

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского»**

**АЛЛОТРОПНЫЕ СОСТОЯНИЯ УГЛЕРОДА: НАНОТРУБКИ И
ГРАФЕН**

Практикум

Рекомендован методической комиссией физического факультета
для студентов ННГУ, обучающихся по направлениям подготовки
11.03.04 – «Электроника и наноэлектроника»
28.03.01 – «Нанотехнологии и микросистемная техника»

Нижегород
2020

УДК 620.22(076)
ББК ЖЗя73-5
А 50

АЛЛОТРОПНЫЕ СОСТОЯНИЯ УГЛЕРОДА: НАНОТРУБКИ И ГРАФЕН:
практикум / сост.: Д.А. Павлов, С. М. Планкина – Н. Новгород: Изд-во ННГУ,
2020. – 26 с.

Составители: профессор, д.ф.-м.н., Д.А. Павлов,
доцент, к.ф.-м.н., С.М. Планкина

Рецензент: в.н.с. НИФТИ ННГУ, к.ф.-м.н., О.В. Вихрова

Практикум посвящен изучению аллотропных форм углерода, описана структурная классификация углеродных фаз и наноструктур, в основу которой положены типы образуемых в материалах химических связей и число ближайших атомов. Более подробно рассмотрены структурные особенности и свойства графена и углеродных нанотрубок, основные методы получения и перспективы использования в наноэлектронике.

Практикум предназначен для студентов старших курсов физического факультета ННГУ, обучающихся по направлениям 11.03.04 – «Электроника и наноэлектроника» и 28.03.01 – «Нанотехнологии и микросистемная техника». В нем прорабатывается и закрепляется материал соответствующего раздела дисциплины «Материалы и методы нанотехнологии».

УДК 620.22(076)
ББК ЖЗя73-5

Содержание

1. Введение	4
2. Структура аллотропных форм углерода	4
3. Углеродные нанотрубки	7
3.1 Угол хиральности и диаметр нанотрубок.....	7
3.2 Многослойные нанотрубки	9
3.4. Свойства углеродных нанотрубок.....	12
3.5. Применение нанотрубок в электронике	13
4. Графен	14
4.1. Методы получения графена	14
4.2. Свойства графена	15
4.3. Структурные дефекты графена	16
5. Использование метода электронной дифракции для исследования структуры графена и углеродных нанотрубок	16

Цель данной работы: ознакомиться со свойствами, структурой и технологией получения углеродных нанотрубок и графена, а также изучить их структуру методом просвечивающей электронной микроскопии.

1. Введение

Долгое время были известны только три основные аллотропные модификации углерода — графит, алмаз и сажа (аморфный углерод). Однако с середины прошлого века углеродное семейство стало быстро пополняться. Сначала были найдены одномерный вариант углерода карбин и гексагональная разновидность алмаза лонсдейлит. В 1985 г. Харольдом Крото и Ричардом Смоли были открыты молекулы фуллеренов. Это открытие было удостоено в 1996 г. Нобелевской премии по химии. В 1991 г. Сумио Иижима обнаружил новую цилиндрическую модификацию углерода, названную «нанотрубками». В 2004 году группой ученых из Англии и России была получена двумерная форма углерода — графен, и через 6 лет руководители группы Андрей Гейм и Константин Новосёлов были удостоены Нобелевской премии по физике.

2. Структура аллотропных форм углерода

Углерод — поистине уникальный химический элемент. Он способен образовывать самые разнообразные химические структуры в виде одномерных цепочек, циклических образований и пространственных соединений. Электронные орбитали атома углерода, исходя из степени их гибридизации, могут иметь различную геометрию. Существует три основных геометрии атома углерода.

- Тетраэдрическая, образуется при sp^3 -гибридизации, т.е. смешении одного s - и трёх p -электронов. Атом углерода находится в центре тетраэдра, связан четырьмя эквивалентными σ -связями с атомами углерода или иными в вершинах тетраэдра. При этом электронные облака вытянуты и имеют вид несимметричных гантелей. Такой гибридизацией обладает углерод в таких аллотропных модификациях углерода как алмаз, лонсдейлит и углеводороды, например, метан.

- Тригональная, образуется при sp^2 -гибридизации, т.е. при смешении одной s - и двух p -электронных орбиталей. Атом углерода имеет три равноценные σ -связи, расположенные в одной плоскости под углом 120° друг к другу. Не участвующая в гибридизации p -орбиталь, расположенная перпендикулярно плоскости σ -связей, имеет форму симметричной гантели и используется для образования π -связей с p -орбиталями соседних атомов. Такая геометрия углерода характерна для графита (графена), фенола и др.

- Дигональная, образуется при sp -гибридизации, т.е. смешении одного s - и одного p -электронов. При этом два электронных облака вытянуты вдоль одного направления и имеют вид несимметричных гантелей. Два других p -электрона

дают π -связи. Углерод с такой геометрией атома образует особую аллотропную модификацию – карбин (цепи молекул углерода).

Есть еще и другие формы элементарного углерода, которые объединяют углеродные фазы и наноструктуры с промежуточной степенью гибридизации атомов – sp^n , где n – дробное число: $1 < n < 3$, $n \neq 2$. В эту группу входят различные углеродные замкнуто-каркасные структуры с $2 < n < 3$, такие как фуллерены и углеродные нанотрубки [1].

Согласно этой схеме, каждое из трех основных валентных состояний характеризует определенную и единственную аллотропную форму: sp^3 -гибридизация соответствует алмазу (3D структура); sp^2 -гибридизация – слоистому графиту (2D структура); sp -гибридное состояние – линейно-цепочечному карбину (1D структура). Что касается фуллеренов, то согласно этой схеме они имеют нулевую размерность (относятся к квазиульмерным аллотропам – 0D), а нанотрубки являются квазиодномерными (1D аллотропами) [1].

Алмаз. Каждый атом окружен четырьмя соседями, находящимися в узлах тетраэдра. Соседние атомы связаны сильными ковалентными σ -связями, длина связи – 0,154 нм.

Графит. Имеет слоистую структуру, каждый слой образует гексагональную сетку. Внутри слоя у каждого атома три соседа, с которыми он соединен сильными ковалентными σ -связями длиной 0,142 нм. Слои располагаются в АВВВ... последовательности (рис. 1а), где атомы I – это атомы, лежащие непосредственно над атомами в смежных плоскостях и атомы II – лежащие над центрами гексагонов в смежных областях, a_1 и a_2 – единичные вектора в графитовой плоскости, c – единичный вектор, перпендикулярный гексагональной плоскости. Слои существенно удалены друг от друга и связаны довольно слабо за счет ван-дер-ваальсовых сил, длина связи – 0,335 нм.

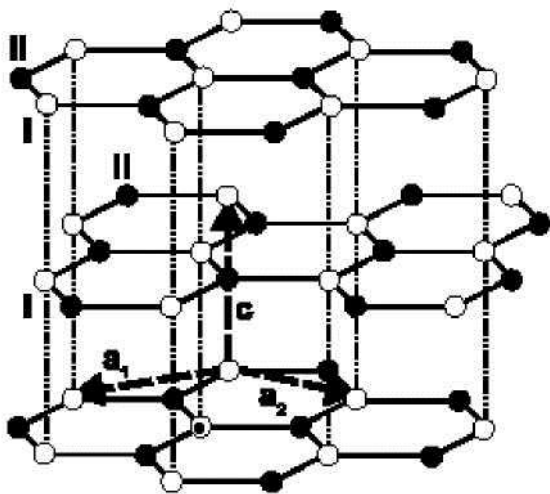


Рисунок 1. Кристаллографическая структура графита. Решетка определяется единичными векторами a_1 , a_2 и c .

Расчет зонной структуры показывает вырождение зон в точке K в зоне Бриллюэна. Это вызывает особенный интерес в связи с тем, что уровень Ферми пересекает эту точку вырождения, что характеризует этот материал как полупроводник с исчезающей энергетической щелью при $T \rightarrow 0$. Если при расчетах учитывать межплоскостные взаимодействия, то в зонной структуре происходит переход от полупроводника к полуметаллу из-за перекрытия энергетических зон.

Фуллерен. Термином «фуллерены» называют замкнутые молекулы, в которых все атомы углерода находятся на сферической или сфероидальной поверхности. Это низкие фуллерены – C_{24} , C_{28} , C_{30} , C_{32} , – средние фуллерены – C_{50} , C_{60} , C_{70} , – гиперфуллерены – C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84} , C_{90} , C_{96} , C_{102} , C_{106} , C_{110} и фуллерены-гиганты – C_{240} , C_{540} , C_{960} . В этих молекулах атомы углерода расположены в вершинах правильных шестиугольников или пятиугольников, которые покрывают поверхность сферы или сфероида.

Центральное место среди фуллеренов занимает молекула C_{60} , которая имеет форму усеченного икосаэдра, напоминающую футбольный мяч (рис. 2). Углеродные атомы образуют многогранник, состоящий из 20 гексагонов и 12 пентагонов и характеризуется наиболее высокой симметрией и, как следствие, наибольшей стабильностью. Диаметр молекулы – 0.714 нм. Поскольку каждый атом углерода в фуллерене C_{60} принадлежит одновременно двум шестиугольникам и одному пятиугольнику, то все атомы углерода эквивалентны. При этом двойные связи $C=C$, общие для двух гексагонов, имеют длины 1.39 Å, тогда как длины одинарных связей $C-C$, общие для пентагона и гексагона, равны 1.44 Å [2].

Следующим по распространённости является фуллерен C_{70} , отличающийся от фуллерена C_{60} вставкой пояса из 10 атомов углерода в экваториальную область C_{60} , в результате чего молекула C_{70} оказывается вытянутой.

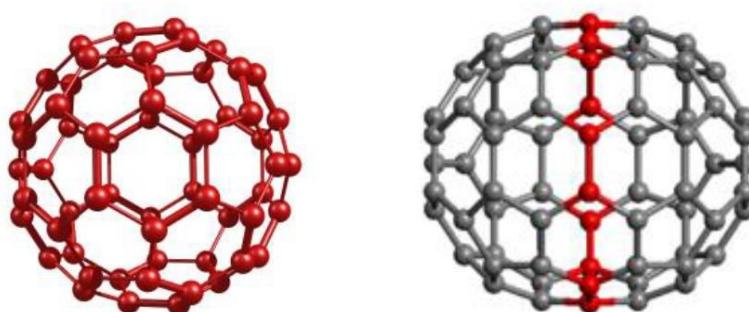


Рисунок 2. Молекулы фуллерена C_{60} и C_{70} .

Обладая высокой электроотрицательностью, молекулы фуллеренов в химических реакциях ведут себя как сильные окислители. Присоединяя радикалы различной химической природы, они могут образовывать широкий класс химических соединений, присоединяя различные атомы, молекулы и комплексы как «снаружи» своей оболочки, так и включать атомы и молекулы внутрь своего углеродного каркаса. Такие системы называют эндоэдральными

соединениями (эндофуллеренами). Для них принято обозначение $M_m@C_n$, где M – инкапсулированный атом, а нижние индексы m и n указывают на число атомов M и атомов углерода. Такое обозначение позволяет отличать эндодральные молекулы от обычных соединений M_mC_n .

Структуру нанотрубок и графена рассмотрим более подробно.

3. Углеродные нанотрубки

3.1 Угол хиральности и диаметр нанотрубок

Углеродные нанотрубки представляют собой протяженные структуры, состоящие из свернутых в однослойные (ОСНТ) или многослойные, состоящие из коаксиальных графитовых цилиндров, нанотрубки (МСНТ). Известный наименьший диаметр нанотрубки 0.714 нм совпадает с диаметром молекулы фуллерена C_{60} . Расстояние между слоями практически всегда составляет 0.334 нм, что соответствует расстоянию между слоями в графите. Длина таких образований может достигать десятков микрон и на несколько порядков превышает их диаметр (рис. 3). Нанотрубки обычно заканчиваются полусферами, напоминающими половину молекулы фуллерена.

Свойства нанотрубки определяются углом ориентации графитовой плоскости относительно оси трубки. На рис. 3 приведены две возможные высокосимметричные структуры нанотрубок – зигзажные (zigzag) и кресельные (armchair). Но на практике большинство нанотрубок не обладает такими высокосимметричными формами, т.е. в них гексагоны закручиваются по спирали вокруг оси трубы. Эти структуры называют хиральными.

Существует ограниченное число схем, с помощью которых из графитового слоя можно выстроить нанотрубку. Рассмотрим точки A и A' на рис. 4. Нанотрубка образуется при скручивании полосы вырезанной пунктирами из графитовой плоскости в цилиндр при соединении точки A с точкой A' . Вектор, соединяющий точки A и A' на плоской графитовой плоскости, определяется, как $C_h = na_1 + ma_2$, где n, m – действительные числа, a_1, a_2 – единичные вектора. Вектор C_h , однозначно определяющий геометрию скручивания, называют вектором хиральности, индексы (n, m) – индексами хиральности. На рис. 5 приведена схема индексирования вектора C_h .

Диаметр однослойной трубки однозначно определяется индексами хиральности:

$$d = \frac{|c_h|}{\pi} = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2},$$

где $a = \sqrt{3} \cdot d_{c-c}$ – постоянная решетки.

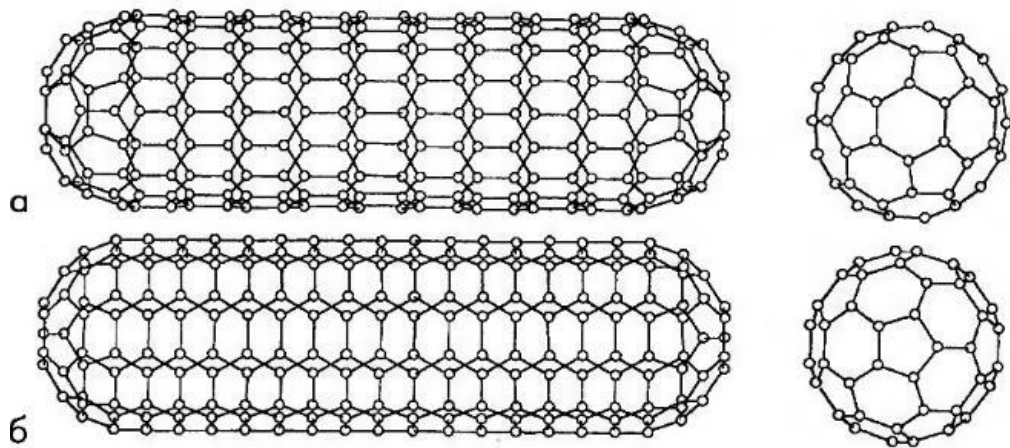


Рисунок 3. Идеализированные модели однослойных нанотрубок с зигзажной (а) и кресельной (б) ориентациями.

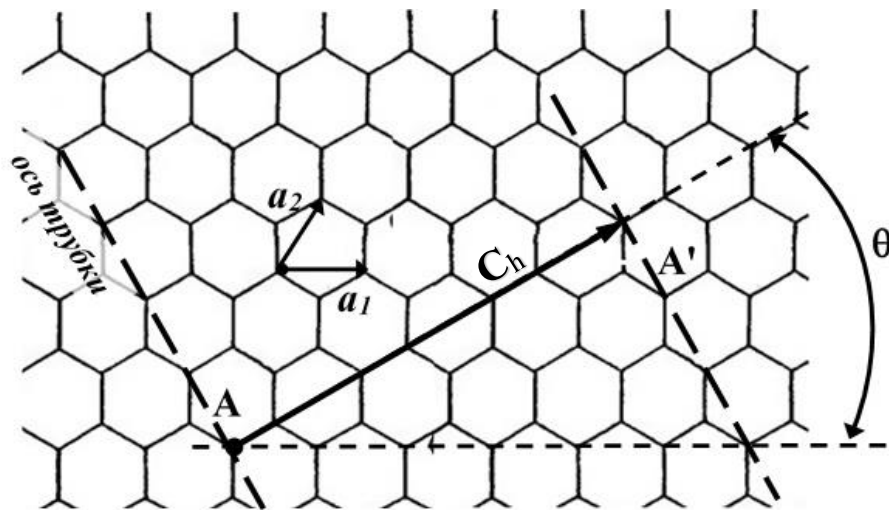


Рисунок 4. Схема, поясняющая строение нанотрубок.



Рисунок 5. Схема индексирования вектора решетки C_h .

Связь между индексами и углом хиральности θ дается соотношением:

$$\theta = \arctan\left[-\sqrt{3}\frac{m}{2n+m}\right].$$

Нанотрубки типа зигзаг определяются углом $\theta = 0^\circ$, что соответствует вектору $(n, m) = (n, 0)$. В них связи С–С идут параллельно оси трубки (рис.3, а). Структура типа «кресло» характеризуется углом $\theta = \pm 30^\circ$, соответствующим вектору $(n, m) = (2n, -n)$ или (n, n) . Эта группа трубок будет иметь С–С связи, перпендикулярные оси трубки (рис. 3б и 4б). Остальные комбинации формируют трубки хирального типа, с углами $0^\circ < \theta < 30^\circ$.

3.2 Многослойные нанотрубки

Многослойные нанотрубки отличаются от однослойных значительно более широким разнообразием форм и конфигураций. Разнообразие структур проявляется как в продольном, так и в поперечном направлении. Возможные разновидности поперечной структуры многослойных нанотрубок представлены на рис. 6. Структура типа «матрешка» (рис. 6а) представляет собой совокупность коаксиально вложенных друг в друга однослойных цилиндрических нанотрубок. Другая разновидность этой структуры, показанная на рис. 6б, представляет собой совокупность вложенных друг в друга коаксиальных призм. Наконец, последняя из приведенных структур (рис. 6в) напоминает свиток. Реализация той или иной структуры многослойных УНТ в конкретной экспериментальной ситуации зависит от условий синтеза.

Значительная часть многослойных нанотрубок может иметь в сечении форму многоугольника, так что участки плоской поверхности соседствуют с участками поверхности высокой кривизны, которые содержат края с высокой степенью sp^3 -гибридизованного углерода. Эти края ограничивают поверхности, составленные из sp^2 -гибридизованного углерода, и определяют многие свойства нанотрубок.



Рисунок 6. Модели поперечных структур многослойных нанотрубок: «матрешка» (а); шестигранная призма (б); свиток (в) [3].

Если расстояние между коаксиальными графеновыми слоями составляет примерно 0.334 нм, то тогда расхождение в длине окружности соседних труб должно быть кратно $(2\pi \times 0.334) \text{ нм} \approx 2.1 \text{ нм}$ [4]. Это невозможно для зигзажных труб, т.к. это расстояние не является кратным 0.246 нм – ширине одного

гексагона. Поэтому в коаксиальных зигзажных трубках отсутствует последовательность упаковки *ABAB...*, свойственная идеальному графиту. Для кресельных труб могут быть получены многослойные структуры с *ABAB* упорядочением и межслоевым расстоянием 0.334 нм. Для хиральных трубок ситуация еще сложнее: не существует двух коаксиальных трубок с одинаковой ориентацией графитового слоя, разделенных расстоянием, равным межплоскостному расстоянию в графите.

Исследования многослойных нанотрубок показали, что межслоевое расстояние может меняться от стандартной величины 0.334 нм до 0.390 нм в зависимости от диаметра, причем меньшему диаметру соответствует большее расстояние. Это объясняется тем, что большая кривизна поверхности у трубок меньшего диаметра соответствует большей отталкивающей силе, возникающей между слоями. Если наблюдается удвоенное значение ≈ 0.68 нм, то это указывает на то, что один из слоев частично отсутствует.

Внедрение в поверхность, состоящую преимущественно из гексагонов, некоторого количества пентагонов приводит к нарушению их цилиндрической формы, как в случае многослойных нанотрубок с поперечным сечением в виде шестигранной призмы. Если помимо внедрения пентагона, вызывающего выпуклый изгиб, внедряется гептагон, появляется крутой локтеобразный изгиб. Сочетание подобных дефектов вызывает появление изогнутых и спиралевидных нанотрубок, причем наличие спиралей с постоянным шагом свидетельствует о более или менее регулярном расположении дефектов на поверхности нанотрубки. Было установлено, что кресельные трубы могут соединяться с трубами зигзаг при помощи локтевого соединения, включающего пентагон с внешней стороны локтя и гептагон с его внутренней стороны. В качестве примера на рис. 7 приведено соединение кресельной (5,5) и зигзажной (9,0) трубок.

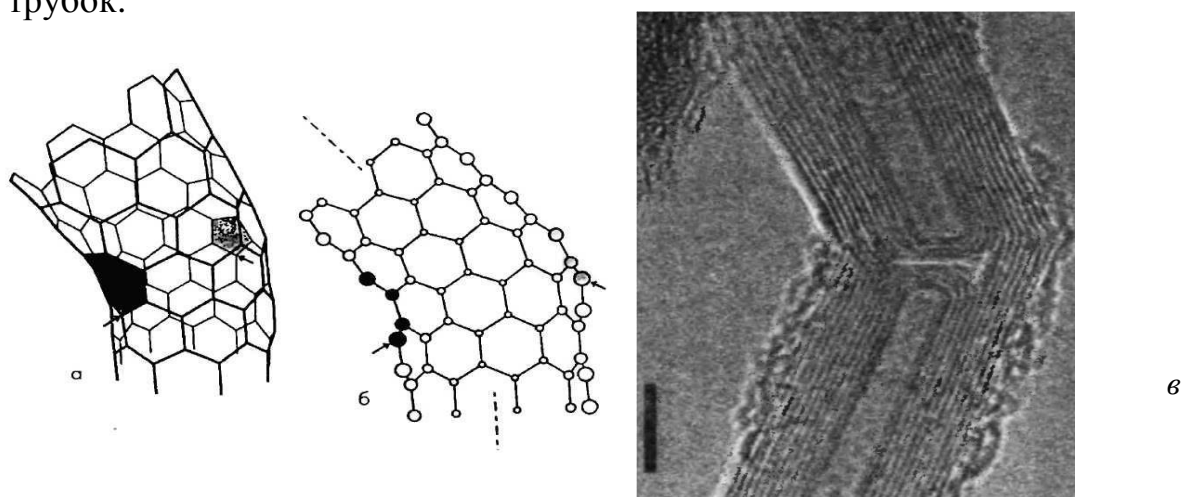


Рисунок 7. Локтевое соединение двух многослойных нанотруб. (а,б) - Иллюстрация «локтевого соединения» между (5,5) кресельной и (9,0) зигзажной трубой: перспективный рисунок с пентагональными и гексагональными заштрихованными кольцами (а); структура, спроектированная на плоскость симметрии локтя (б). Полученное на электронном микроскопе изображение локтевого соединения, масштабный отрезок – 5 нм (в) [4].

Метод лазерного испарения

При облучении импульсным лазером графитовой мишени, находящейся в кварцевой камере (температура стенок 1200°C), в атмосфере гелия (аргона, водорода или азота) при давлении около 500 Торр рост углеродных нанотрубок происходит на охлаждаемом медном коллекторе. Продуктом испарения являются многостенные нанотрубки и наночастицы углерода. При вводе в мишень в качестве катализатора металлов Ni, Co или Pt увеличение выхода трубок наблюдается в случае никеля, а максимальный выход наблюдается при использовании их комбинации – биметаллических катализаторов Co/Ni и Co/Pt. Возможно получать нанотрубки с долей одностенных нанотрубок до 50% [3].

Метод химического осаждения из газовой фазы

Метод химического осаждения из газовой фазы основан на том, что газообразный источник углерода (метан, этилен, пропилен, ацетилен, или др.) расщепляют на реакционно-активный атомарный углерод нагревом либо воздействием какого-либо высокоэнергетического источника и потоком газаносителя (азот, водород, инертный газ) пропускают над катализатором. В зависимости от способа воздействия различают каталитический пиролиз, плазменно-индуцированное и лазерно-индуцированное химическое осаждение, рост в паровой фазе и др.

В качестве катализатора обычно используется железо, кобальт, никель, медь или различные соединения железа (хлорид железа (III), салицилат железа (III)). Катализатор может распыляться в реакционную камеру вместе с углеводородом либо направленным потоком аргона, либо с использованием ультразвукового распылителя, может доставляться в зону реакции на различных носителях, например, цеолитах, может наноситься на подложку в виде островков микронного размера с применением электронно-лучевой литографии. В результате на островках катализатора за 10 минут пиролиза образуются очень прямые нанотрубки диаметром 1-3 нм и длиной до 20 мкм [5].

Диаметр полученных УНТ определяется размером частиц катализатора, так как именно на них происходит зародышеобразование и рост нанотрубок. Также на процесс роста влияют температура, общее давление, выбор исходного углеводорода и его парциальное давление, природа носителя и характеристики катализатора. Данным методом возможно получение как однослойных, так и многослойных УНТ.

Для отделения нанотрубок друг от друга и от других частиц катодный осадок обрабатывают ультразвуком, центрифугируют в метаноле, промывают в азотной кислоте и просушивают в потоке кислорода и водорода в соотношении 1:4 при температуре 750°C в течение 5 мин.

Реакционная способность углеродных наночастиц, имеющих форму неправильных многогранников и протяженного графитового слоя, содержащего шестичленные графитовые кольца, значительно меньше реакционной способности сферической поверхности, содержащей некоторое количество пятичленных колец – пентагонов. Это позволяет использовать процесс окисления углерода при высокой температуре для превращения материала,

содержащего наряду с многослойными нанотрубками многообразные наночастицы, в том числе и фуллерены, в материал, состоящий преимущественно из однослойных нанотрубок. С целью окисления многослойные нанотрубки обрабатываются кислородом при умеренном нагреве, либо кипящей азотной кислотой. В последнем случае происходит удаление пятичленных графитовых колец, приводящее к открытию концов трубок.

3.4. Свойства углеродных нанотрубок

Электрические свойства однослойных нанотрубок в значительной степени определяются их хиральностью. Многочисленные теоретические расчеты дают общее правило для определения типа их проводимости: трубки типа кресло (n, n) всегда металлические. Трубки, в которых $n - m = 3j$, где j – не нулевое целое число, являются полупроводниками с малой шириной запрещенной зоны (в условиях практического применения при комнатной температуре – металлическими). Все остальные являются полупроводниками с большой шириной запрещенной зоны. С увеличением радиуса трубки R ширина запрещенной зоны для полупроводников с большой и малой ΔE_g уменьшается по закону $1/R$ и $1/R^2$ соответственно.

Высокая механическая прочность углеродных нанотрубок в сочетании с их электропроводностью дают возможность использовать их в качестве зонда в сканирующих зондовых микроскопах.

Нанотрубки обладают высокими эмиссионными характеристиками; плотность тока автоэлектронной эмиссии при напряжении около 500 В достигает при комнатной температуре значения порядка $0,1 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$. Это открывает возможность создания на их основе дисплеев нового поколения.

Весьма перспективным представляется использование нанотрубок в химической технологии, что связано, с одной стороны, с их высокой удельной поверхностью и химической стабильностью, а с другой стороны – с возможностью присоединения к поверхности нанотрубок разнообразных радикалов или благодаря капиллярному эффекту втягивать в себя жидкие вещества, которые могут служить в дальнейшем либо каталитическими центрами. Высокое значение удельной поверхности открывает возможность использования нанотрубок в качестве пористого материала в фильтрах, в аппаратах химической технологии, газовых датчиках и др.

Некоторые свойства однослойных нанотрубок приведены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства однослойных углеродных нанотрубок

Свойства	Однослойные нанотрубки	Сравнение с известными данными
Плотность	1.33-1.4 г/см ³	Плотность алюминия 2.7 г/см ³
Прочность на разрыв	45 ГПа	Самый прочный сплав стали разламывается при 2 ГПа

Упругость	Упруго изгибается под любым углом	Металлы и волокна из углерода ломаются по границам зерен
Теплопроводность	Предсказывают до 6000 Вт/мК	Чистый алмаз имеет 3320 Вт/мК
Стабильность по температуре	До 2800°C в вакууме и 750°C на воздухе	Металлизация в схемах плавится при 600 - 1000°C

3.5. Применение нанотрубок в электронике

Такие свойства углеродных нанотрубок, как малый размер, меняющийся в значительных пределах, в зависимости от условий синтеза, электропроводность, механическая прочность и химическая стабильность, позволяют рассматривать нанотрубку в качестве основы будущих элементов наноэлектроники.

На основе углеродных нанотрубок удалось создать полевой транзистор¹ (в дискретном исполнении), по своим свойствам превосходящий аналогичный транзистор с кремниевым каналом. На поверхности кремниевой подложки *p*- или *n*-типа, предварительно покрытую 120-нм слоем SiO₂, формировали платиновые электроды истока и стока и из раствора с использованием зонда атомно-силового микроскопа осаждали однослойные нанотрубки (рис. 8).

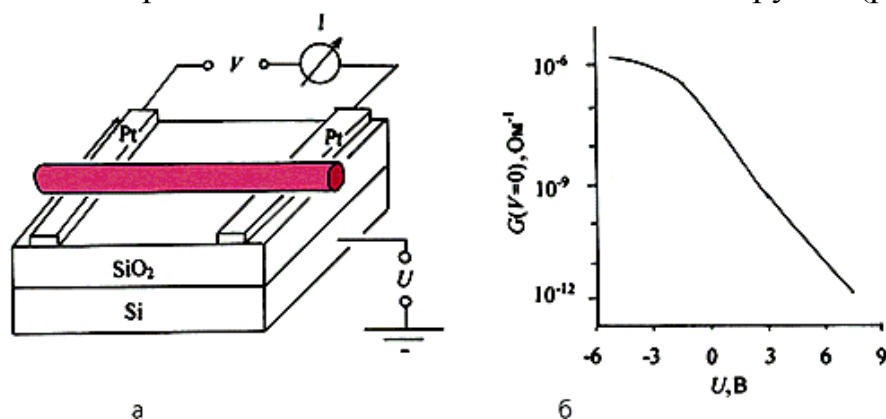


Рисунок 8. Полевой транзистор на полупроводниковой нанотрубке. Нанотрубка лежит на непроводящем слое диоксида кремния в контакте с двумя сверхтонкими проводами, в качестве третьего электрода (затвора) используется кремниевая подложка (а); зависимость проводимости в цепи от потенциала затвора (б)².

В транзисторе на полупроводниковой нанотрубке электрическое поле управляет концентрацией носителей в зонах делокализованных состояний. Из-за наличия запрещенной зоны концентрация носителей в зонах мала и нанотрубка обладает высоким сопротивлением. При подаче на третий электрод (затвор) электрического потенциала в области нанотрубки возникает

¹ Tans, S. J. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube/ S. J. Tans, R. M. A. Verschueren & C. Dekker // Nature. –1998. – Vol.393. – p. 43-51.

² Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки// Природа. 2000. – № 11. – С.104-105.

электрическое поле и изгиб энергетических зон изменяется. При этом концентрация дырок в валентной зоне (и соответственно электропроводность) возрастает по экспоненциальному закону со смещением края зоны относительно уровня Ферми. При потенциале затвора около -6 В концентрация дырок достигает максимального значения, сопротивление – минимального, а нанотрубка демонстрирует металлическую проводимость.

4. Графен

Графен представляет собой двумерную аллотропную модификацию углерода, образованную слоем атомов углерода толщиной в один атом, соединенных посредством *sp*-связей в гексагональную двумерную кристаллическую решётку. Различают однослойный графен, двуслойный графен, графен, содержащий несколько (3÷5) слоев и многослойный графен, называемый сверхтонким графитом.

4.1. Методы получения графена

Самым первым методом получения отдельных графеновых слоев стал предложенный К. Новоселовым и А. Геймом метод расслоения графита с помощью клейкой ленты [6]. Однако при подобном подходе образуется значительное число фрагментов, представляющих собой образцы графена с различным количеством слоев (от 1 до 100). При этом доля однослойных фрагментов невелика, поэтому основной трудностью метода считается их обнаружение [7].

В настоящий момент самыми эффективными и, соответственно, самыми распространенными являются метод жидкофазной эксфолиации, химическое осаждение графена из газовой фазы и эпитаксиальное наращивание.

Метод жидкофазной эксфолиации

Микромеханическое расслоение графита не годится для применения в промышленных масштабах, поэтому интенсивно ведется поиск способов расслоения слоев графита в результате химического воздействия. Данный подход основан на внедрении (интеркаляции) инородных атомов или молекул в межслоевое пространство графита. В результате внедрения посторонних примесей ослабевает энергия взаимодействия между слоями за счет увеличения расстояния между ними.

Примером такого подхода являются методы жидкофазной эксфолиации (от английского *exfoliation* – отслоение, расслоение), основанные на использовании для расслоения графита ионных жидкостей, органических растворителей или водных растворов в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ), обладающих высокой энергией взаимодействия с графеновыми слоями. Использование ПАВ при действии ультразвука на порошок графита

приводит к образованию суспензии, содержащей фракции однослойного и многослойного графена.

Метод химического осаждения из газовой фазы

Одним из основных способов получения графена для применения в электронике является метод химического осаждения из газовой фазы. Спектр химических методов достаточно широк, и, варьируя химикаты и органические растворители, возможно получать графеновые слои, имеющие нанометровые размеры [7]. В основе метода лежит возможность термокаталитического разложения газообразных углеводородов на поверхности некоторых металлов (Cu, Ni) с образованием различных наноуглеродных структур. В зависимости от металла может происходить как растворение углерода с последующим выделением его на поверхности в виде тонкой пленки (например, на никеле), так и каталитический процесс (на меди). При каталитическом процессе рост графена является самоограниченным, то есть прекращающимся после образования монослоя.

К недостаткам химических методов относят необходимость для дальнейшего использования осуществлять довольно сложный процесс переноса графена с ростовой поверхности на требуемую подложку, либо растворение металлической фольги.

Эпитаксиальный метод

При нагревании подложки карбида кремния до температур $\sim 1000^\circ\text{C}$ в условиях высокого вакуума происходит термическое разложение SiC, десорбция кремния и графитизация поверхности. Качество синтезируемых образцов чувствительно к степени кристаллического совершенства и морфологии подложки. Характеристики эпитаксиального графена на SiC зависят от того, на какой грани кристалла происходит рост пленки графена. На C-границах графен растет многослойный и отдельными чешуйками, разориентированными друг относительно друга. Морфологически образцы на C-границах имеют ступени. На Si-границах образуется, как правило, одно- и двухслойный графен. Благодаря диэлектрическим свойствам SiC не возникает технических проблем для исследования электрических характеристик графена.

4.2. Свойства графена

Теоретические расчёты позволяют ожидать в идеальном графене огромную подвижность носителей – при комнатной температуре это величина порядка $10^5 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. В эксперименте получена подвижность $1,5 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, что значительно превышает тот же параметр для Si или GaAs. Это делает перспективным его применение в приборах нанoeлектроники [6].

Однослойный графен поглощает только 2% света, и в нем заинтересованы производители дисплеев и солнечных батарей, которым важно получить проводящий слой максимальной прозрачности.

Температура плавления графена – 4900 К. Коэффициент теплопроводности ($\sim 5000 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$) выше, чем у алмаза, и на порядок больше, чем у обычных

полупроводников. Такая величина могла бы решить проблему отвода тепла в наноэлектронике.

Механическая прочность графена является рекордной: модуль Юнга $\sim 1 \cdot 10^{12}$ Па, собственная прочность на разрыв $\sim 1,3 \cdot 10^{11}$ Па (в 200 раз выше прочности стали) делают его привлекательным материалом для применения при изготовлении микро- и наномеханических систем, гибких приборов электроники и оптоэлектроники.

4.3. Структурные дефекты графена

В зависимости от метода синтеза, температуры и других условий технологии поверхность графена содержит структурные дефекты, наличие которых отражается на его характеристиках. Наиболее существенные типы структурных дефектов: вакансионный дефект, дефект Стоуна-Уэльса (замена пары шестиугольников парой пятиугольник-семиугольник), адсорбатный дефект, возникающий в результате присоединения атома или функциональной группы к поверхности графена [7]. Перечисленные дефекты приводят к изменению расстояний между атомами и искажению плоской структуры. На рисунке 9 приведены полученные методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)¹ изображения сечений многослойного графена после обработки ультразвуком, на которых наблюдаются несколько типов призматических дислокаций.

Дефект типа «Y» – два слоя сливаются в один слой, дефекты типа "X" – два слоя сливаются в один слой и снова разделяются на два слоя и дефект типа "шаг", когда несколько графеновых слоев претерпевают изгиб вдоль оси *c* (рис. 9а, 9б и 9в соответственно). Быстрая высокотемпературная обработка успешно отжигает большинство дефектов, образующихся при обработке ультразвуком (рис. 9г).

5. Использование метода электронной дифракции для исследования структуры графена и углеродных нанотрубок

Информацию о структуре графена и нанотрубок можно получить, используя метод электронной дифракции. Плоский графитовый лист, ориентированный перпендикулярно к направлению электронного пучка дает гексагональную дифракционную картину, наблюдаются точечные, слабозамытые рефлексы (рис. 10).

По дифракционной картине можно сделать выводы о структуре исследуемого образца: определить число слоев, наличие дефектов и скруток. На число слоев указывает интенсивность рефлексов внутреннего и внешнего кругов. В случае однослойного графена интенсивность рефлексов внутреннего круга будет выше интенсивности рефлексов внешнего круга (рис.10а). Если

¹ Ripplcation in graphite nanoplatelets during sonication assisted liquid phase exfoliation/ A.V. Alaferdov, R. Savu, M.A. Canesqui, Y.V. Kopelevich, R.R. da Silva, N.N. Rozhkova, D.A. Pavlov, et al.// Carbon – 2018. – V.129 – p.826-829.

интенсивность рефлексов внешнего круга выше интенсивности рефлексов внутреннего круга, исследуемая графеновая частица является двухслойной (рис.10б). Если точечные рефлексы обладают ровной одинаковой интенсивностью, то рассматриваемый образец состоит из трех и более графеновых слоев. В случае дефектов образца, таких как разориентация слоёв, закручивание графенового слоя, рефлексы будут менее четкими в виде размытых пятен или полной яркой окружности в случае поликристалла.

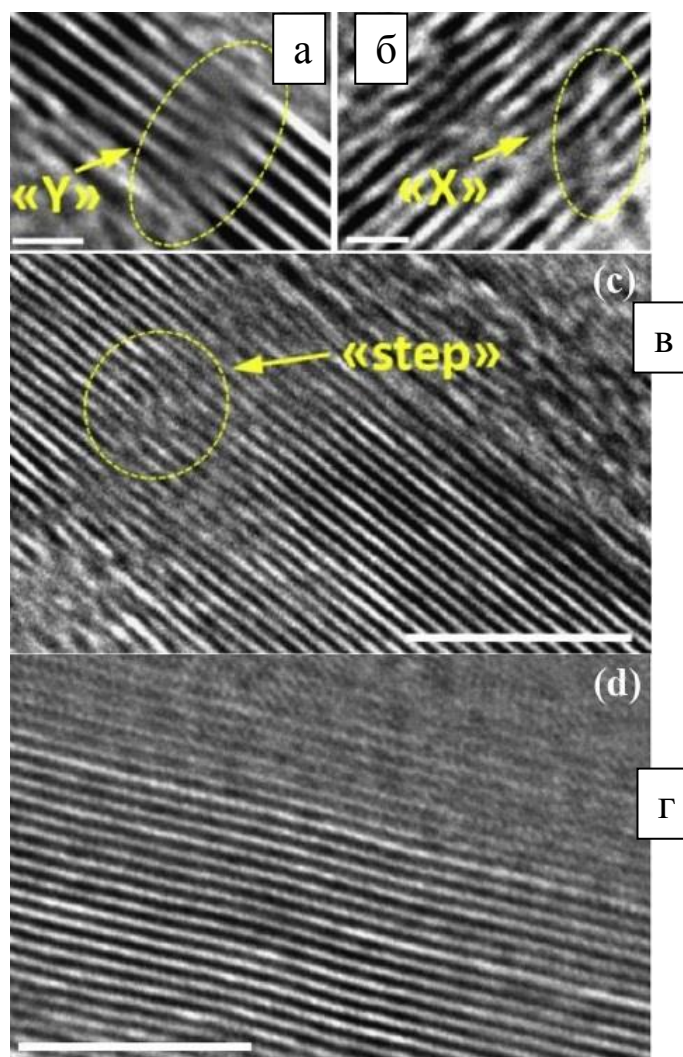


Рисунок 9. Фрагменты ПЭМ-изображений сечений многослойного графена после обработки ультразвуком (а,б,в), а также после термической обработки (г). Масштабные полосы: 1 нм (а) и (б), 5 нм (в) и (г).

Индексация рефлексов и анализ расстояния между различными парами рефлексов на электронограммах позволяет определить расстояние между различными семействами плоскостей. По справочным данным межплоскостное расстояние для $(1\bar{1}00)$ составляет 0,218 нм, для $(11\bar{2}0)$ – 0,123 нм, для $(\bar{2}020)$ – 0,106 нм.

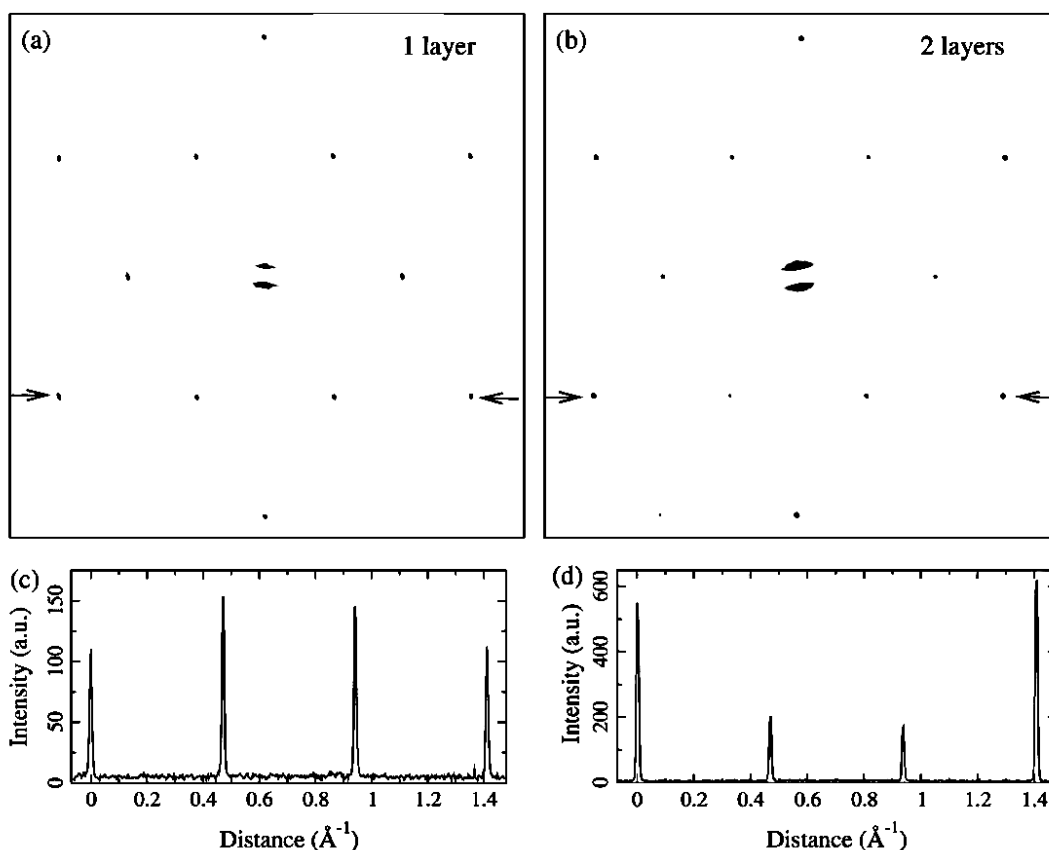


Рисунок 10. Электронная дифракционная картина однослойной графеновой мембраны (а) и двухслойной мембраны (б) при нормальном падении. Интенсивность дифракционных пиков на участке вдоль линии между стрелками (с), (д)¹.

Для исследования нанотрубок также применяется электронная дифракция, но электронограммы от нанотрубок сложнее интерпретировать, чем от графена. Электронограмма от многослойной трубки будет зависеть от хиральности и типа трубки: коаксиальная или типа свитка. Если направить электронный пучок на многослойную трубку, в которой все слои имеют одинаковую структуру, получим дифракционную картину, похожую на дифракционную картину от слоя графена. Можно наклонить пучок в направлении, перпендикулярном оси трубки, как изображено на рис. 11а, а узор останется прежним. Поэтому в обратном пространстве точки становятся окружностями, расположенными в плоскостях, нормальных к оси трубки (рис 11б). Так как упаковка в такой трубке будет скорее турбостратной², чем типа АВВ..., точки будут штрихами в направлении, перпендикулярном оси трубки. Экспериментальные электронограммы многослойных трубок обычно содержат рефлекссы как от трубок высокой симметрии, так и от хиральных трубок.

На рис. 11в показана типичная дифракционная картина, полученная от многослойной трубки с внутренним диаметром 1,3 нм. Падающий электронный пучок нормален к оси трубки. Точки **{0001}**, возникающие от параллельных

¹ On the Roughness of Single- and bi-layer Graphene Membranes / Meyer J.C., Girit C., Zettl A., Geim A.K., et al. // Solid State Communications – 2007. – Vol. 143, № 1-2. – p. 101-109.

² Турбостратный графит представляет собой поликристаллический графит, в котором соседние слои ориентированы друг относительно друга случайным образом (при сохранении параллельности), что приводит к увеличению межслоевого расстояния до 0.342-0.350 нм.

графеновых слоев, перпендикулярных лучу, лежат горизонтально с каждой стороны от центральной точки. Упорядоченные точки соответствуют отражениям от зигзажных и кресельных трубок и принадлежат к $\{10\bar{1}0\}$ или $\{1\bar{1}20\}$ типу. Другие, более слабые отражения возникают от хиральных труб.

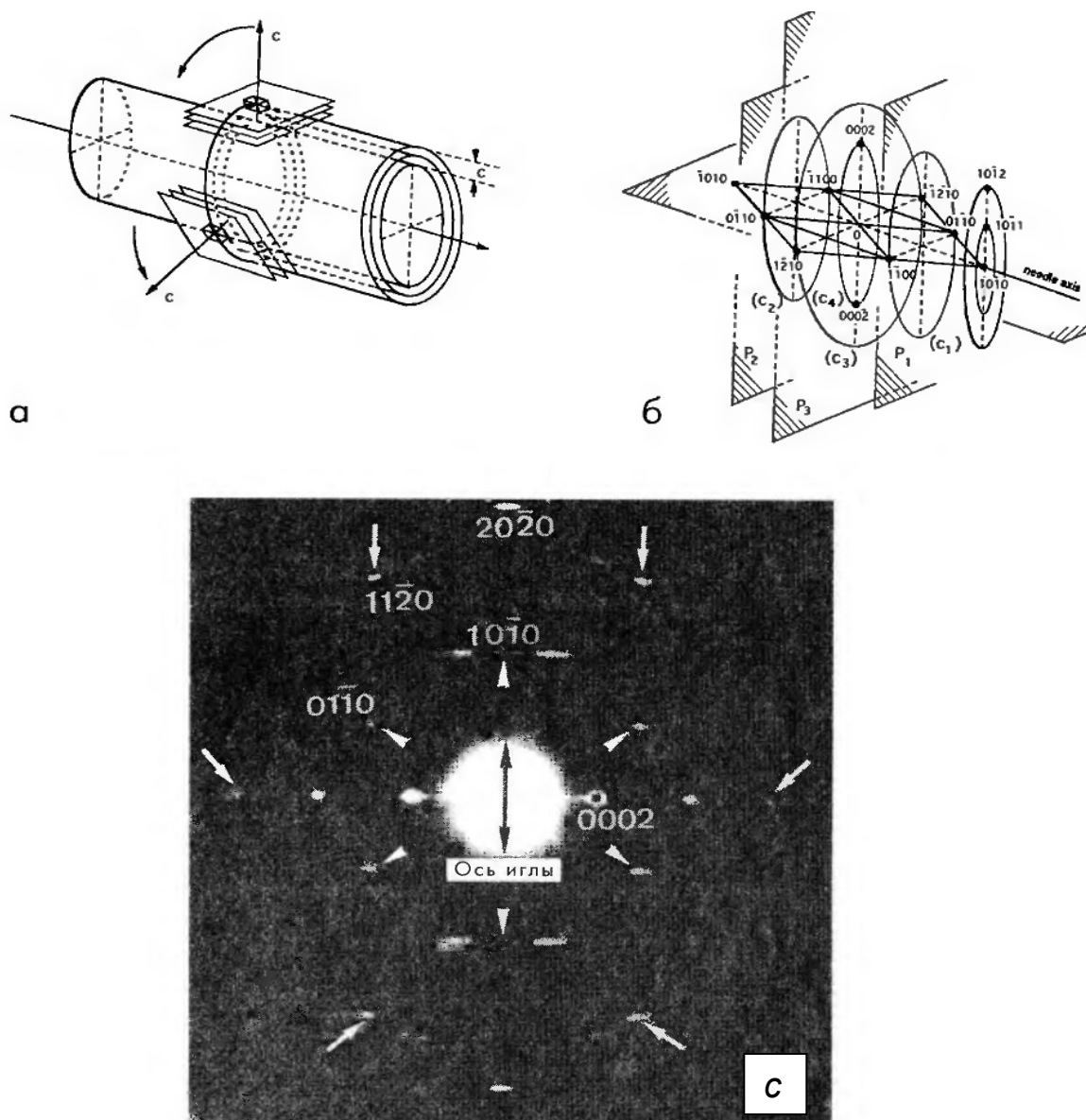


Рисунок 11. Схема, поясняющая образование дифракционной картины от многослойной нанотрубки. Схематический рисунок многослойной нанотрубки, иллюстрирующий графитовые с-плоскости, которые локально тангенциальны расположенным подряд цилиндрам (а). Построение обратного пространства для нехиральной трубки. Размещения точек обратной решетки графита – круги (C_i), расположенные а плоскостях (P_i), перпендикулярных оси трубки (б). Картина электронной дифракции многослойной нанотрубки (с) [3].

Задание

1. Подготовить содержащий углеродные нанотрубки или графеновые ленты (по выбору преподавателя) материал для исследования методом просвечивающей электронной микроскопии.

При исследовании углеродных нанотрубок:

2. Получить сфокусированное изображение нанотрубок при различных увеличениях. Оценить длину и диаметр нанотрубок, найти и описать возможные дефекты строения.
3. Получить дифракционные картины от нескольких нанотрубок. По электронограммам определить межплоскостные расстояния. Сделать вывод о структуре нанотрубок.

При исследовании графеновых лент:

4. Получить сфокусированное изображение графеновых нанолент при различных увеличениях, определить межплоскостное расстояние. Найти и описать возможные дефекты.
5. Получить дифракционную картину, сделать вывод о структуре графеновых лент. Провести индексацию рефлексов, определить расстояние между различными семействами плоскостей. Сравнить с результатом, полученным при анализе ПЭМ-изображения. Изобразить на графитовой плоскости (с указанием межплоскостных расстояний) набор плоскостей, от которых были получены рефлексы на электронограмме.

Контрольные вопросы

1. Электронная структура углеродных материалов. Гибридизация атомных орбиталей, σ - и π -связи. Аллотропные модификации углерода.
2. Почему графит, как и графен, может быть аппроксимирован как 2D материал?
3. Структура однослойных нанотрубок. Физический смысл индексов хиральности. Структура многослойных нанотрубок.
4. Свойства углеродных нанотрубок. Основные параметры, определяющие электрические свойства нанотрубок. Общее правило для определения типа проводимости однослойной нанотрубки.
5. Локтевые соединения нанотрубок. Электронные свойства таких соединений.
6. Области применения углеродных нанотрубок.
7. Свойства графена.
8. Чем объясняется возможность получения однослойного графена в поверхностно-активной жидкости?
9. Чем объясняется анизотропия свойств графита, например, зависимость электропроводности от направления?

Литература

1. Беленков, Е.А. Классификация структурных разновидностей углерода/ Е.А. Беленков, В.А. Грешняков //Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, вып. 8 – С. 1640-1650.
2. Елецкий, А.В. Фуллерены и структуры углерода/ А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов//Успехи физических наук. – 1995. – Т. 165, № 9 – С. 977-1009.
3. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки //Успехи физических наук. – 1997. – Т. 167, № 9 – С. 945-972.
4. Харрис, П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. - М.: Техносфера, 2003 – 336 с.
5. Раков, Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок. /Э.Г. Раков// Успехи химии. – 2000. – Т. 69, вып. 1 – С. 41-59.
6. Губин, С.П. Графен и материалы на его основе/ С.П. Губин, С.В. Ткачев//Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. – 2010. – Т. 2, № 1-2 – С. 99-136.
7. Графен: методы получения и теплофизические свойства / А.В. Елецкий, И.М. Искандарова, А.А. Книжник, Д.Н. Красиков//Успехи физических наук. – 2011. – Т. 181, № 3 – С. 233-268.

**АЛЛОТРОПНЫЕ СОСТОЯНИЯ УГЛЕРОДА: НАНОТРУБКИ И
ГРАФЕН**
Практикум

Составители
Дмитрий Алексеевич **Павлов**
Светлана Михайловна **Планкина**

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И.
Лобачевского»
603000, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

Подписано в печать Формат 60x84 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Таймс.
Усл. печ. л. 1,6. Уч.-изд.л. .
Заказ № . Тираж 50 экз.

Отпечатано в типографии Нижегородского госуниверситета
им. Н. И. Лобачевского
603000, г. Нижний Новгород, ул. Большая Покровская, 37