (рис. 16). Они приготовили композиты из эпоксидной смолы и многослойных УНТ, поместили их между двумя стальными дисками и приложили постоянное сдвиговое усилие со скоростью  $0,22 \text{ с}^{-1}$

(рис. 16а). Показаны МСНТ, выровненные в направлении сдвига (рис. 16б) и в поперечном сечении (рис. 16в) — чётко видны сечения нанотрубок. Для сравнения был исследован такой же композит, но без приложенного сдвига (рис. 16г). Видно, что УНТ остались переплетёнными. Авторы выяснили, что для эффективного текстурирования и разделения требуется определённая вязкость матрицы, которая может быть достигнута при добавлении нужного количества отвердителя. Как и ожидалось, характеристики композита с однонаправленными УНТ (в частности, модуль изгиба) оказались лучше. Кроме того, обнаружено, что добавление МСНТ снижает скорость образования поперечных связей в эпоксидной смоле.

Основными методами определения степени очистки УНТ являются: ПЭМ высокого разрешения, СЭМ и зондовая микроскопия. Кроме того, о чистоте и функционализации нанотрубок свидетельствуют данные ТГА и дифференциально-термического анализа (ДТА).

Термогравиметрия [132] — это метод исследования и анализа, основанный на регистрации изменения массы образца в зависимости от его температуры в условиях программированного изменения температуры среды. Установка для ТГА состоит из весов непрерывного взвешивания (термовесов); печи, в которую помещают образец; приборов, регистрирующих температуру (термопары с самописцами); программного регулятора температуры. Возможны два способа проведения термогравиметрического эксперимента: изотермический, при постоянной температуре печи, и наиболее распростра-



**Рис. 16.** Иллюстрация механического метода одновременного разделения и текстурирования длинных переплетённых УНТ в эпоксидной смоле: (а) схема текстурирования УНТ в матрице в результате приложения сдвиговых усилий; (б) УНТ ориентированы в направлении сдвига (слева направо); (в) поперечное сечение (А-А на рис. 16а) массива ориентированных МСНТ в матрице (разломанные УНТ указаны стрелкой); (г) произвольно распределённые УНТ контрольного образца в эпоксидной смоле (нанотрубки остаются запутанными). (Из работы [128].)

ненный — динамический, при изменении температуры печи во времени (обычно при постоянной скорости нагрева). В результате получают кривые зависимости изменения массы образца (термогравиметрическая кривая) либо скорости изменения массы (дифференциальная термогравиметрическая кривая) от времени или от температуры.

Дифференциально-термический анализ — это метод исследования физических и химических превращений, сопровождающихся выделением или поглощением тепла. Сущность метода заключается в измерении дифференциальной температуры — разности температур между исследуемым и эталонным образцами при их одновременном и идентичном нагреве или охлаждении. В качестве эталонного образца используется инертное вещество с близкими к исследуемому веществу значениями теплоёмкости и теплопроводности, которое в исследуемом диапазоне температур не испытывает никаких структурных и фазовых изменений. Таким образом, возникающая при одновременном нагреве или охлаждении разность температур между исследуемым и эталонным образцом обуславливается эндо- или экзотермическими превращениями или реакциями в исследуемом образце. Приборы для проведения ДТА подробно описаны на сайте [www.netzsch-thermal-analysis.com/ru/products/differential-scanning-calorimeter](http://www.netzsch-thermal-analysis.com/ru/products/differential-scanning-calorimeter) и в [133], а применительно к нанотрубкам — на сайте Нанометр [www.fnm.msu.ru/documents/1/nanometr1](http://www.fnm.msu.ru/documents/1/nanometr1) и в [134].

В работе [135] методами оптической абсорбционной спектроскопии и ТГА исследована термическая стабильность исходного и очищенного образцов однослойных УНТ, полученных с помощью газофазного разложения СО на частицах Fe при высоком давлении (HiPCO-методом). Анализ спектров оптического поглощения показал, что термическое окисление исходного материала протекает относительно быстро и однородно вследствие каталитического эффекта, вызванного присутствием частиц Fe. Разрушение нанотрубок, содержащихся в исходном и очищенном образцах, начинается при ~ 250 и ~ 300 °С соответственно. Показано, что окисление металлических однослойных УНТ происходит быстрее, чем полупроводниковых.

Исследователи из Национального института стандартов и технологии (NIST, США) разработали новый чувствительный экспресс-метод для определения качества углеродных нанотрубок [136]. Свойства УНТ могут сильно варьироваться в зависимости от их размеров, однородности и степени очистки. Результативность нового метода анализа УНТ проверялась электронной микроскопией. На фотографиях образцов видны неоднородный состав материала (значительные количества других аллотропных модификаций углерода) и вкрапления металлических частиц, оставшиеся от катализаторов, использовавшихся при производстве.

Новый метод заключается в следующем: материал, содержащий УНТ, наносится на кварцевый кристалл, после чего кристалл постепенно нагревается. В результате нагрева различные углеродные составляющие материала (аллотропные модификации углерода) испаряются при определённых температурах, т.е. изменяется масса материала на кристалле. В ходе этого процесса измеряется резонансная частота кристалла. Частота колебаний пропорциональна массе нанесённого на кристалл материала, что позволяет исследовать стабиль-

ность нанесённых на кварц веществ при различных температурах. Чувствительные элементы на основе кварцевого кристалла, позволяющие регистрировать нанogramмовые изменения массы, ранее широко использовались для детектирования различных газовых и жидких, в том числе токсичных веществ.

Исследователи из NIST протестировали новую методику на десятках образцов из коммерчески доступных УНТ, сравнивая результаты с данными, получаемыми стандартным методом термогравиметрии. Дополнительную информацию об анализируемых УНТ получили с помощью электронной микроскопии.

Оба метода продемонстрировали одинаковые результаты. Вместе с тем новая, более простая методика позволяет использовать для анализа нанogramмовые количества материала, в то время как для ТГА необходимы миллиграммы образцов.

## 5. Заключение

В основе всестороннего исследования природы УНТ лежат анализ их структурного упорядочения и устойчивости, а также количественное и качественное определение традиционных и принципиально новых свойств в зависимости от условий синтеза и функционирования.

Появление нанозаёмов на основе УНТ потребовало развития новых методов и приборов, позволяющих изучать их свойства. Появилась новая область исследований — нанодиагностика. В работе [137] даётся такое определение: нанодиагностика — это совокупность специализированных методов исследований, направленных на изучение структурных, морфолого-топологических, механических, электрофизических, оптических, биологических характеристик наноматериалов и наносистем, анализ нанокочеств вещества, измерение метрических параметров с наноточностью. Таким образом, функциональными особенностями нанодиагностики являются: наноточность, наночувствительность, возможность исследования нанокочеств вещества.

На сегодняшний день основные и наиболее часто используемые методы исследования УНТ — это просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, сканирующая туннельная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, оже-электронная спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и другие.

Необходимы экспресс-методы контроля химического состава и геометрии УНТ и нанообъектов на их основе, экспресс-методы регистрации электрических, магнитных и акустических полей нанообъектов, контроль их физических и химических свойств с учётом наиболее характерных проявлений "наномира" по сравнению с традиционными объектами с микроскопическими характеристическими размерами [137]:

- появление нетрадиционных видов симметрии и особых видов сопряжения границ раздела;
- доминирование явлений самоупорядочения и самоорганизации над процессами искусственной организации;
- высокая "полевая" (электрическая, магнитная) активность и "каталитическая" (химическая) избирательность поверхности ансамблей на основе УНТ, включая интегрированные композиции неорганической и органической природы;

• особый характер протекания транспортных процессов передачи энергии и заряда, отличающихся низким энергопотреблением и высокой скоростью.

Большое значение имеют методики подготовки образцов с УНТ, получаемых в основном методами высокотемпературного синтеза. Пока рано говорить о стандартизации методик подготовки образцов, но при использовании стандартного исследовательского оборудования и стандартных методик компьютерной обработки результатов такая проблема, безусловно, возникнет.

## Список литературы

- Новиков Ю, Тодуа П *Наноиндустрия* (1) 20 (2007)
- Киреев В *Наноиндустрия* (2) 2 (2008)
- Неволин В К *Зондовые нанотехнологии в электронике* (М.: Техносфера, 2005)
- Чесноков В В, Буянов Р А *Мембраны, Сер. Критические технологии* (4(28)) 75 (2005)
- Pan Z W et al. *Nature* **394** 631 (1998)
- Пустовалов К *Новости науки и технологий* (1(4)) (2006)
- Китайгородский А И *Порядок и беспорядок в мире атомов* 4-е изд. (М.: Наука, 1966) [Kitaigorodskiy A I *Order and Disorder in the World of Atoms* (New York: Springer-Verlag, 1967)]
- Гусев А И *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле* (М.: Физматлит, 2007)
- Дьячков П Н *Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения* (М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006)
- Stankovich S et al. *Nature* **442** 282 (2006)
- Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Avouris P (Eds) *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications* (Berlin: Springer, 2001)
- Reich S, Thomsen C, Maultzsch J *Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties* (Weinheim: Wiley-VCH, 2004)
- Harris P J F *Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-First Century* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1999) [Харрис П *Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века* (М.: Техносфера, 2003)]
- Хатуль Л *Химия и жизнь — XXI век* (6) 22 (2004)
- Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Saito R *Phys. Rev. B* **45** 6234 (1992)
- Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Eklund P C *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (San Diego: Academic Press, 1996)
- Meuyappan M (Ed.) *Carbon Nanotubes: Science and Applications* (Boca Raton, FL: CRC Press, 2005)
- O'Connell M J *Carbon Nanotubes: Properties and Applications* (Boca Raton, FL: CRC/Taylor & Francis, 2006)
- Feng S Q et al. *J. Phys. Chem. Solids* **58** 1887 (1997)
- Елецкий А В *УФН* **172** 401 (2002) [Eletsii A V *Phys. Usp.* **45** 369 (2002)]
- Раков Э Г *Усп. хим.* **69** 41 (2000) [Rakov E G *Russ. Chem. Rev.* **69** 35 (2000)]
- Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (London: Imperial College Press, 1998)
- Давидович Г Н, Богданов А Г "Электронная микроскопия", в кн. *Химическая энциклопедия* (Гл. ред. И Л Кнунянц) Т. 5 (М.: Сов. энцикл., 1988); <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5313.html>
- Schimmel G *Elektronenmikroskopische Methodik* (Berlin: Springer-Verlag, 1969) [Шиммель Г *Методика электронной микроскопии* (М.: Мир, 1972)]
- Goldstein J I et al. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (New York: Plenum Press, 1981) [Голдстейн Дж и др. *Расстровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ* Т. 1, 2 (М.: Мир, 1984)]
- Воробьева А И, Шулицкий Б Г, Прудникова Е Л *Нано- и микросистемная техника* (9(86)) 39 (2007)
- Соколов В Н и др. *Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед.* (1) 33 (1998)
- Соколов В Н, Мельник В Н, Юрковец Д И *Изв. РАН, Сер. физ.* **60** (2) 55 (1996)
- Романенко А И и др. *ФТТ* **44** 634 (2002) [Romanenko A I et al. *Phys. Solid State* **44** 659 (2002)]
- Bursill L A, Peng J-L, Fan X-D *Philos. Mag. A* **71** 1161 (1995)
- Iijima S *Nature* **354** 56 (1991)
- Electron Devices Meeting (2004),

72. Бржезинская М М, Байтингер Е М, Смирнов А Б *ФТТ* **48** 935 (2006) [Brzhezinskaya M M, Baitinger E M, Smirnov A V *Phys. Solid State* **48** 994 (2006)]
73. Богданов К Ю *Что могут нанотехнологии* (М.: Просвещение, 2009) Center for Responsible Nanotechnology. "What is Nanotechnology?", <http://www.crnano.org/whatis.htm>
74. McEuen P L, Fuhrer M S, Hongkun P *IEEE Trans. Nanotechnol.* **1** 78 (2002)
75. Kong J et al. *Phys. Rev. Lett.* **87** 106801 (2001)
76. White C T, Todorov T N *Nature* **393** 240 (1998)
77. Борисенко В Е, Воробьева А И, Уткина Е А *Наноэлектроника* (М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009)
78. Елецкий А В *УФН* **179** 225 (2009) [Eletsckii A V *Phys. Usp.* **52** 209 (2009)]
79. Дьячков П Н *Природа* (11) 23 (2000)
80. Захарченко А А и др. *Вестн. Воронежского гос. унив., Сер. Физика. Математика* (1) 29 (2008)
81. Purewal M S et al. *Phys. Rev. Lett.* **98** 186808 (2007)
82. Hwang E H, Adams S, Das Sarma S *Phys. Rev. Lett.* **98** 186806 (2007)
83. Котосонов А С *Письма в ЖЭТФ* **43** 30 (1986) [Kotosonov A S *JETP Lett.* **43** 37 (1986)]
84. Котосонов А С *ЖЭТФ* **93** 1870 (1987) [Kotosonov A S *Sov. Phys. JETP* **66** 1068 (1987)]
85. Котосонов А С *ФТТ* **33** 2616 (1991) [Kotosonov A S *Sov. Phys. Solid State* **33** 1477 (1991)]
86. Chauvet O et al. *Phys. Rev. B* **52** R6963 (1995)
87. Bando S *J. Appl. Phys.* **80** 1020 (1996)
88. Котосонов А С, Атражев В В *Письма в ЖЭТФ* **72** 76 (2000) [Kotosonov A S, Atrazhev V V *JETP Lett.* **72** 53 (2000)]
89. Золотухин И В *Соросовский образовательный журн.* (3) 111 (1999)
90. Ebbesen T W et al. *Nature* **382** 54 (1996)
91. Sinnott S B et al. *Chem. Phys. Lett.* **315** 25 (1999)
92. Helveg S et al. *Nature* **427** 426 (2004)
93. Меууаран М, in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* Vol. 1 (Ed. H S Nalwa) (Stevenson Ranch, Calif.: Am. Sci. Publ., 2004) p. 581
94. Frank S et al. *Science* **280** 1744 (1998)
95. Wei B et al. *Appl. Phys. Lett.* **74** 3149 (1999)
96. Wei B Q, Vajtai R, Ajayan P M *Appl. Phys. Lett.* **79** 1172 (2001)
97. Wong V T S, Li W J *ISCAS (The IEEE Intern. Symp. Circuits and Systems, 2003)* **4** IV-844 (2003)
98. Jun Li et al. *Appl. Phys. Lett.* **82** 2491 (2003)
99. Воробьева А И *УФН* **179** 243 (2009) [Vorob'eva A I *Phys. Usp.* **52** 225 (2009)]
100. Dohn S, Mølhave K, Bøggild P *Sensor Lett.* **3** (4) 300 (2005)
101. Xing Y J et al. *Appl. Phys. Lett.* **87** 263117 (2005)
102. Freitag M et al. *Phys. Rev. B* **62** R2307 (2000)
103. Тарасов М и др. *Письма в ЖЭТФ* **84** 325 (2006) [Tarasov M et al. *JETP Lett.* **84** 267 (2006)]
104. Цебро В И, Омеляновский О Е *УФН* **170** 906 (2000) [Tsebro V I, Omel'yanovskii O E *Phys. Usp.* **43** 847 (2000)]
105. Langer L et al. *Phys. Rev. Lett.* **76** 479 (1996)
106. Cao J, Wang Q, Dai H *Nature Mater.* **4** 745 (2005)
107. Tsang J C et al. *Nature Nanotechnol.* **2** 725 (2007)
108. Савинский С С, Петровский В А *ФТТ* **44** 1721 (2002) [Savinskii S S, Petrovskii V A *Phys. Solid State* **44** 1802 (2002)]
109. Choi Y-H et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** 3317 (2006)
110. Jang W Y et al. *J. Appl. Phys.* **84** 1177 (2004)
111. Елецкий А В *УФН* **174** 1191 (2004) [Eletsckii A V *Phys. Usp.* **47** 1119 (2004)]
112. Gogotsi Yu (Ed.) *Carbon Nanomaterials* (Boca Raton, FL: CRC/Taylor & Francis, 2006)
113. Глухова О Е и др. *Электромагнитные волны и электронные системы* (10) (2007)
114. Shulga Yu M et al. *Альтернативная энергетика и экология (ISJAE)* (10) 40 (2006)
115. Буряков Т И и др. *Вестн. Новосибирского гос. унив., Сер. Физика* **2** (1) 94 (2007)
116. Peng B *Nature Nanotechnol.* **3** 626 (2008); Биргер Е "Измеренные свойства углеродных нанотрубок совпали с ранее предсказанными теоретическими расчетами" *NanoWeek* **32** (2008), <http://www.nanonewsnet.ru/>
117. Глухова О Е, Терентьев О А *ФТТ* **48** 1329 (2006) [Glukhova O E, Terent'eva O A *Phys. Solid State* **48** 1411 (2006)]
118. Елецкий А В *УФН* **177** 233 (2007) [Eletsckii A V *Phys. Usp.* **50** 225 (2007)]
119. Вуль А Я, Соколов В И *Российские нанотехнологии* **2** (3–4) 17 (2007)
120. Li J, Zhang Y *Physica E* **28** 309 (2005)
121. Vaisman L, Wagner H D, Marom G *Adv. Colloid Interface Sci.* **128–130** 37 (2006)
122. Золотухин И В, Калинин Ю Е *Углеродные нанотрубки и нановолокна* (Воронеж: Воронеж. гос. техн. ун-т, 2006)
123. Li H et al. *Solid State Commun.* **132** 219 (2004)
124. Wang X-Q et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **19** 428 (2003)
125. Лозовик Ю Е, Попов А М *УФН* **167** 751 (1997) [Lozovik Yu E, Popov A M *Phys. Usp.* **40** 717 (1997)]
126. Arnold M S et al. *Nature Nanotechnol.* **1** 60 (2006)
127. LeMieux M C et al. *Science* **321** 101 (2008)
128. Xiao K Q, Zhang L C *J. Mater. Sci.* **40** 6513 (2005)
129. Jin L, Bower C, Zhou O *Appl. Phys. Lett.* **73** 1197 (1998)
130. Xu X et al. *Appl. Phys. Lett.* **81** 2833 (2002)
131. Kimura T et al. *Adv. Mater.* **14** 1380 (2002)
132. Золотов Ю А (Ред.) *Основы аналитической химии* (М.: Высшая школа, 1999)
133. Сажин В Б *Иллюстрации к началу курса "Основы материаловедения"* (М.: ТЕИС, 2005)
134. Фистуль В И *Новые материалы: Состояние, проблемы, перспективы* (М.: МИСИС, 1995)
135. Гевко П Н и др. *ФТТ* **48** 947 (2006) [Gevko P N et al. *Phys. Solid State* **48** 1007 (2006)]
136. Hooker S A et al., in *31st Intern. Cocoa Beach Conf. and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, Daytona Beach, Florida, USA, January 21–26, 2007*, ICACC-S7-084-2007
137. Лучинин В В *Нано- и микросистемная техника* (5) 2 (2005)

### Equipment and techniques for carbon nanotube research

A.I. Vorob'eva

Belorussian State University of Informatics and Radioelectronics  
ul. P. Brovki 6, 220013 Minsk, Belarus  
E-mail: nil-4-2@bsuir.unibel.by

Many nanotube applications, in particular those in nanoelectronic systems, require nanotubes with strictly defined electrophysical parameters. This paper reviews equipment and techniques for studying and measuring the most important of these parameters. Theoretical and experimental parameter values obtained from different techniques are compared. Ways of preparing nanotube-containing samples for investigation and measurement purposes are examined.

PACS numbers: 61.48.De, **73.63.–b**, 81.05.ue

DOI: 10.3367/UFN.0180.201003d.0265

Bibliography — 137 references

Received 19 May 2009, revised 26 June 2009

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **180** (3) 265–288 (2010)

*Physics–Uspekhi* **53** (3) (2010)