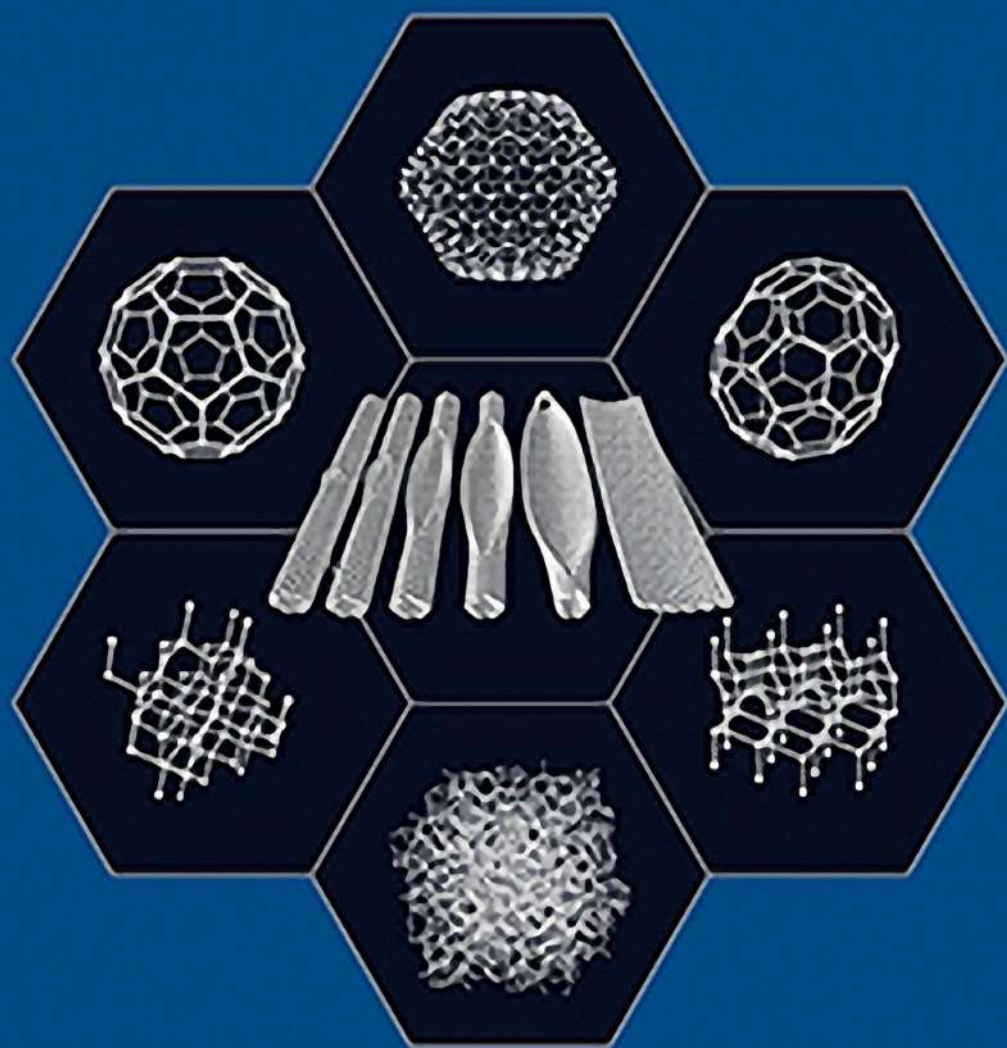


АГАЕВ Ф.Г., МАРДАХАЕВ А.В., ПАШАЕВ Н.М., ХИДИРОВ А.Ш.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ В НЕОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ: УГЛЕРОД И ЕГО АЛЛОТРОПНЫЕ ФОРМЫ

Учебное пособие



БАКУ - 2016

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
АЗЕРБАЙДЖАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
НЕФТИ И ПРОМЫШЛЕННОСТИ

АГАЕВ Ф.Г., МАРДАХАЕВ А.В., ПАШАЕВ Н.М., ХИДИРОВ А.Ш.

**ПРИМЕНЕНИЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ В НЕОРГАНИЧЕСКОМ
СИНТЕЗЕ: УГЛЕРОД И ЕГО АЛЛОТРОПНЫЕ ФОРМЫ**

Учебное пособие

Печатается в соответствии с приказом по
Министерству Образования Азербайджанской Республики
№ 1108 от 8 декабря 2015 года на основании приказа
по Азербайджанскому Государственному
Университету Нефти и Промышленности
№ 01-І/67 от 28 ноября 2016 года

УДК 539.51
ББК
А21

Редактор:

Набиев Р.И., доцент, зав. кафедры «Приборостроительная инженерия»
Азербайджанского Государственного Университета Нефти и Промышленности.

Рецензенты:

Мехтиев Н.М., д.ф.-м.н., проф. кафедры «Физика» Азербайджанского
Государственного Университета Нефти и Промышленности;

Ахмедов И.С., к.ф.-м.н., доцент, ведущий научный сотрудник кафедры
«Химическая физика наноматериалов» Бакинского Государственного
Университета

Агаев Ф.Г., Мардахаев А.В., Пашаев Н.М., Хидиров А.Ш. Применение
нанотехнологий в неорганическом синтезе: углерод и его аллотропные
формы. Учебное пособие. Баку: типография АГУНиП, 2016. - 498 с.

В учебном пособии приведены сведения об углероде и его аллотропных
формах, изложены материалы о структуре и свойствах, о получении и о
методах исследований, о применении современных наноматериалов.
Учебное пособие включает в себя большой справочный материал по уг-
лероду и его аллотропным формам.

Для студентов, магистров, докторантов, научных сотрудников, инжене-
ров.

Агаев Фахраддин Гюльали оглы, д.т.н., профессор

Мардахаев Анатолий Владимирович, к.ф.-м.н., доцент

Пашаев Намик Мухтар оглы, доктор философии по техническим наукам

Хидиров Акиф Шакир оглы, к.ф.-м.н., доцент

Отпечатано в типографии АГУНиП. - 2016г. Тираж - 200 экз.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7
1.О некоторых фактах из истории нанотехнологии	10
2. Углерод и его аллотропные формы.	26
3. Углерод	26
3.1. Свойства углерода.	31
4. Графит	33
4.1. Искусственные графиты	40
4.2. Свойства графита	45
4.3. Применение графита	50
5. Алмаз	50
5.1. Структура алмаза	51
5.2. Термические свойства алмаза	54
5.3. Физико-механические свойства	55
5.4. Электропроводность алмаза	58
5.5. Диэлектрическая проницаемость	59
5.6. Оптические свойства	59
5.7. Магнитные свойства	61
5.8. Химические свойства	61
5.9. Происхождение алмаза	65
5.10. Вес алмаза	66
5.11. О месторождениях алмаза	67
5.12. О некоторых природных алмазах ювелирного качества	69
5.13. Искусственные алмазы	75
5.14. Применение технических алмазов.	86
6. Лонсдейлит	87
7. Карбин	97
7.1. Свойства карбина	101
7.2. Чаоит	106
7.3. Применение карбина	110
8. Фуллерит, фуллерен	111
8.1. История открытия молекулы фуллерена	114
8.2. Кластер C_{60}	125
8.3. Гиперфуллерены	135

8.4. Гетерофуллерены	136
8.5. Фуллериты	140
8.6. Синтез фуллеренов	142
8.7. Эндоэдральные и экзоэдральные фуллерены	149
8.8. Синтез эндоэдральных фуллеренов	154
8.8.1. Лазерное распыление	154
8.8.2. Электродуговой метод	157
8.9. Синтез экзоэдральных фуллеренов	161
8.10. Свойства фуллеренов	162
8.10.1. Химические свойства фуллеренов	162
8.10.2. Проводимость и сверхпроводимость	167
8.10.3. Сорбционные свойства	169
8.10.4. Оптические свойства	169
8.10.5. Магнетизм в фуллеридах	170
8.10.6. Механические свойства	173
8.10.7. Применение фуллеренов	177
9. Шунгит	181
9.1. Немного истории	181
9.2. Шунгитоносные породы	186
9.3. История открытия шунгита	189
9.4. Как образовался шунгит?	192
9.5. Свойства шунгита	196
9.6. Применение шунгита	198
10. Углеродные нанотрубки	201
10.1. История открытия нанотрубок	201
10.2. Что представляют из себя углеродные нанотрубки?	204
10.3. Основные параметры нанотрубок	208
10.4. Дефекты нанотрубок	217
10.5. Виды нанотрубок	220
10.5.1. Однослойные углеродные нанотрубки	221
10.5.2. Двухслойные углеродные нанотрубки	224
10.5.3. Многослойные углеродные нанотрубки	224
10.6. Отличительные особенности углеродных нанотрубок	232
10.6.1. Связь между структурными и электронными характеристиками	232

10.7. Электрические измерения нанотрубок	233
10.8. Инкапсулирование нанотрубок.	239
10.8.1. Открытие кончиков нанотрубок	239
10.8.2. Капиллярные явления в нанотрубках	240
10.9. Эмиссионные свойства углеродных нанотрубок	245
10.10. Физико-химические свойства углеродных нанотрубок	249
10.11. Способы получения углеродных нанотрубок	261
10.11.1. Дуговой способ	261
10.11.1.1. Влияние каталитических добавок	271
10.11.2. Абляция графита с помощью лазерного облучения	276
10.11.3. Резистивное испарение	281
10.11.4. Испарение электронным и ионным пучком	281
10.11.5. Испарение солнечным светом	282
10.11.6. Магнетронный метод выращивания многослойных нанотрубок	284
10.11.7. Пиролиз углеводородов и разложение CO	287
10.11.7.1. Каталитический пиролиз	287
10.11.8. Установка для синтеза ОУНТ методом разложения паров ферроцена	293
10.11.9. Электролиз расплавленных солей	298
10.12. Очистка и раскрытие нанотрубок	299
10.12.1. Химические способы очистки и раскрытия нанотрубок	300
10.12.2. Физико-химические и механические способы очистки	305
10.12.3. Раскрытие и разрезание нанотрубок	309
10.13. Применение нанотрубок	310
10.13.1. Получение ткани из нанотрубок	311
10.13.2. Композиты.	317
10.13.3. Наноэлектромеханические системы на основе нанотрубок	321
10.13.4. Сверхточный детектор массы и силы на основе нанотрубки	324
10.13.5. Полевой транзистор на основе нанотрубки	325
11. Графен	333

11.1. Что такое графен? Первые шаги по реализации синтеза графена	333
11.2. Синтез графена	345
11.2.1. Метод механического отшелушивания	346
11.2.2. Химический метод получения графена	349
11.2.3. Метод химического осаждения из газовой фазы (метод CVD)	352
11.2.4. Метод синтеза графена из дисперсий в жидкой фазе	368
11.2.4.1. Синтез оксида графита	369
11.2.4.2. Синтез графена методом жидкофазного отслоения от графита	375
11.2.5. Метод получения графена путём разрезания углеродных нанотрубок	381
11.3. Дефекты в графене	385
11.4. Физико-химические свойства графена	386
11.5. Применение графена	397
11.5.1. Суперконденсаторы на основе графена	397
11.5.2. Применение графена в качестве бронезащитного средства	398
11.5.3. Применение графена в качестве сверхтонкой мембраны	402
11.6. Графан	404
11.6.1. Как же был получен графан?	406
11.6.2. Применение графана	410
11.7. Графин	414
11.8. Фторграфен	417
11.8.1. Синтез фторграфена	420
11.8.2. Электрические свойства фторграфена	432
11.8.3. Термическая стабильность фторированного графена	436
11.8.4. Механические свойства фторграфена	437
11.8.5. Применение фторграфена	440
Литература	441

ПРЕДИСЛОВИЕ

К числу современных научных исследований, направленных на создание основы для инновационных решений в промышленности, можно отнести получение и исследование новых материалов на основе наноразмерных структур. Механика структур, имеющих хотя бы по одной координате нанометровый масштаб, является в настоящее время наиболее развивающейся областью материаловедения. Интерес к данной области связан с возможностью создания совершенно новых материалов с абсолютно новыми функциональными возможностями, обладающими рекордной твёрдостью, износостойкостью, высокой прочностью и плотностью, теплопроводностью и др. характеристиками. С другой стороны, нанотехнологии являются весьма широким междисциплинарным направлением, объединяющим специалистов в области физики, химии, биологии, материаловедения, технологий в области интеллектуальных систем, высокотехнологичной компьютерной техники и т. д. Поэтому на современном этапе необходимо особое внимание уделять работам, связанным с разработкой в области наноматериалов.

До недавнего времени было известно, что углерод образует следующие аллотропные формы: графит, алмаз, и карбин. Затем были открыты лонсдейлит и чаоит. В настоящее время известна новая форма углерода - фуллерен (многоатомные молекулы углерода C_n). В противоположность алмазу, графиту, карбину, чаоиту и лонсдейлиту, фуллерен является новой формой углерода, по существу. Так, молекула C_{60} содержащая фрагменты, в том числе и пятикратной симметрии (пентагоны), запрещённые природой для неорганических соединений, имеет сфероидальную структуру. Наряду со сфероидальными углеродными структурами могут образовываться также протяжные цилиндрические

(нанотрубки) и плоские структуры (графен), которые отличаются широким разнообразием физико-химических свойств.

Здесь необходимо отметить, что интерес к аллотропным формам углерода не случаен, так как их применение даёт возможность достичь значительных успехов во многих областях науки и техники.

Исходя из отмеченного становится очевидным, что прогресс в развитии нанонаук и нанотехнологий напрямую зависит от проблемы подготовки специалистов, которые должны будут продолжить развитие этого направления. С учётом того, что уровень развития нанотехнологий во многих развитых странах мира в настоящее время уже достиг весьма впечатляющих результатов, а в перспективе, как ожидается, станет определяющим при оценке научно-технических достижений практически любого государства и его положения в мировой экономике, многие страны мира, несмотря ни на какие проблемы, уделяют особое внимание подготовке специалистов этого нового направления. Кроме подготовки молодых специалистов в области нанотехнологий, не менее важным становится переподготовка уже работающих во многих отраслях экономики специалистов и научных работников. При этом особое внимание уделяется подготовке научных кадров высшей квалификации.

Цель, преследуемая авторами настоящей монографии, - изложить в сжатой форме представление об углероде и его аллотропных формах, представить обзор работ, в которых описаны результаты исследований, содержащих углеродные наноструктуры, ознакомить будущих инженеров, магистров, докторантов и любого заинтересованного в данной тематике с результатами этих исследований.

В предлагаемом учебном пособии изложены основные сведения о структуре, получении, свойствах и применении современных наноматериалов. Учебное пособие включает в себя боль-

шой справочный материал по углероду и его аллотропным формам. При этом авторами преследовалась цель рассказать не только о реальных, уже реализованных достижениях нанотехнологии, но и вызвать у читателей интерес к продолжению исследований, выявлению возможностей получения материалов, обладающих новыми высокоэффективными свойствами.

Библиография книги содержит большой ряд интересных ссылок по данной теме, включая некоторые ресурсы Интернета. Такой большой состав ссылок, по мнению авторов книги, принят для того, чтобы заинтересованный читатель при необходимости, мог самостоятельно воспользоваться конкретным источником, для получения дополнительной информации по интересующему вопросу. В каждом источнике указан полный состав авторов, полное название статьи и наименование журнала, в котором работа опубликована.

Учебное пособие предназначено для студентов старших курсов, магистров и докторантов. Оно может быть полезно также для научных сотрудников, преподавателей и инженерно-технических работников, специализирующихся в области материалов и родственных технологий.

Авторы оставляют за собой право в дальнейшем осуществлять дополнение и переработку опубликованного материала.

1. О НЕКОТОРЫХ ФАКТАХ ИЗ ИСТОРИИ НАНОТЕХНОЛОГИИ

В научных публикациях, издающихся в последние десятилетия в мире, зачастую используется термин «нанотехнология». Возникает вопрос: а что означает в этом слове приставка «нано»?

Нано - это приставка для образования наименования дольных единиц (греч. *нанос*, в переводе на русский, означает **карлик, гном**). Обозначения: русское - *н*, международное - *п*. Пример обозначения: $1\text{ нм} = 10^{-9}\text{ м} = 10\text{ ангстрем}$. На таком расстоянии можно вплотную расположить примерно 10 атомов [1]. И, наконец, для того, чтобы представить себе, что такое нанометр, сопоставим Земной шар и копеечную монету. Приблизительно именно так соотносятся между собой метр и нанометр. Что касается «нано», то IUPAC, - International Union of Pure and Applied Chemistry, Международный союз фундаментальной и прикладной химии постановил, что если хотя бы по одному измерению размер объекта меньше 100 нм (0,1 мкм), то мы говорим о наносистеме - это и есть уровень наномасштабов. Следует отметить, что если шкала обычной линейки разделена миллиметрами, то сотнями нанометров измеряются размеры вирусов, десятками нанометров крупные белковые молекулы, а также транзисторы, установленные в компьютерных процессорах. Диаметр атома водорода, по размеру наименьший из существующих в природе, приблизительно равен 1/10 нм. Диаметр человеческого волоса приблизительно равен $75 \cdot 10^3$ нм [2], простая молекула, по своей сложности соответствующая нанотехнологии, может состоять из ста атомов и иметь диаметр до 10 нм.

В последние десятилетия именно диапазон нанометров вызывает повышенный интерес учёных-исследователей, так как на этом уровне наблюдаются в своём большинстве весьма важные

процессы, происходящие в наноразмерных структурах, которые придают материалам и механизмам особые, а зачастую и просто необыкновенные свойства. **Способы создания таких наноразмерных структур и называются нанотехнологиями.** И здесь, судя по всему, необходимо отметить, что природа создала нанотехнологии намного раньше, чем появился человек, который лишь в последние десятилетия пытается повторить некоторые из них.

Дедушкой нанотехнологий называют древнегреческого философа Демокрита Абдерского (около 460 до н. э. - около 370 до н. э.), одного из основателей атомистики и материалистической философии. Он впервые использовал слово «атом», для описания самой малой частицы вещества. По Демокриту, атом, - это обязательно неделимая маленькая частица, которая в силу своей неделимости, вечна. Единственное свойство атома, - всегда быть: ведь атому не на что распадаться!

В 1905 году Альберт Энштейн (**Albert Einstein**, 14.03.1879 г. - 18.04.1955 г., немецко-швейцарско-американский физик, Нобелевская премия по физике за 1921 г.) опубликовал работу, в которой теоретически доказал, что размер молекулы сахара составляет примерно 1 нм [3].

Идею создания специального прибора, способного «увидеть» содержимое внутри материи до границ наномира впервые предсказал Никола Тесла (**Никола Тесла**, англ. **Nikola Tesla**, 10.07.1856 г., с. Смиляны (Хорватия) - 07.01.1943 г., Нью-Йорк, США, серб по происхождению, изобретатель в области электро- и радиотехники, инженер, физик). В своих лекциях 1892 года, озаглавленных «Эксперименты с переменными токами высокого потенциала и высокой частоты» [4], он рассказывал о выполненных опытах и полученных им результатах. Так, нанеся на стеклянную колбу фосфоресцирующий состав, он наблюдал на нем увеличенное изображение находившегося в центре колбы раска-

ленного шарика. Единственным ограничением на увеличение, которое можно было бы достичь, оставался размер стеклянной сферы: чем больше будет её радиус, тем больше будет увеличение. Эту лампу Н. Тесла называл странным названием: «углеродно-кнопочная». Не имея возможности объяснить это явление, Тесла все же заметил его и вскользь упомянул о нем. По истечении более пятидесяти лет, на основе описанного им явления и был построен прибор для изучения электронной эмиссии, что, в свою очередь, стало исходным моментом для создания электронного микроскопа.

К числу первых теоретических исследований повлекших за собой разработки инструментов для будущих нанотехнологий, следует отнести труды физика российского происхождения, Гамова Георгия Антоновича. В 1930 году Гамов Г.А. опубликовал работу [5], в которой сообщал об исследованиях, о строении атомного ядра и явлении радиоактивности, разработал основы туннельного переноса заряда. Именно это явление в дальнейшем было использовано в сканирующем туннельном микроскопе (СТМ) [Г.А. Гамов, 04.03.1904 г., г. Одесса, - 19.08.1968 г., Болдер, штат Колорадо. Г.А. Гамов впервые решил уравнение Эрвина Шрёдингера и являлся автором открытого им явления, получившего название «туннельный эффект». Именно явление «туннельного эффекта» позволило объяснить многие экспериментально наблюдавшиеся процессы. В 1956 году Г.А. Гамов получил Премию Калинга (англ. **Kalinga Prize**, ежегодная премия, образованная в 1951 году, учреждённая всемирной организацией ЮНЕСКО, за исключительные навыки в представлении научных идей для широкого круга людей), за достижения в области популяризации науки].

На базе этих и целого ряда других исследований, нидерландский профессор Фриц Цернике разработал теорию оптических приборов, в частности телескопа и микроскопа [нидерл. **Frits**

Zernike, 16.07.1888 г. - 10.03.1966 г., член Королевской нидерландской АН (1946), Лауреат Нобелевской премии по физике за 1953 год]. В 1935 году он открыл метод фазового контраста и создал первый фазово-контрастный микроскоп. Это был вариант оптического микроскопа, который улучшал качество изображения мельчайших деталей. С помощью этого прибора Ф. Цернике исследовал живые клетки (ранее для этой цели применялись красители, которые убивали живые ткани).

В 1939 году немецкие физики Эрнст Август Руска (нем. **Ernst August Friedrich Ruska**, 25.12.1906 г. - 27.05.1988 г., создатель электронного микроскопа, лауреат Нобелевской премии по физике за 1986 год) и инженер-электрик Макс Кноль (нем. **Max Knoll**) создали опытный экземпляр электронного микроскопа, первый экземпляр которого был изготовлен фирмой Siemens. Разрешающая способность этого микроскопа составляла 10 нм.

В 1956 году, сотрудник картографической службы военного ведомства США Джон Алозиус О'Кифи [**John Aloysius O'Keefe** (1916-2000)] предложил конструкцию сканирующего микроскопа, в котором свет должен был выходить из крошечного отверстия в непрозрачном экране и освещать поверхность исследуемого объекта, расположенного на очень близком от экрана расстоянии. Свет, прошедший через поверхность образца и отражённый от неё, регистрировался в процессе сканирования. Джон О'Кифи назвал этот метод методом растровой микроскопии ближнего поля и указал, что разрешение такого микроскопа ограничивается не длиной волны света, а только размером отверстия. Теоретически, подобное устройство могло бы давать изображение частичек поверхности с размером меньше половины длины волны.

В этом же 1956 году, советскими учёными Д.Н. Гаркуновым и И.В. Крагельским было открыто явление избирательного переноса при трении («эффект безизносности»). Открытие авторов

было внесено в Государственный реестр открытий СССР № 41 с приоритетом от 12.11.1956 г. в следующей формулировке: «Обнаружено, что при трении медных сплавов о сталь в условиях граничной смазки, исключаяющей окисление меди, происходит явление избирательного переноса меди из твёрдого раствора медного сплава на сталь и обратного её переноса со стали на медный сплав, сопровождающееся уменьшением коэффициента трения до жидкостного и приводящее к значительному снижению износа пары трения». Позднее было установлено, что особенностью процесса является образование так называемой «сервовитной плёнки» толщиной около 100 нм, способной значительно снизить потери на трение и тем самым, снизить интенсивность изнашивания трущихся пар в машинах и механизмах. Объяснялось это тем, что при работе пар трения (например, подшипники качения, подшипники скольжения, - вкладыши-коленвал, поршень-цилиндр и т.п.), на трущихся поверхностях образуется тонкая защитная плёнка (от нескольких атомов металла, до двух мкм), трудно поддающаяся окислению и износу, называемая «сервовитной» (**servo** - охрана, **vita** - жизнь). Эта плёнка образуется благодаря контакту металлов поверхностей трущихся деталей между собой и веществом, добавленным в масло. Это добавленное в масло вещество стимулирует взаимодействие ионов металлов. Известно, что первоначально, поверхности металлов никогда идеально не прилегают друг к другу. Контакт происходит точечно на очень малых участках. В процессе работы пары, отдельные атомы металла обламываются и вместе с маслом и добавленным в масло веществом, переносятся на новое место во впадины в металле, т. е. происходит перенос атомов из металла в масло и из масла, в металл, увеличивая при этом площади контактов. Образование сервовитной плёнки сопровождается значительным увеличением площади контактов, при этом материал деталей, подвергается только упругим деформациям. Разрушить эту плёнку практиче-

ски нельзя, а сдвиговые деформации гасятся в самой плёнке.

В 1959 году американский физик Ричард Филипс Фейнман (англ. **Richard Phillips Feynman**, 11.05.1918, Нью-Йорк - 15.02.1988, Лос-Анджелес, Калифорния; один из основателей квантовой электродинамики и квантовой информации, лауреат Нобелевской премии по физике за 1965 год) впервые опубликовал работу, в которой оценивались перспективы миниатюризации. Основные положения нанотехнологий были изложены в его лекции [6], носящей название «Внизу полным-полно места: приглашение в новый мир физики» (There's Plenty of Room at the Bottom // An Invitation to Enter a New Field of Physics), произнесённой им 29 декабря 1959 года в Калифорнийском Технологическом Институте. Р. Фейнман научно доказал, что с точки зрения фундаментальных законов физики и химии, для того, чтобы создавать новые вещества непосредственно из атомов, никаких препятствий не существует. Он говорил: «Ни один физический или химический закон не мешает нам менять взаимное положение атомов...», и что, научившись манипулировать отдельными атомами (т.е. научившись распознавать атом, уметь, взяв его, переместить на другое, необходимое исследователю место), человечество сможет синтезировать всё, что угодно, т.е. используя атомы как обыкновенный строительный материал, оно сможет создавать материалы и устройства, обладающие совершенно новыми, уникальными свойствами. Р. Фейнман, для привлечения интереса исследователей к этой сфере научной деятельности, пообещал выплатить по 1000 долларов каждому, кто окажется способным «уменьшить» каждую книжную страницу в 25000 раз, и тому, кто сумеет уместить электрический моторчик в кубик, со стороной в 1/64 дюйма. Считаем необходимым отметить, что уже в 1964 году, данная задача была решена.

1959 год принято считать годом рождения нанотехнологии.

Описанное выше развитие событий объясняет актуальность задачи, созревшей в тот период времени, заключавшейся в разработке и создании специального оборудования, в том числе и метрологического, позволяющего изучать атомное строение различных материалов на наноуровне.

В 1964 году, через шесть лет после изобретения интегральной схемы, Гордон Эрл Мур (англ., **Gordon Earl Moore**, родился 01.01.1929 г., Сан-Франциско, Калифорния, почётный председатель совета директоров и основатель корпорации Intel) выдвинул предположение о том, что число транзисторов на кристалле будет удваиваться каждые два года. Это наблюдение, опубликованное 19 апреля 1965 года, получило название «закон Мура» [7]. В 1975 году он изменил временную составляющую закона и заявил об удвоении количества транзисторов каждые два года. Изначально выведенный как эмпирическое правило, закон Мура, со временем стал основным принципом полупроводниковой отрасли, определяющим создание всё более мощных полупроводниковых микросхем, с всё более низкой себестоимостью.

В 1966 году американский физик Рассел Янг (англ. **Russell Young**), работавший в Национальном бюро стандартов, предложил конструкцию пьезодвигателя, применённого позже в сканирующих туннельных микроскопах для позиционирования наноинструментов, с точностью до 0,01 ангстрем. Он же, в 1971 году выдвинул идею создания прибора **Topografiner**, который стал прообразом зондового микроскопа.

В это же время, Дэвид Джонс (англ. **David Jones**) теоретически конструировал замкнутые сфероидальные клетки из определённым образом свёрнутых нанографитовых слоёв. Было показано, что в качестве дефекта, внедрённого в гексагональную решётку обычного графита, и приводящего к образованию сложной искривленной поверхности, может быть пятиугольник.

В 1968 году исполнительный вице-президент компании

«Bell» Альфред Чо (англ. **Alfred Cho**, 10.07.1937 г., американец китайского происхождения, профессор) и сотрудник отделения исследования полупроводников Джон Артур (англ. **John Arthur**), обосновали теоретическую возможность использования нанотехнологии в решении задач по обработке поверхностей и достижению атомной точности при создании электронных приборов.

В 1972 году Рассел Янг произвёл перемещение и позиционирование объектов в трёх направлениях с точностью до 0,01 Å, применив конструкцию своих же, предложенных в 1966 году перемещающих устройств на основе пьезоэлектриков. Как видно, с момента разработки конструкции пьезодвигателя и до её практического применения, прошло более пяти лет. Такие длительные сроки между разработкой конструкции и практическим её применением объясняются тем, что наблюдение за атомарными структурами приводят к изменению их состояния, что в свою очередь требовало создания таких новых подходов, которые не приводили бы к разрушению исследуемое вещество.

В 1974 году термин «**нанотехнология**» был впервые использован японским учёным Норио Танигучи на конференции Японского общества точного машиностроения, который обратил внимание на то, что в будущем, материалы станут обрабатывать с ультравысокой точностью (достижение наноразмерного интервала), для чего потребуется применение как новых технологических приёмов, так и соответствующего метрологического обеспечения [англ. **Norio Taniguchi**, 27.05.1912 г. - 15.11.1999 г., профессор Токийского Научного Университета (Tokyo Science University)]. Свои исследования Танигучи начинал в области высокоточной абразивной обработки твердых и хрупких материалов. В Токийском Университете он занимался изучением ультрапрецизионной обработки материалов с помощью различных технологий, в том числе электрического разряда, микроволн, ионных и электронных пучков, лазеров]. «Нанотехнологии - пи-

сал Танигучи, - преимущественно состоят из процессов разделения, объединения и деформации материалов атом за атомом или молекула за молекулой» [8].

Современное понятие «нанотехнология», согласно данным, опубликованным под эгидой Совета по научной политике США, можно сформулировать как: «исследования и разработки, проводимые на атомном, молекулярном и макромолекулярном уровне в масштабе размеров от одного до ста нанометров; создание и использование искусственных структур, устройств и систем, которые в силу своих сверхмалых размеров обладают существенно новыми свойствами и функциями; манипулирование веществом на атомной шкале дистанций».

В 1981 году сотрудники Цюрихской лаборатории компании IBM (International Business Machines Corporation), Герд Бинниг (нем. **Gerd Karl Binnig**, родился 20.07.1947 г. во Франкфурте-на-Майне, - немецкий физик) и Генрих Рорер (нем. **Heinrich Rohrer**, родился 06.06.1933 в г. Букс, Швейцария, швейцарский физик), создали сканирующий туннельный микроскоп (СТМ, англ. **STM** - scanning tunneling microscope), - прибор, позволявший на поверхностях проводящих материалов манипулировать отдельными атомами [9]. В этом приборе, вместо эмиссионного тока, они использовали ток туннельного эффекта, что позволяло получить сверхвысокое разрешение прибора. Однако, при этом накладывалось ряд существенных ограничений на исследуемый образец: он должен был быть проводящим, и измерения желательно было проводить в глубоком вакууме, что в свою очередь, сильно ограничивало область применимости СТМ. В 1986 году Герд Бинниг и Генрих Рорер «За изобретение сканирующего туннельного микроскопа» получили Нобелевскую премию по физике.

В 1986 году Г. Биннигом была предложена конструкция прибора нового поколения, получившего название: сканирующий атомно-силовой зондовый микроскоп (АСМ, англ. **AFM** - atomic-

force microscope). Благодаря своим уникальным возможностям, на сегодняшний день, именно этот прибор представляет наибольший интерес для исследователей, так как он позволяет рассматривать атомы любых материалов (в том числе и не электропроводящих) и манипулировать ими [10]. Принцип работы АСМ основан на силовом взаимодействии, возникающем между зондом и образцом под действием сил межмолекулярного взаимодействия, - сил Ван-дер-Ваальса. Под действием этих сил происходит изгиб кантилевера, на конце которого находится зонд, взаимодействующий непосредственно с поверхностью образца. Взаимодействие, возникающее между зондом и образцом, носит сложный характер, но, несмотря на это, исследователи выделяют наиболее значимые составляющие, обуславливающие силовые взаимодействия, протекающие между поверхностью образца и зондом: дисперсионная составляющая сил Ван-дер-Ваальса, силы электростатического отталкивания, капиллярные силы, силы упругости консоли. Здесь особо следует отметить разрешающую способность АСМ, позволяющую визуализировать объекты размером от 1 Å [10].

В 1986 году, независимо от Норико Танигучи, термин «нанотехнологии» применил в своей книге [11] американский инженер и популяризатор Ким Эрик Дрекслер, сотрудник лаборатории искусственного интеллекта Массачусетского технологического института, в которой выдвинул концепцию универсальных молекулярных роботов, работающих по заданной программе и собирающих из подручных молекул что угодно, в том числе и себе подобных (англ. **Drexler, Kim Eric** - американский инженер, активный популяризатор нанотехнологий, род. 25.04.1955 г., Окленд, Калифорния. Автор концепции нанотехнологического механосинтеза, первый теоретик создания молекулярных нанороботов, концепции «серой слизи»). Он писал: «Что мы могли бы строить с помощью таких складывающихся атомы механизмов? Для примера, мы

могли бы производить сборочные машины по размеру намного меньшие даже живых клеток и делать материалы более прочными и лёгкими, чем любые, имеющиеся на сегодня. А значит, лучшие космические корабли. А значит, крошечные устройства, которые могут путешествовать по капиллярам, чтобы входить в них и восстанавливать живые клетки. Следовательно - способность лечить болезнь, обращать вспять разрушительное воздействие возраста или сделать наши тела более быстрыми или более сильными, чем прежде. И мы могли бы делать машины вплоть до размеров вирусов, машины, которые будут работать со скоростями, которые никто из нас не может ещё оценить. А затем, как только мы научимся это делать, мы смогли бы собирать мириады таких крошечных частей в интеллектуальные машины, возможно, основанные на использовании квинтильонов наноскопических параллельно работающих устройств, которые делают описания, сравнивают их с ранее записанными моделями, и затем используют результаты всех прошлых экспериментов. Таким образом, эти новые технологии могли бы изменить не просто материалы и средства, которые мы используем, чтобы формировать нашу физическую среду, но также и действия, которые мы были бы затем способны совершать внутри любого создаваемого нами вида мира...».

Уже тогда Ким Эрик Дрекслер довольно точно предсказал немало ожидаемых достижений нанотехнологии, которые с 1989 года сбываются, в большинстве своём значительно опережая им же выдвинутые прогнозы. По определению Дрекслера, нанотехнология - «ожидаемая технология производства, ориентированная на дешевое получение устройств и веществ, с заранее заданной атомарной структурой». В 1988 году группа исследователей из исследовательского центра IBM зарегистрировали эффект эмиссии фотонов из локальных областей нанометрового размера, стимулируемых СТМ. Это позволяет изучать в нанометровом

масштабе такие явления, как люминесценция и флуоресценция.

05 апреля 1990 года в работе [12] сообщалось о том, как два сотрудника исследовательского центра IBM в Калифорнии, Дон Айглер и Эрхард Швезер, с помощью СТМ составили название своей фирмы из 35 отдельных атомов. В течение 22 часов, на монокристаллической никелевой поверхности, при температуре 4 К, исследователями были собраны буквы, состоящие из 35-ти атомов ксенона, высотой 5 нм. Именно тогда впервые была продемонстрирована принципиальная возможность управления веществом на атомном уровне. Фактически, этот эксперимент положил начало великой эре нанотехнологий.

Согласно информации, изложенной на сайте [13], в области нанотехнологий в исследовательских центрах IBM, были выполнены следующие основные открытия:

- в 1991 году - исследователи IBM продемонстрировали атомный переключатель, - важнейший шаг на пути к созданию электронных компонентов атомарного масштаба;

- в 1993 году - исследователи IBM и NEC (**NEC**, англ. **Nippon Electric Corporation** - японская компания, производитель электронной, компьютерной техники, телекоммуникационного оборудования, одна из крупнейших мировых телекоммуникационных компаний. Штаб-квартира находится в Токио), независимо друг от друга открыли такое явление, как однослойные углеродные нанотрубки, и разработали методы их производства с использованием металлических катализаторов;

- в 1996 году - исследователи IBM усовершенствовали методики манипулирования молекулами с помощью микроскопа СТМ, что впервые позволило перемещать отдельные молекулы в нужное положение при комнатной температуре;

- в 1998 году - исследователи и партнеры IBM открыли явление так называемого молекулярного колеса, которое позволяет надеяться на создание механизмов и двигателей нанометрового масштаба;

- в 2000 году - исследователи из ИВМ, совместно со специалистами из нескольких университетов, разработали наномеханические датчики на основе крошечных кремниевых щупов. Эти датчики позволяют обнаруживать мельчайшие количества биохимических субстанций и распознавать определенные шаблоны ДНК;

- в 2001 году - созданный специалистами ИВМ метод так называемого «конструктивного разрушения», позволил преодолеть главное препятствие на пути построения компьютерных микросхем из других веществ, вместо применяемого кремния. Метод позволяет разделить полупроводниковые и металлические нанотрубки и тем самым, создаёт возможность сформировать крошечный, но вполне работоспособный транзистор;

- в 2001 году - исследователи ИВМ представили первый в мире логический элемент молекулярного уровня. Они смогли из транзисторов на основе углеродных нанотрубок построить логические интегральные схемы, что является важнейшим шагом на пути к созданию молекулярных компьютеров;

- в 2002 году - исследователи ИВМ создали реально действующие вычислительные схемы, с минимально возможными на сегодняшний день размерами, применив каскад молекул, перемещающихся по принципу домино;

- в 2003 году - сотрудники ИВМ, Колумбийского университета и Университета Нового Орлеана, продемонстрировали первую трехмерную самосборку магнитных и полупроводниковых наночастиц. Этот модульный метод сборки позволяет соединять практически любые материалы;

- в 2003 году - исследователи ИВМ продемонстрировали самый маленький в мире полупроводниковый световой излучатель на основе углеродных нанотрубок, что в перспективе позволит применять углеродные нанотрубки в оптико-электронных приборах;

- в 2004 году - исследователи IBM разработали новую методику, названную ими: «спектроскопия на основе переворота спина». Данная методика позволяет изучить свойства магнитных структур атомарного масштаба. Исследователи применили эту методику для измерения фундаментальной магнитной характеристики одиночного атома, а именно, величины энергии, необходимой для транспонирования его магнитной ориентации. В этом же году они смогли измерить напряженность магнитного поля одиночного электронного спина, применив весьма чувствительный магнитно-резонансный атомно-силовой микроскоп, тем самым продемонстрировав возможность существенного повышения чувствительности магнитно-резонансной томографии. Наряду с указанным, в 2004 году, учёные IBM реализовали возможность контролируемого изменения заряда отдельных атомов. Такая возможность добавления или удаления заряда электрона в отдельном атоме, позволит расширить масштабы исследований на атомарном уровне. Переключение между различными уровнями заряда в отдельном атоме обеспечит беспрецедентный уровень контроля над исследованиями химических реакций, оптических свойств и магнитных моментов;

- в 2005 году, применив нанoeлектронные технологии в производстве, исследователи IBM создали крошечное устройство, замедляющее скорость света. Это огромный шаг вперед на пути к использованию света взамен электричества для соединения электронных компонентов, что в перспективе может привести к значительному повышению производительности компьютеров и других электронных систем;

- в 2006 году исследователи IBM создали первую в мире полноценную электронную интегральную схему на основе молекулярной «углеродной нанотрубки». Как оказалось, по сравнению с обычными кремниевыми полупроводниками, широко применяемыми сегодня, новый материал потенциально способен суще-

ственно повысить производительность интегральной схемы. Достигнутый результат имеет огромное значение, т. к. новая электронная схема была построена в рамках стандартных процессов полупроводникового производства, при котором, в качестве основы для построения всех схемных компонентов, использована единственная молекула, а не отдельно созданные компоненты, соединяемые между собой. Полученный результат может существенно упростить производство и обеспечить единообразие, необходимое для более тщательного тестирования и оптимизации материалов, используемых в данной области. В этом же, 2006 году они разработали новую мощную методику для исследования атомного магнетизма и управления им. Данная методика не только поможет понять принципы функционирования перспективных вычислительных схем и элементов хранения данных, приближающихся по своим размерам к уровню атомов, но и заложит основу для создания новых материалов и вычислительных устройств, использующих магнитные явления атомарного масштаба;

- в исследовании, посвященном анализу основополагающих принципов молекулярной электроники, было найдено объяснение квантово-механических эффектов, возникающих при прикреплении атомов золота к молекуле. Эта работа продемонстрировала возможность контроля не только геометрических параметров атомарного масштаба в месте контакта атома металла с молекулой, но и его силы сцепления и фазы орбитальной волновой функции в точке контакта;

- в 2007 году, специалисты IBM продемонстрировали первое в мире промышленное применение технологии «самосборки», которая используется для создания вакуума, - идеального изолятора вокруг нанопроводов в микропроцессоре следующего поколения на основе полупроводниковой технологии IBM Airgap. Наряду с указанным, они разработали технологию магнитно-ре-

зонансной томографии, обеспечивающую возможность визуализации объектов наномасштаба. Эта технология, впервые в мире позволившая применить магнитно-резонансную томографию на подобном уровне, является огромным достижением на пути построения микроскопа, способного «увидеть» строение атома в трех измерениях.

Из описанного видно какое бурное развитие за последние годы получили нанотехнологии, - одна из наиболее высокотехнологичных отраслей современной науки и техники, занимающаяся исследованием атомов и молекул и созданием на их основе весьма прочных и лёгких материалов, солнечных батарей нового типа, крошечных по размерам компьютеров с исключительно высоким быстродействием и возможностями, микро- и наноинструментов, автономных устройств и роботов различных размеров и назначений и т. п.

Нанотехнологии нашли своё применение и в молекулярной биологии, в т. ч. медицинское вмешательство в работу клеток, непосредственная связь электронных устройств с нервной системой и клетками мозга и т. п. Здесь необходимо отметить, что некоторые коммерческие товары такого типа уже получили широкое распространение. К ним можно отнести наноструктурные катализаторы, косметические товары с использованием наночастиц, магнитные диски с покрытием нанометровой толщины и т. п.

Нанотехнологии - весьма сложная самостоятельная междисциплинарная область, объединяющая физиков и химиков, математиков и специалистов в области вычислительной техники, материаловедов, медиков и целый ряд других специалистов. В нанотехнологиях переплетены как глубоко фундаментальные научные основы, так и элементы практического использования человеческих знаний.

2. УГЛЕРОД И ЕГО АЛЛОТРОПНЫЕ ФОРМЫ

Одним из главных химических элементов, с которыми в области нанотехнологий работают исследователи, являются углерод и его аллотропные формы (согласно определению, данному У. Эдисоном [14], **аллотропия** - это существование, по крайней мере, двух форм одного и того же элемента в твердом кристаллическом состоянии, которые отличаются друг от друга пространственным расположением атомов). Ещё в 1789 году углерод был признан в качестве самостоятельного химического элемента одним из основоположников современной химии, великим французским учёным Антуаном Лоран Лавуазье (фр. **Antoine Laurent de Lavoisier**; 26.08.1743 г., Париж - 08.05.1794 г., Париж).

До недавнего времени было известно, что углерод образует четыре аллотропные формы: алмаз, графит, карбин (получен искусственно) и лонсдейлит, - гексагональная разновидность алмаза, впервые обнаружен в метеоритах, а затем полученный искусственно. Следует отметить, что уже на этапе перехода углерода от обыкновенного угля (балк-материала) к графиту, отмечаются значительные изменения его свойств.

3. УГЛЕРОД

Углерод (лат. **Carboneum**, от carbo - уголь), обозначается - C, читается «це». Он является химическим элементом IV группы Периодической Системы Менделеева с атомным номером 6, атомная масса, - 12,011.

Природный углерод - это смесь двух стабильных изотопов: ^{12}C (98,892%) и ^{13}C (1,108%). Из четырёх радиоактивных изото-

пов (^{10}C , ^{11}C , ^{14}C и ^{15}C), долгоживущим является только изотоп ^{14}C , с периодом полураспада 5730 лет [15]. Масса изотопа ^{12}C принята за единицу атомных и молекулярных масс. В различных природных объектах соотношение обоих изотопов может незначительно изменяться. Поэтому атомный вес углерода даётся с точностью $\pm 5 \cdot 10^{-5}$.

Небольшие количества ^{14}C (приблизительно $2 \cdot 10^{-10} \%$ по массе) постоянно образуются в верхних слоях атмосферы при действии нейтронов космического излучения на изотоп азота ^{14}N . По удельной активности изотопа ^{14}C в остатках биогенного происхождения определяют их возраст. ^{14}C часто используют в качестве изотопного индикатора. Плотность углерода равна $2,26 \text{ г/см}^3$; температура плавления (возгонки): 3700°C ; теплоёмкость, - $0,69 \text{ кДж/кг} \cdot ^\circ\text{C}$; радиус атома, - $0,077 \text{ нм}$ [16].

В природе углерод может находиться как в свободном состоянии, так и в виде многочисленных соединений. Свободный углерод встречается в виде алмаза и графита.

Уголь, также состоящий из углерода, получается искусственным путём. Однако в природе есть вещества, по своему составу близкие к углю. Таковыми являются различные виды ископаемого угля, образующие во многих местах земного шара мощные отложения. Некоторые из ископаемых углей содержат до 99 % углерода.

Соединения углерода очень распространены. Кроме ископаемого угля, в недрах Земли находятся большие скопления нефти, представляющей сложную смесь различных углеродсодержащих соединений, преимущественно углеводородов. В земной коре встречаются в огромных количествах соли угольной кислоты, особенно карбонат кальция (CaCO_3). В воздухе, всегда имеется диоксид углерода (CO_2). Наконец, растительные и животные организмы состоят из веществ, в образовании которых главное участие принимает углерод. Таким образом, этот элемент - один из

распространенных на Земле, хотя общее его содержание в земной коре составляет всего около 0,1 % (масс) [16].

Кроме тканей живых организмов и продуктов их разрушения (каменный уголь, нефть и т. д.), углерод входит в состав многих минералов, имеющих в своём большинстве общую формулу MSO_3 , где M - двухвалентный металл. Углерод в виде углекислого газа (CO), в растворённом состоянии находится также во всех природных водах [17].

К двум формам, в которых углерод находится в свободном состоянии (алмаз и графит), с большей или меньшей натяжкой (по причине наличия примесей), можно прибавить и третью, - так называемый **аморфный углерод**, простейшим представителем которого, является **древесный уголь**.

При нагревании углеродсодержащих соединений без доступа воздуха, из них выделяется черная масса, называемая «аморфным» углеродом или просто углем. Такой углерод состоит из мельчайших кристалликов с разупорядоченной структурой графита. Уголь растворяется во многих расплавленных металлах, например, в железе, никеле, платине. Плотность «аморфного» углерода колеблется от 1,8 до $2,1 \text{ г/см}^3$.

Нагревание некоторых разновидностей «аморфного» углерода выше $1500 - 1600^\circ\text{C}$ без доступа воздуха вызывает их превращение в графит.

На рис. 1 представлена диаграмма состояния углерода. Как видно из рисунка, тройной точке на диаграмме состояния углерода соответствует температура около 3700°C и давление около 110 атм . Поэтому нагревание при обычном давлении (когда воздух отсутствует), приводит углерод к возгонке, а не к плавлению. Наиболее устойчивой формой углерода при обычных условиях является графит. Теплота его сгорания (до CO_2) составляет $94 \text{ ккал/г} \cdot \text{атом}$. У «аморфного» углерода, теплота сгорания составляет $96 - 98 \text{ ккал/г} \cdot \text{атом}$ [17].

В обычных условиях углерод весьма инертен, однако, при достаточно высоких температурах, он становится химически активным по отношению к большинству металлов и многим металлоидам.

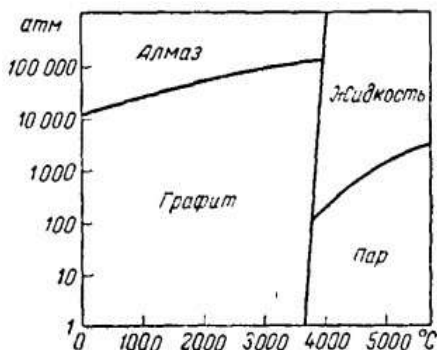


Рис. 1. Диаграмма состояния углерода [17]

При нагревании «аморфного» углерода на воздухе, он энергично взаимодействует с кислородом, причём по реакции:



образуется двуокись углерода (иначе, **углекислый газ**) [17].

Теплоемкость, теплопроводность и электропроводность «аморфного» углерода всегда выше, чем у графита.

Физические свойства «аморфного» углерода очень сильно зависят от дисперсности частиц и наличия примесей. У некоторых разновидностей «аморфного» углерода очень сильно выражена способность к адсорбции (т. е. к поглощению на поверхности) газов, паров и растворённых веществ. Теплота сгорания у «аморфного» углерода: 400 – 410 кДж/моль.

В зависимости от вещества и от способа, из которого получены угли, свойства их, существенно различаются. Угли всегда содержат примеси, которые сильно влияют на их свойства. К важнейшим техническим сортам угля следует отнести: кокс, костяной уголь и сажу.

Кокс получают при сухой перегонке каменного угля. Применяется он главным образом в металлургии при выплавке металла из руд.

Древесный уголь получается при нагревании дерева без доступа воздуха. При этом улавливаются ценные продукты сухой перегонки - метиловый спирт, уксусная кислота и др. Древесный уголь применяется в металлургической промышленности, в кузнечном деле. Благодаря пористому строению, древесный уголь обладает высокой адсорбционной способностью, при этом он способен адсорбировать не только газы, но и растворенные вещества. Это его свойство в конце XVIII века открыл русский академик Т. Е. Ловиц [16].

Костяной уголь получают путем обугливания обезжиренных костей. Он содержит от 7 до 11 % углерода, около 80 % фосфата кальция и другие соли. Костяной уголь отличается очень большой поглотительной способностью, особенно по отношению к органическим красителям, и служит для удаления из растворов различных красящих веществ [16].

В форме древесного угля углерод известен с незапамятных времён. Современное название этому элементу дано в 1787 году [17]. Углерод в степени окисления +4 входит в состав карбонатных пород и минералов (мел, известняк, мрамор, доломиты). Углекислый газ CO_2 (0,046% по массе) постоянный компонент атмосферного воздуха. Углекислый газ в растворенном виде всегда присутствует в воде рек, озер и морей. В атмосфере звезд, планет и в метеоритах обнаружены вещества, содержащие углерод. С древности уголь получали при неполном сгорании древесины. В 19 веке древесный уголь в металлургии заменили каменным углем (коксом). В настоящее время для промышленного получения чистого углерода используют крекинг природного газа метана CH_4 :



Уголь для медицинских целей готовят сжиганием кожуры кокосовых орехов. Для лабораторных нужд, чистый уголь, не содержащий несгораемых примесей, получают неполным сжиганием сахара.

Углерод - неметалл. Многообразие соединений углерода объясняется способностью его атомов связываться между собой, образуя объемные структуры, слои, цепи, циклы.

Чистый углерод встречается в двух кристаллических модификациях: кубической, кристаллизующейся в форме алмаза и гексагональной, кристаллизующейся в форме графита. В то время, как алмаз бесцветен, а графит серого цвета, углерод, полученный при термическом разложении его соединений, имеет глубокую чёрную окраску (например, сажа). Раньше углерод считали особой аморфной модификацией. Согласно новейшим исследованиям, эта модификация совпадает в основном по своей тонкой структуре с графитом.

Уникальная способность атомов углерода соединяться между собой с образованием прочных и длинных цепей и циклов привела к возникновению громадного числа разнообразных соединений углерода, изучаемых органической химией.

3.1. Свойства углерода

Конфигурация внешней электронной оболочки атома углерода $2s^2 2p^2$. Для углерода характерно образование четырёх ковалентных связей, обусловленное возбуждением внешней электронной оболочки до состояния $2sp^3$. Поэтому углерод способен в равной степени как притягивать, так и отдавать электроны. Химическая связь может осуществляться за счет sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридных орбиталей, которым соответствуют координационные числа 4, 3 и 2. Число валентных электронов углерода и число ва-

лентных орбиталей одинаково, что является одной из причин устойчивости связи между атомами углерода [17].

Углерод всегда четырехвалентен, но, поскольку в периоде он находится как раз посередине, степень его окисления в разных обстоятельствах бывает $-4; +2; +4$. В реакциях с неметаллами он электроположителен, с металлами наоборот. Даже в тех случаях, когда связь не ионная, а ковалентная, у углерода формальная валентность остается по-прежнему равной четырем [17].

Радиус иона C_4 , $+0,029\text{ нм}$ (координационное число 4), $+0,030\text{ нм}$ (координационное число 6). Энергии последовательной ионизации нейтрального атома равны: 11,260; 24,382; 47,883; 64,492 и 392,09 эВ. Электроотрицательность по Полингу, 2,5 [17].

При обычных условиях углерод химически инертен, при высоких температурах он соединяется со многими элементами, проявляя сильные восстановительные свойства.

Все формы углерода устойчивы к щелочам и кислотам и медленно окисляются только очень сильными окислителями (хромовая смесь, смесь концентрированных HNO_3 и $KClO_3$ и др.).

Жидкий углерод может быть получен при давлениях выше $10,5\text{ МН/м}^2$ (105 кгс/см^2) и температурах выше 3700°C .

При температурах выше 1000°C углерод взаимодействует со многими металлами, образуя карбиды. Соединения углерода с металлами и другими электроположительными относительно углерода элементами **называют карбидами**. Все формы углерода при нагревании восстанавливают окислы металлов с образованием свободных металлов (Zn, Cd, Cu, Pb и др.) или карбидов (CaC_2, Mo_2C, WC, TaC и др.). Углерод реагирует при температурах выше $600-800^\circ\text{C}$ с водяным паром и углекислым газом.

Все формы углерода нерастворимы в обычных неорганических и органических растворителях, но растворяются в некоторых расплавленных (например, Fe, Ni, Co) и в платиновых металлах.

Углерод независимо от того, в какой модификации он находится, не имеет ни вкуса, ни запаха, чрезвычайно трудно плавится и улетучивается, не растворяется во всех обычных растворителях. При охлаждении растворов, он заново кристаллизуется в форме графита.

При обычной температуре углерод, особенно алмаз и графит, химически инертен. Некоторые сорта чёрного углерода воспламеняются в атмосфере кислорода при относительно незначительном нагревании. С фтором чёрный углерод реагирует при обычной комнатной температуре. При высоких температурах углерод соединяется с такими элементами как водород, сера, кремний, бор, а также со многими металлами. С азотом углерод непосредственно не соединяется, однако взаимодействие происходит в присутствии водорода с образованием цианистого водорода. На протяжении длительного времени были известны три основные аллотропные модификации углерода - графит, алмаз и сажа (аморфный углерод). С середины XX века семейство углерода стало увеличиваться, появились шунгит, карбин, фуллерен, углеродные нанотрубки, графен.

4. ГРАФИТ

Графит люди применяли еще в глубокой древности. Есть свидетельства, что его использовали для нанесения татуировок. В Египте около 4500 лет назад графит применяли в качестве украшений и пигмента для раскрашивания керамики [18].

Графит не был известен в античные времена письменным цивилизациям, таким как Китай или Греция. Только в XVI веке в Англии была обнаружена большая залежь чистого графита, получившего название **plumbago** (лат. «свинцовая руда»). Через не-

которое время стало понятно, что графит может заменить перо и чернила, и англичане сделали удобную замену на карандаш, получивший широкое распространение в среде образованных европейцев. В 1779 г. шведский химик Карл Вильгельм Шееле (**Carl Scheele**, 1742 - 1786) показал, что **plumbago** - это углерод, а не свинец. Десятилетие спустя, в 1789 году, Абрахам Готтлиб Вернер (**Abraham Gottlob Werner**, 25.09.1750 - 30.06.1817 гг.), немецкий химик и минералог, основатель геогнозии, в своей статье высказал мысль, что правильнее называть это вещество **графитом** - от греч. **grapho** - «пишу». В дальнейшем, оружейники нашли еще одно применение хрупкому минералу: он оказался идеальным материалом для футеровки форм, в которых отливали пушечные ядра. Такое его использование было тщательно охраняемой военной тайной. В частности, во время наполеоновских войн британская корона наложила запрет на продажу графита и карандашей Франции [19].

Название графит произошло от слова «grapho» переводящегося с древнегреческого как «пишу» или «писать». Такое название объясняется тем, что именно из графита изготавливают стержни карандашей, которые на протяжении столетий служат людям для изложения своих мыслей на бумаге, рисования и т. п. Цвет у графита варьирует от железо-чёрного до стального серого с характерным металлическим блеском. На ощупь графит жирный, скользкий, пачкает бумагу и пальцы [20].

В графите, атомы углерода могут существовать в двумерной (плоскостной) форме sp^2 - типе гибридизации их валентных орбиталей (рис. 2). Данное валентное состояние характеризует определенную и единственную аллотропную форму.

К применяемым в промышленности техническим графитам относят природные графиты (обогащенные и очищенные) и искусственные графиты [22].

Рассмотренная структура графита обуславливает сильную

анизотропию его свойств. Так, теплопроводность графита в направлении плоскости слоев равна $4,0 \text{ Дж/см} \cdot \text{с} \cdot \text{К}$, а в перпендикулярном направлении, это значение составляет $0,79 \text{ Дж/см} \cdot \text{с} \cdot \text{К}$. Электрическое сопротивление графита в направлении слоев в 10^4 раз меньше, чем в перпендикулярном направлении [16].

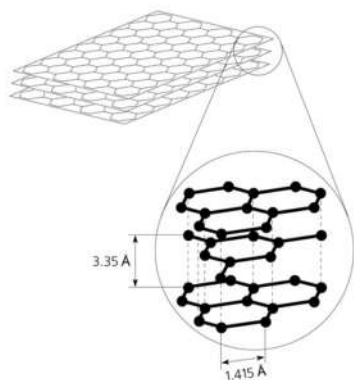


Рис. 2. Схематичное изображение графита, двумерной (плоскостной) формы углерода [21]

Отдельные слои атомов в кристалле графита, связанные между собой сравнительно слабо, легко отделяются друг от друга. Этим объясняется малая механическая прочность графита. Если провести куском графита по бумаге, то мельчайшие кристаллики графита, имеющие вид чешуек, прилипают к бумаге, оставляя на ней серую черту. На этом основано применение графита для изготовления карандашей. На воздухе графит не загорается даже при сильном накаливании, но легко сгорает в чистом кислороде, превращаясь в диоксид углерода [16].

Благодаря электрической проводимости графит применяется для изготовления электродов. Из смеси графита с глиной делают огнеупорные тигли для плавления металлов. Графит смешанный с маслом служит прекрасным смазочным средством, так как его

чешуйки, заполняя неровности материала, создают гладкую поверхность, облегчающую скольжение. Графит применяют также в качестве замедлителя нейтронов в ядерных реакторах.

Теплота плавления графита (при 47 тыс. атм.) составляет $25 \text{ ккал/г} \cdot \text{атом}$. Её относительно небольшая величина свидетельствует о разрыве в ходе плавления лишь части связей кристаллической решетки. Давление пара графита даже при 2500°C еще ничтожно мало (примерно $5 \cdot 10^{-6} \text{ атм}$); температура его возгонки, равна приблизительно 3700°C . Пары углерода состоят не только из отдельных атомов, но и из более сложных образований общей формулы C_n . При 3100°C , пар состоит в основном из молекул $C = C$ [$d(CC) = 1,31 \text{ \AA}$, $k = 9,3$, энергия диссоциации 144 ккал/моль], а при дальнейшем повышении температуры, он, по всей вероятности, обогащается молекулами $C = C = C$, $C = C = C = C$ и т. д. Теплота возгонки (точнее, атомизации) углерода при 25°C равна $170,9 \text{ ккал/г} \cdot \text{атом}$. Величина эта очень важна, так как она входит в расчет энергий всех углеродных связей [17].

Графит хорошо проводит тепло (в 3 раза лучше ртути) и обладает близкой к металлам электропроводностью (0,1 от электропроводности ртути). И электро-, и теплопроводность в графите больше параллельно слоям, чем перпендикулярно им. Максимум теплопроводности графита наблюдается при температуре около 0°C , а электропроводности, - при температуре около 600°C . Механическая прочность графита при переходе от обычных температур, к 2500°C , возрастает почти вдвое. Его сжимаемость, примерно в 20 раз больше сжимаемости алмаза. Заметное окисление графита при нагревании на воздухе наступает лишь при температуре выше 700°C [17].

Что касается электронного строения графита, имеются две основные точки зрения. Согласно одной из них, четвертый валентный электрон каждого атома углерода участвует в формиро-

вании связей внутри сетки (повышая их порядок до 1,33), а связь между слоями, осуществляется лишь межмолекулярными силами. Согласно другой точке зрения, четвертые валентные электроны атомов углерода образуют слабые металлические связи между слоями (чем и обусловлены черты сходства графита с металлами). Вероятнее всего, наиболее правильно сочетание обеих трактовок с преобладанием первой из них. Так, экспериментально было установлено, что свободные электроны в графите имеются, но эффективное их число сравнительно мало, - около $6 \cdot 10^{18}$ на 1 см^3 (т. е. один такой электрон приходится примерно на 18 тыс. атомов углерода). Работа выхода электрона для графита составляет 4,6 эВ (что близко к ее обычным значениям для металлов) [17].

Месторождения графита нередко обладают большой мощностью, оцениваемой миллионами тонн. Обычным исходным материалом для его образования служили останки растительности очень древних эпох. Лишь изредка встречаются месторождения, возникавшие за счет выделения углерода из расплавленных магм. Имеющий подобное «минеральное» происхождение графит, при сжигании почти не оставляет золы, тогда как обычно, зольность его велика (от 1,5 до 15, а иногда даже до 35 %) [17].

Существует три типа графитов с почти идеальной структурой:

- 1) природный графит;
- 2) спелевый или киш-графит (выделения графита, кристаллизующиеся в процессе выплавки чугуна);
- 3) искусственный графит (образуется при дегидрогенизации и полимеризации углеводородов из конденсированной или газовой фазы) [23].

Природные графиты различной структуры, представляющие один из видов углеродистых отложений, имеются на всех материках. Добычей и переработкой графита для разных целей зани-

маются около 17 стран со всех континентов. Среди них: Китай, Мексика, США, Южная Корея, Северная Корея, Бразилия, Россия и др. Наиболее древнее из месторождений графита - Дин Бей (Канада) - имеет возраст 2,5 млрд. лет, в то время как самое молодое, - в штате Сонора (Мексика), оно возникло в Юрский период (около 170 млн. лет назад) [23].

Графит это минерал, наиболее распространённая и устойчивая в земной коре полиморфная гексагональная модификация углерода. Графит может быть метаморфического и магматического происхождения.

Согласно классификации, принятой в русской школе, месторождения графита подразделяют [24]:

- по ведущему процессу формирования графитовых руд, - на магматические, метаморфические и контактово-метаморфические;

- по источнику углерода, - на биогенные и абиогенные. К биогенному типу относят, например, графит Ботогольского месторождения, в составе которого наблюдаются столбчатые и волокнистые разности биогенного типа. Считается, что в добиогенный период развития, углерод вместе с кремнием поступал на Землю через космическое облако протопланеты [23].

Метаморфический графит присутствует в кристаллических сланцах, мраморах, в гнейсах. Он возникает за счёт органических остатков в осадочных породах и за счёт разложения карбонатов.

В магматических горных породах содержание кристаллического графита может достигать до 50 %. Магматический графит образуется в вулканических и интрузивных горных породах, в пегматитах, в скарнах. За счёт разложения летучих соединений углерода могут возникать крупные пневматолито-гидротермальные графитовые жилы. Часто графит встречается в кварцевых жилах с вольфрамитом и в жилах свинцово-цинковых месторождений. Также графит образуется в результате пиролиза камен-

ного угля, когда происходит его сухая перегонка.

Считаем необходимым отметить, что российскими учёными были проведены анализы графитовых руд посредством ионной масс-спектрометрии. Результаты анализов позволили сделать выводы о том, что содержание золота в этих рудах доходит до $17,8 \text{ г/т}$, что соответствует уровню богатых золотых приисков. О перспективности добычи золота из графитовых руд говорит и то, что графитовые месторождения данного типа (позднедокембрийского-раннепалеозойского возраста, если уж совсем точно) широко распространены и в России, и в мире: они есть в Европе, в США, в Австралии, в Африке, практически везде! При этом большинство месторождений когда-то разрабатывались, и на сегодняшний день они находятся в хорошо обжитых местах с развитой инфраструктурой, в том числе промышленной. А это означает, что для добычи в них золота и других благородных металлов не потребуется затрачивать дополнительные капиталовложения, что в свою очередь удешевит производство золотодобычи.

Качество природного графита низкое, так как он содержит много примесей. Графит порист, свойства его почти изотропны. По этой причине его применяют только как антифрикционный материал и в электротехнике.

Графит не плавится при атмосферном давлении, а при 3700°C сублимирует, минуя стадию плавления, затрачивая на этот процесс значительную тепловую энергию (**сублимация** - переход вещества из твёрдого состояния в газообразное, без пребывания в жидком состоянии).

При производстве чугуна, в процессе охлаждения, избыточный углерод выделяется из расплава в виде чешуек, по внешнему виду они подобны тонким чешуйкам естественного графита. Это так называемый киш - углерод отжига, который в зависимости от внешней формы разделяют на пластинчатый, зернистый или сфероидальный графит [23].

Наряду с встречающимся в природе графитом, его получают также искусственным путём [25-27]. Исходным сырьём для получения искусственного графита служит нефтяной или металлургический кокс, антрацит, как наполнитель и каменноугольный пек, как связующее (**пек**, это густое, быстро застывающее вещество, остающееся после переработки смолы, дегтя, нефти, перегонки сланцев и т. п.).

4.1. Искусственные графиты

Искусственные графиты получают различными способами, в том числе:

1. **ачесоновский графит**: нагреванием смеси кокса или каменного угля с пеком;

2. **рекристаллизованный графит**: термомеханической обработкой смеси, содержащей кокс, пек, природный графит и карбидообразующие элементы;

3. **пирографит**: пиролизом газообразных углеводородов;

4. **доменный графит**: выделяется при медленном охлаждении больших масс чугуна;

5. **карбидный графит**: образуется при термическом разложении карбидов.

Для получения различных марок искусственного графита применяют специально разработанные технологические процессы.

Для конструкционных марок графита, в качестве добавок к наполнителю применяют природный графит и сажу. Взамен каменноугольного пека, как связующего или пропитывающего вещества, используют некоторые синтетические смолы, например, фурановые или фенольные.

Производство искусственного графита складывается из сле-

дующих основных технологических переходов:

1. подготовка кокса к производству: предварительное дробление, прокаливание, размол и рассеивание кокса по фракциям;
2. подготовка связующего;
3. приготовление углеродной массы: дозировка и смешивание кокса со связующим;
4. формование так называемых «зелёных» (необожжённых) заготовок в глухую матрицу или через мундштук прошивного прессы;
5. обжиг заготовок;
6. графитация заготовок;
7. механическая обработка заготовок до необходимых размеров.

При подготовке кокса к производству искусственного графита его дробят до кусков размером 30–40 мм, затем прокаливают в специальных прокалочных печах при температуре 1300°C . При прокаливании достигается термическая стабильность кокса, уменьшается содержание в нем летучих веществ, увеличиваются его плотность, электро- и теплопроводность. После прокаливания кокс размалывают до необходимых размеров. Полученные порошки кокса дозируют и смешивают с пеком в смесительных машинах при температуре $90\text{--}130^{\circ}\text{C}$. Загрузка смесительной машины происходит в следующей последовательности: вначале загружают сухие компоненты, а затем добавляют жидкий пек. После смешивания, полученную массу равномерно охлаждают до температуры прессования ($80\text{--}100^{\circ}\text{C}$). Заготовки прессуют или методом выдавливания массы через мундштук, или в пресс-форме.

При прессовании холодных порошков применяют другую технологию подготовки помола и смешивания.

Для карбонизации связующего и скрепления отдельных зёрен в монолитный материал, заготовки обжигают в многокамер-

ных газовых печах при температуре $800-1200^{\circ}\text{C}$. Продолжительность цикла обжига (нагрев и охлаждение) составляет 3-5 недель, в зависимости от размера и плотности заготовок.

Графитация - окончательная термическая обработка, превращающая углеродный материал в графит. Графитацию проводят в печах сопротивления Ачесона или в печах прямого нагрева Кастнера при температурах $2400-3000^{\circ}\text{C}$. При графитации углеродистых нефтяных заготовок идет процесс укрупнения кристаллов углерода. Из мелкокристаллического «амфорного» углерода получается крупнокристаллический графит, атомная решетка которого ничем не отличается от атомной решетки природного графита.

В зависимости от свойств конечного продукта, вносятся некоторые изменения в технологический процесс получения искусственного графита. Так, для уменьшения пористости, углеродные заготовки пропитывают (после обжига) в автоклавах один или несколько раз пеком с последующим обжигом после каждой пропитки и графитации в конце всего технологического процесса. В процессе производства графита повышенной плотности пропитку, обжиг и графитацию, повторяют до пяти раз. Для получения особо чистых материалов, графитацию проводят одновременно с газовой очисткой в атмосфере хлора.

Пиролитический графит получается из газообразного сырья. Он представляет собой продукт пиролиза углеводородов (метана), который осаждается на нагретых до $1000-2500^{\circ}\text{C}$ поверхностях формы из технического графита или керамики. Полученный пирографит можно отделить от подложки и получить деталь или наносить его в виде покрытия на различные материалы, с целью защиты их от действия высоких температур. Пирографит характеризуется степенью анизотропии, равной 100 (и более). Пиролитический графит часто используется в процессе лабораторных исследований.

К разновидностям искусственно полученного графита относят также **доменный графит**, который получают в процессе выделения при медленном охлаждении больших масс чугуна, и **карбидный графит**, получаемый при термическом разложении карбидов.

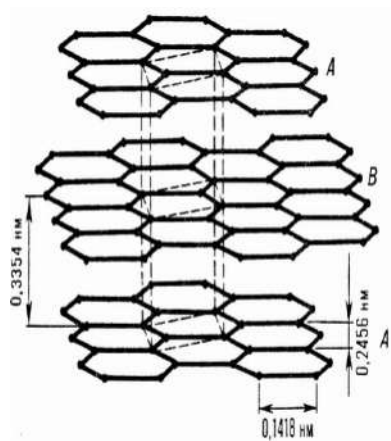


Рис. 3. Кристаллическая решетка графита (природного цейлонского). А, В - углеродные слои; пунктирными линиями изображена элементарная кристаллическая ячейка (α -графит) [28]

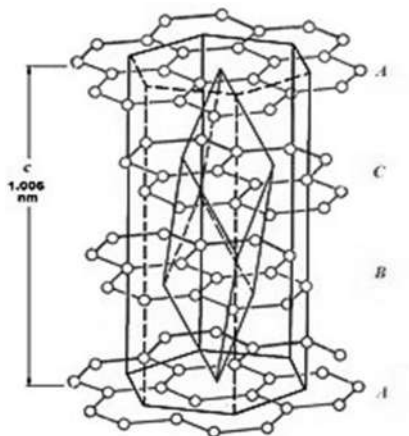


Рис. 4. Кристаллическая решётка β -графита

Графит представляет собой одну из форм, которые в природе может принимать углерод, в зависимости от того, каким способом связаны друг с другом атомы этого элемента. Кристаллическая решётка графита может быть двух типов:

1. гексагональная (α -графит), рис. 3;
2. ромбоэдрическая (β -графит, метастабильная форма), рис. 4.

В кристаллической решётке графита каждый атом углерода связан с тремя другими окружающими его атомами углерода. Графиту присуща ярко выраженная слоистая структура. Он образован параллельными слоями (базисными плоскостями), состоящими только из атомов углерода, которые расположены по углам правильных шестиугольников на расстоянии $0,1418\text{ нм}$. Слоистая структура графита и слабая связь между соседними плоскостями обуславливают анизотропию всех свойств кристаллов графита во взаимноперпендикулярных направлениях. Между отдельными пластинками в решётке графита имеются свободные электроны, сообщающие графиту электро- и теплопроводность, металлический блеск.

У природного (цейлонского) графита межслоевое расстояние при нормальных условиях составляет $0,3354\text{ нм}$; положение слоёв повторяется через один, а каждый слой сдвинут по отношению друг к другу в горизонтальном направлении на $0,1418\text{ нм}$ (укладка **АВАВАВА**). Энергия связи между слоями гексагонального графита составляет $16,75\text{ Дж/моль}$ (15°C), $15,1\text{ Дж/моль}$ ($-134,15^\circ\text{C}$). Энергия связи $\text{C}-\text{C}$ в слое $167,6\text{ Дж/моль}$ (1118°C) [28].

Атомы углерода каждого слоя кристаллической решётки α -графита (рис. 3) расположены напротив центров шестиугольников, находящихся в соседних (нижнем и верхнем) слоях. В элементарной ячейке расположены четыре атома углерода. Положение слоев повторяется через один. Взаимодействие между слоями

осуществляется Ван-дер-Ваальсовыми силами. В искусственно полученных графитах наблюдается только гексагональная (α -графит) кристаллическая решётка.

В ромбоэдрической решётке (рис. 4) положение плоских слоёв повторяется не через один слой, как в гексагональной модификации, а через два. Последовательность графитовых слоев можно записать: **ABCABCA**, т.е. положение каждого четвертого слоя совпадает с положением первого. В чистом виде β -графит не наблюдается, т.к. является метастабильной фазой [**метастабильное состояние**, - относительно устойчивое состояние чего-либо, из которого оно может перейти в более устойчивое состояние под действием внешних факторов или самопроизвольно (**в последнем случае вероятность перехода значительно меньше, чем для неустойчивого состояния**)]]. Несмотря на то, что β -графит метастабилен, в природном графите его содержание доходит до 30 %. При температурах 2230–3030°C ромбоэдрический графит полностью переходит в гексагональный. В искусственно полученных графитах наблюдается только гексагональная структура [27].

Оба типа кристаллической решётки графита (α -графит и β -графит) обладают одинаковыми физическими свойствами. Исключением является структура графена, несколько отличающаяся от структуры α -графита и β -графита.

4.2. Свойства графита

Высокая анизотропия свойств монокристаллов графита обусловлена строением его кристаллической решётки. В направлении базисных плоскостей, тепловое расширение графита до температуры 427°C, - отрицательное (т. е. графит сжимается), его абсолютное значение с повышением температуры, уменьшается.

Выше 427°C , тепловое расширение становится положительным. Температурный коэффициент линейного расширения равен $-1,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (до -73°C), 0 (427°C), $0,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (выше 727°C). В направлении, перпендикулярном базисным плоскостям, тепловое расширение положительно. Температурный коэффициент линейного расширения практически не зависит от температуры и превышает более чем в 20 раз среднее абсолютное значение этого коэффициента для базисных плоскостей. Температурный коэффициент линейного расширения поликристаллического графита очень быстро увеличивается в интервале температур от (-100°C) до 0°C , затем рост его замедляется; для наиболее распространённых графитов, эти коэффициенты одинаковы, и равны $0,2 \cdot 10^{-8} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур $0 - 500^{\circ}\text{C}$, и $0,4 \cdot 10^{-9} \text{ K}^{-1}$, при температурах выше 1000°C [28].

Для монокристаллов графита, отношение значений теплопроводности в направлениях, параллельном и перпендикулярном базисным плоскостям (коэффициент анизотропии k), может достигать 5 и более. Теплопроводность $[\text{Вт}/\text{м} \cdot \text{K}]$ в направлении базисных плоскостей для графита: цейлонского, - 278,4 ($k = 3,2$), камберлендского, - 359,6 ($k = 6$), канадского, - 522 ($k = 6$), пирографита, - 475-2435 $k = 100 - 800$). Наивысшей теплопроводностью (большей, чем у Cu) обладает рекристаллизованный графит с добавками карбидов Ti и Zr . Теплопроводность искусственно полученного поликристаллического графита сильно зависит от его плотности и составляет 92,22; 169,94 и 277,44 $\text{Вт}/\text{м} \cdot \text{K}$, при плотности, соответственно равной 1,41; 1,65 и 1,73 $\text{г}/\text{см}^3$. На кривой температурной зависимости теплопроводности имеется максимум, положение и величина которого, зависят от размеров и степени совершенства кристаллов [27].

Электрическая проводимость монокристаллов графита в направлении, параллельном базисной плоскости ($\rho = 0,385 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{м}$), близка к металлической, в перпендикуляр-

ной, - в сотни раз меньше, чем у металлов ($52,0 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{м}$). Величина ρ принимает минимальное значение в интервале $0-1000^\circ\text{C}$, положение минимума смещается в область низких температур тем больше, чем совершеннее кристаллическая структура.

Наивысшую электрическую проводимость имеет рекристаллизованный графит.

Монокристаллы графита диамагнитны, магнитная восприимчивость велика в направлении, перпендикулярном базисным плоскостям ($-22 \cdot 10^{-3}$), и незначительна в параллельном направлении ($-0,5 \cdot 10^{-3}$).

Знак коэффициента Холла меняется с положительного на отрицательный при температуре 2100°C .

Прочностные свойства графита изменяются с увеличением температуры [27]. Для большинства искусственных графитов, $\sigma_{\text{раст.}}$ с повышением температуры возрастает в 1,5-2,5 раза, достигая максимума при температурах $2400-2800^\circ\text{C}$; $\sigma_{\text{сж.}}$ увеличивается в 1,3-1,6 раза в интервале температур $2200-2300^\circ\text{C}$; модули упругости и сдвига возрастают в 1,3-1,6 раза в интервале температур $1600-2200^\circ\text{C}$. С повышением температуры до 3000°C и выше, прочностные свойства довольно резко снижаются, и при 3200°C , они приближаются к свойствам, соответствующим графиту, находящемуся при 20°C . В интервале температур $20-2000^\circ\text{C}$, графит хрупок. В диапазоне $2200-2600^\circ\text{C}$ наблюдается большая остаточная деформация, достигающая 0,35-1,5%, в зависимости от вида графита.

Для искусственно полученного поликристаллического графита имеем: $\sigma_{\text{раст.}} = 9,8-14,7 \text{ МПа}$; $\sigma_{\text{изг.}} = 19,6-21,6 \text{ МПа}$; $\sigma_{\text{сж.}} = 24,5-29,4 \text{ МПа}$; коэффициент Пуассона: 0,20-0,27; твердость по Бринеллю: $392-588 \text{ МПа}$, твёрдость по шкале Мооса: 1-2 [шкала Мооса (минералогическая шкала твёрдости) это набор эталонных минералов для определения относительной

твёрдости методом царапания. В качестве эталонов приняты десять минералов, расположенных в порядке возрастающей твёрдости. Шкала Мооса предложена немецким минералогом Фридрихом Моосом в 1811 году [**Карл Фридрих Христиан Моос (Мос)**, нем. **Carl Friedrich Christian Mohs**, 29.01.1773 г., Гернроде, Германия -29.09.1839 г., Агордо, Италия) немецкий минералог и геолог]. Значения шкалы от 1 до 10 соответствуют 10 достаточно распространённым минералам, где на первом месте стоит тальк, а на последнем, десятом месте, алмаз. Твёрдость минерала измеряется путём грубой сравнительной оценки по системе мягче - твёрже. Испытываемый материал либо царапает эталон и тогда считается, что его твёрдость по шкале Мооса выше, либо царапается эталоном, и в этом случае его твёрдость принимается ниже твёрдости эталона. Таким образом, шкала Мооса информирует только об относительной твёрдости минералов. В таблице 1 приведена минералогическая шкала твёрдости. Наиболее высокие прочностные свойства имеет рекристаллизованный графит [27].

Таблица 1. Минералогическая шкала твёрдости [29]

Минерал - эталон	Баллы твёрдости
Тальк - $Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}]$	1
Каменная соль - $NaCl$	2
Кальцит - $CaCO_3$	3
Флюорит (плавиковый шпат) - CaF_2	4
Апатит - $Ca_5F(PO_4)_3$	5
Ортоклаз (полевой шпат) - $K[AlSi_3O_8]$	6
Кварц - SiO_2	7
Топаз - $Al_2(FOH)_2[SiO_4]$	8
Корунд - Al_2O_3	9
Алмаз - C	10

Характерная особенность искусственно полученного графита его пористость, оказывающая существенное влияние практически на все свойства графита. Объем пор колеблется от 2–3% для пирографита, до 80–85%, для других видов графитов. Плотность пористого графита составляет $0,2–1,2 \text{ г/см}^3$, конструкционного - $1,5–1,85 \text{ г/см}^3$, пирографита - $0,96–2,2 \text{ г/см}^3$ (теоретическая плотность графита $2,265 \text{ г/см}^3$, при 24°C).

Хорошие антифрикционные свойства графита обусловлены легкостью скольжения одного углеродного слоя относительно другого под действием малых сдвиговых напряжений в направлении базисных плоскостей. Коэффициенты трения по металлам (для рабочих скоростей до 10 м/с) составляют 0,03–0,05. Для пирографита под действием напряжений в направлении, перпендикулярном базисным плоскостям, он составляет 0,4–0,5; пирографит может быть использован в качестве фрикционного материала [28].

После облучения графита нейтронами, его физические свойства изменяются: ρ увеличивается, а прочность, модуль упругости, твердость и теплопроводность, уменьшаются на порядок. После отжига при температуре $1000–2000^\circ\text{C}$, свойства графита восстанавливаются до прежних значений. Графит обладает низким сечением захвата тепловых нейтронов ($0,38 \cdot 10^{-30} \text{ м}^2$), [28].

Графит обладает чрезвычайной огнеупорностью. Согласно данным, изложенным в работе [30], в результате сравнительного анализа установлено, что наиболее достоверной температурой плавления графита при давлениях $0,1–3 \text{ кбар}$, является $4800–4900 \text{ К}$.

Графит стоек к действию кислот, растворов солей, расплавов фторидов, сульфидов, теллуридов, органических соединений, жидких углеводородов и др., реагирует с растворами щелочей, жидкими окислителями и рядом хлор- и фторорганических соединений. Наиболее химически и термически стоек пирографит.

Он практически непроницаем для газов и жидкостей, при 600°C его стойкость к окислению во много раз выше, чем у других графитов. В инертной среде пирографит работоспособен при 2000°C в течение длительного времени [28].

4.3. Применение графита

Графит используют в металлургии для изготовления плавильных тиглей и лодочек, труб, испарителей, футеровочных плит, в качестве противопригарной «присыпки» и смазки литейных форм. Для изготовления электродов и нагревательных элементов электрических печей, скользящих контактов электрических машин, самосмазывающихся подшипников и колец электромашин применяется «графаллой», представляющий из себя смесь графита с Al , Mg и Pb . Графаллой применяется также как смазка для нагретых частей машин и механизмов. Графит применяют в атомной технике в виде блоков, втулок, колец в реакторах, как замедлитель тепловых нейтронов и т. п. В ракетной технике графит применяют для изготовления сопел ракетных двигателей, деталей внешней и внутренней теплозащиты и др. Графит используют также в качестве наполнителя пластмасс, компонента в составах, для изготовления карандашей, а также при получении искусственных алмазов.

5. АЛМАЗ

Алмаз и графит называют братьями-близнецами. Это полиморфные разновидности одного и того же элемента, - углерода. При одном и том же химическом составе атомы в них располо-

жены различно и на разных расстояниях друг от друга. Различны также характер и величина сил, удерживающих атомы в определённом виде в пространстве. В рентгеновских лучах можно установить различие структур: проходя через кристаллы, лучи отклоняются по-разному, в зависимости от того, как эти кристаллы построены.

5.1. Структура алмаза

Алмаз - минерал с кубической гранецентрированной решеткой, отвечающей самой плотной упаковке атомов, содержащей 18 атомов углерода [31]; каждый атом окружен четырьмя другими, расположенными по тетраэдру (рис. 5).

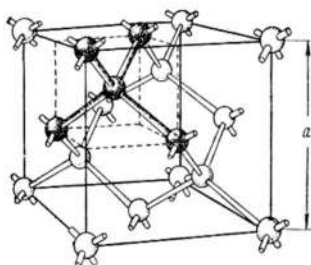


Рис. 5. Структура алмаза [31]

Атомы углерода находятся в нем по узлам двух кубических решеток с центрированными гранями, очень плотно вставленными одна в другую. В кристаллах алмаза все соседние атомы углерода расположены на одинаковом расстоянии один от другого. Это расстояние равно $0,154\text{нм}$. Постоянный размер кристаллической решетки алмаза ($a = 0,35595\text{нм}$).

Алмаз - трехмерная (пространственная) форма углерода (рис. 6). Он образован атомами углерода в состоянии sp^3 - гибридизации.

Каждый атом находится в центре правильного четырехгранника (тетраэдра), по четырем вершинам которого, расположены другие атомы так, что каждый из них окружен четырьмя себе подобными. Связь между атомами углерода здесь ковалентная. Это означает, что каждый атом имеет общие электроны с четырьмя соседними. Такая связь создает весьма плотное электронное «облако», тесно стягивающее атомы, чем и объясняется главная причина высокой твердости алмаза. Алмаз очень тверд: он в 150 раз тверже корунда и почти в 1000 раз твёрже кварца.



Рис. 6. Схематичное изображение пространственной формы углерода (алмаза) [20]

Твердость по минералогической шкале Мооса равна 10; микротвёрдость: 93157–98648 МПа. Однако у алмаза наблюдается анизотропия твёрдости, выражающаяся в том, что на разных гранях и в различных направлениях твёрдость несколько отличается.

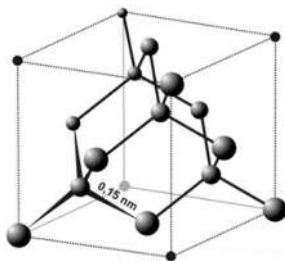


Рис. 7. Элементарная ячейка алмаза

На рис. 7 представлена элементарная ячейка алмаза. На каждую элементарную кубическую ячейку приходится по 8 атомов. По внешнему виду, кристаллы алмаза разнообразны.

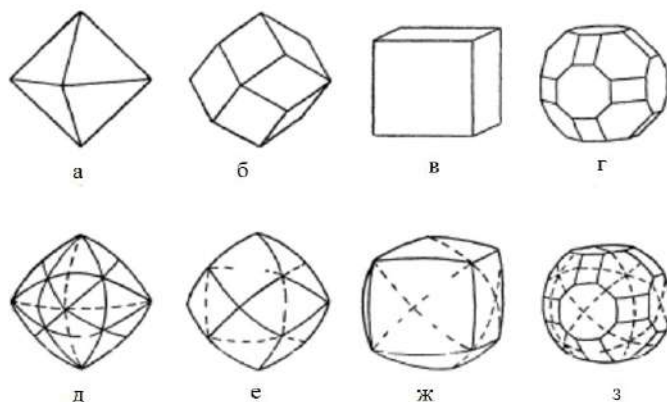


Рис. 8. Часто встречающиеся формы кристаллов алмаза [32]: Плоскогранные кристаллы: а - октаэдр; б - ромбододекаэдр; в - гексаэдр (куб); г - комбинация октаэдра, ромбододекаэдра и куба. Кривогранные кристаллы: д - октаэдроид; е - додекаэдроид; ж - гексаэдроид; з - комбинация этих форм

На рис. 8 изображены наиболее часто встречающиеся формы алмаза.

Чаще всего кристаллы алмаза имеют форму октаэдра, менее обычен вид ромбододекаэдра, еще реже встречаются форма куба и тетраэдра (**ромбододекаэдр** - двенадцатигранник, составленный из одинаковых ромбов. У ромбододекаэдра 14 вершин, 6 из которых являются вершинами меньших углов 4 ромбов, а 8 - вершинами 3 ромбов при их больших углах. Острый угол каждого ромба равен $\approx 70,53^\circ$, а тупой $\approx 109,47^\circ$. Отношение большей диагонали ромба к меньшей равно $\sqrt{2}$. Одинаковыми ромбододекаэдрами можно заполнить трёхмерное пространство без промежутков и наложений).

Следует отметить, что некоторые свойства алмаза меняются в зависимости от формы его кристалла.

5.2. Термические свойства алмаза

Гомеополярные (ковалентные) связи алмаза, посредством которых атомы углерода соединены между собой, весьма прочные. Для подобных кристаллов характерны высокие твёрдость и температура плавления. Так, температура плавления алмаза: $3700-4000^{\circ}\text{C}$ [31]. На воздухе, алмаз сгорает при температуре $850-1000^{\circ}\text{C}$, а в струе чистого кислорода, при температуре $720-800^{\circ}\text{C}$ горит слабоголубым пламенем, постепенно уменьшаясь до полного исчезновения, превращаясь при этом в углекислый газ CO_2 . При нагревании без доступа кислорода до $2000-3000^{\circ}\text{C}$, алмаз переходит в графит. Переходная стадия становится заметной при температуре $1000-1500^{\circ}\text{C}$. Процесс протекает медленно, по причине перегруппировки атомов углерода внутри решётки алмаза за счёт их теплового движения при повышенной температуре. Внешне, этот процесс протекает так: на первом этапе, начинают темнеть вершины и рёбра кристаллов, затем, весь кристалл покрывается чёрной графитовой корочкой, а внутренняя часть алмаза, переходит в графит. В атмосфере водорода и азота, алмаз не сгорает при температуре выше 1000°C [31].

Среди всех известных материалов, алмазы обладают самой высокой теплопроводностью λ , которая в 2-5 раз превышает теплопроводность меди и серебра, - лучших металлических проводников тепла, при температуре 300K . Так, теплопроводность природных алмазов типа IIa при температуре 300K , $\lambda = 2000\text{Вт/м}\cdot\text{K}$ [33]. Благодаря этому свойству, имеет место **быстрый отвод тепла, возникающего в процессе обработки**

поверхности деталей алмазным инструментом. Удельная теплоёмкость природных алмазов при температуре 300 K , $c_p = 515,48 \text{ Дж/кг} \cdot \text{K}$. Алмазы обладают весьма низким коэффициентом теплового расширения (α). Так, при комнатной температуре, $\alpha \approx 1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; при $T = 700\text{ K}$, $\alpha = 3,52 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; при $T = 1600\text{ K}$, $\alpha = 5,87 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [33]. Это свойство алмаза учитывают при вставке его в оправу, изготовленную из различных металлов и материалов, что часто встречается на практике в ювелирном деле, а также при изготовлении алмазных инструментов.

5.3. Физико-механические свойства

По десятибалльной шкале Мооса, алмаз имеет максимальную твердость, равную 10, которая превышает твердость практически всех других природных минералов, уступая лишь лонсдейлиту и фуллериту [34]. В таблице 2 приведены сравнительные характеристики алмаза и других природных минералов.

Таблица 2. Сравнительные характеристики алмаза и других природных минералов [31]

Минералы	Твёрдость по шкале Мооса	Плотность, г/см^3
Алмаз	10,0	3,47-3,55
Корунд	9,0	3,99
Топаз	8,0	3,56
Циркон	7,5	4,69
Кварц	7,0	2,65

Предел прочности на изгиб и на сжатие у алмаза ниже, чем у других абразивных материалов. Обладая высокой твердостью, алмаз в то же время хрупок. Объясняется это наличием у него **спайности**, т. е. способности раскалываться по определенным

плоскостям (он способен легко раскалываться по плоскости, параллельной грани октаэдра). Эта особенность используется при ювелирной обработке камня и при измельчении его в порошок. Поскольку октаэдр имеет восемь попарно параллельных граней, то, следовательно, спайность алмаза параллельна четырем плоскостям [29]. Перпендикулярно к этим плоскостям, расстояние между атомами углерода в решетке наибольшее. Такие плоскости, «насыщенные» атомами, называются **плоскими сетками**.

Доказано, что твердость различных граней алмазных кристаллов находится в прямой зависимости от плотности расположения атомов углерода на плоскостях, соответствующих той или иной грани. Количество атомов, приходящихся на единицу поверхности плоской сетки, принимается за ее плотность. Плотность октаэдрических, ромбододекаэдрических и кубических сеток в алмазе выражается отношением 2,308:1,414:1. В этой же последовательности, как уже отмечалось, убывает и твердость граней кристаллов [29].

Износостойкость алмаза высокая и превышает стойкость корунда в 90 раз и в сотни - тысячи раз больше износостойкости всех остальных абразивных материалов. Алмаз с зеркально-гладкой поверхностью хорошо полирует любую металлическую поверхность. Установлено, что износостойкость, как и твердость алмазов, неодинакова в различных кристаллографических направлениях. Неодинаковая прочность и твердость по различным направлениям называется **анизотропией**, которая свойственна не только алмазу, но и другим кристаллическим телам. Учитывая анизотропию твердости и прочность алмазов, при их обработке необходимо ориентировать кристаллы таким образом, чтобы обработка производилась в направлении наименьшей твердости, а износ алмазного инструмента, в направлении наибольшей твердости [31].

Следует отметить, что даже в пределах одной грани, твер-

дость алмаза неодинакова. Поэтому, когда режут стекло алмазом, необходимо поставить стеклорез острым углом кристалла к поверхности стекла. Нельзя стучать самим алмазом стеклореза по стеклу, так как алмаз может расколоться [30].

Твердость алмазов различных месторождений различна. Считают, что индийские алмазы значительно тверже южноафриканских. Явления пластической деформации в алмазе обнаруживаются только при температурах 1800–2000°C [31].

Алмаз имеет самый высокий среди всех известных кристаллических соединений модуль объемной упругости (модуль всестороннего сжатия), который при 293K равен 580 ГПа. Теоретическая прочность на сдвиг, исходя из уточнённых моделей межатомного взаимодействия оценивается величиной 120 ГПа. Экспериментально полученные значения напряжений сдвига составляют 8,7 ГПа при испытаниях на трение, и 0,3 ГПа, при испытаниях на кручение. Такие низкие значения напряжений объясняются значительным влиянием на сопротивление дефектов поверхности. Прочность алмаза при растяжении равна 4 ГПа. Трещиностойкость природного алмаза типа Ia, $K_{Ic} = 10,3 \text{ МН/м}^{3/2}$ [33].

Здесь необходимо отметить, что, как известно, чем выше модуль упругости материала, тем он меньше деформируется в процессе обработки поверхности, при этом, меньше нагревается обрабатываемое изделие [31].

Коэффициент трения алмаза по металлу на воздухе меньше 0,1, что объясняется наличием адсорбированных пленок газа на поверхности его кристаллов. Если это условие нарушается, то коэффициент трения возрастает до 0,5-0,55. Низким коэффициентом трения и объясняется исключительная стойкость алмаза на истирание. При шлифовании твердого сплава расходуется в 600-3000 раз меньше алмазного порошка, чем другого абразива. Твердость на гранях октаэдра, максимальная, на гранях куба, - мини-

мальная. Алмаз можно поцарапать только другим алмазом, шлифуется он только алмазным порошком [31].

5.4. Электропроводность алмаза

В основном, кристаллы алмаза являются хорошими диэлектриками. Проводимость кристаллов алмаза содержащих определённое количество примесей и дефектов структуры может изменяться в широких пределах. Для беспримесных кристаллов, как следует из теоретического расчёта, удельное сопротивление составляет $10^{70} \text{ Ом}\cdot\text{см}$. В кристаллах со значительным содержанием примесей, удельное сопротивление может понизиться до $10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ [33].

При температуре 300K удельное сопротивление ρ большинства кристаллов природного алмаза составляет $10^{10} - 10^{14} \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Электросопротивление алмазов типа I, IIa, находится в интервале $10^{10} - 10^{16} \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Электросопротивление полупроводниковых природных алмазов, относящихся к типу IIb, составляет $10 - 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ [33].

Порог фотопроводимости при низких энергиях приблизительно равен 2 эВ , а термическая энергия активации, - $1,7 \text{ эВ}$. Подвижность электронов в алмазе, определённая с помощью эффекта Холла, равна $1800 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, а для дырок, - $1500 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Алмазы типа I, имеют максимум фототока в области $\lambda = 2,25 \cdot 10^{-5} \text{ см}$; кроме того, в отдельных образцах максимум наблюдается также в области $\lambda = 2,55 \cdot 10^{-5} \text{ см}$. Максимум фототока алмазов типа Ia соответствует интервалу $\lambda = (2,7 - 2,8) \cdot 10^{-5} \text{ см}$. Эффективная масса носителей тока определялась методом циклотронного резонанса при температуре $1,2\text{K}$. Эффективные массы лёгких дырок $m^* = (0,70 \pm 0,01) \cdot m_0$ при $H = 1,748 \text{ Тл}$; $m^* = (1,06 \pm 0,04) \cdot m_0$ при $H = 2,785 \text{ Тл}$. Для тя-

жёлых дырок $m^* = 2,12m_0$. Эффективная масса электрона вблизи края зоны проводимости $m^* \cong 0,2m_0$.

Во всех приведённых выражениях, m_0 - масса свободного электрона. Дырочная проводимость в алмазах типа I, с энергией активации, приблизительно равной $0,3\text{ эВ}$, связывалась с дислокациями, которые и дают акцепторные центры [33].

5.5. Диэлектрическая проницаемость

Диэлектрическая проницаемость алмаза ε при температуре 300 K , измеренная в диапазоне частот $0 - 3\text{ кГц}$, имеет значение $5,68 \pm 0,3$.

5.6. Оптические свойства

Оптические свойства алмаза, как и его твёрдость, обусловили его качества как драгоценного камня, которые ценятся и по настоящее время. Оптически, как правило, он изотропен: свет в его кристалле распространяется одинаково во всех направлениях. Алмазы могут быть бесцветными или окрашенными (в желтый, коричневый, розовато-лиловый, зеленый, голубой, синий и черный цвета), прозрачными, полупрозрачными и непрозрачными. Средний показатель преломления бесцветных кристаллов в жёлтом свете: $2,4175 \pm 0,0003$. С увеличением примесей, показатель преломления повышается до максимальной величины, равной 2,421. Для желтоватых алмазов, он колеблется в пределах 2,419-2,421 [31].

Способность кристаллов разлагать белый свет на отдельные цветовые лучи, **называется дисперсией**. Дисперсия алмаза равна 0,063. Показатели преломления алмаза для различных лучей не-

одинаковы. Ниже приведены показатели преломления алмаза для лучей [31]: красный - 2,402; желтый - 2.417; зеленый - 2,427; фиолетовый - 2,415.

У алмаза, как показатели преломления, так и дисперсии, намного превышают аналогичные характеристики других прозрачных материалов, в т. ч. корунда, топаза, кварца. Ниже, в таблице 3, приведены сравнительные характеристики показателей преломления и дисперсии этих материалов.

Считаем необходимым отметить, что блеск отполированного алмаза настолько характерен, что он получил название «**алмазного**». Этот блеск характерен сочетанием высокого преломления с чрезвычайно сильной дисперсией. Луч света, попадая в кристалл алмаза, претерпевает у противоположной её поверхности полное внутреннее отражение, и при выходе, разлагаясь на составляющие спектр, лучи, создаёт ту красивую игру цветов, блеск которой характерен только для алмаза. Этим и объясняется «игра» бриллианта.

Угол полного внутреннего отражения для алмаза, при показателе преломления 2,42, равен $24^{\circ}51'$ (показатель преломления воды и воздуха соответственно равны: 1,33 и 1) [31].

Таблица 3. Показатели преломления и дисперсии алмаза и других прозрачных материалов [31]

Материалы	Показатель преломления	Показатель дисперсии
Алмаз	2,42	0,063
Корунд	1,760-1,768	0,019
Топаз	1,612-1,622	0,014
Кварц	1,544-1,553	0,013

По сравнению со стеклом, алмаз прозрачен для рентгеновских лучей. Он флюоресцирует под воздействием ультрафиоле-

товых и рентгеновских лучей, α -, β -, и γ -излучений. Некоторые алмазы флюоресцируют в ультрафиолетовых лучах (365 нм) синим или жёлто-зелёным светом, а многие, светятся в темноте после пребывания на солнце (фосфоресценция), принимая молочный оттенок. Существуют кристаллы алмазов, которые при нагревании испускают свет, вызывая явление термолюминесценции. При воздействии радона на алмаз, он (алмаз) приобретает зелёный оттенок, который не исчезает даже при его нагревании до красного каления. Окраска, вызванная бомбардировкой алмаза α -частицами, пропадает только при повторной полировке, или при нагревании его в течение нескольких часов до температуры 540°C. При обычных условиях, эта окраска более или менее сохраняется в течение неопределённого времени [31].

5.7. Магнитные свойства

Алмаз относится к немагнитным минералам. Однако, как отмечено в работе [31], некоторые разновидности алмазов обладают слабыми парамагнитными свойствами, которые в основном связаны с наличием в их составе примесей азота. Встречаются кристаллы алмазов с включениями магнетита и ильменита, что также придает им магнитные свойства. Такие кристаллы алмазов при магнитной сепарации попадают в магнитную фракцию.

Магнитная восприимчивость алмаза: $0,491 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, (при 293K).

5.8. Химические свойства

Алмаз не поддаётся воздействию самых сильных кислот и их смесей (соляной, серной, азотной), даже доведённых до темпера-

туры кипения в отсутствие окислителей. Не реагирует он и со щелочами. В то же самое время алмаз легко окисляется и сгорает в смеси соды с расплавленной натриевой или калиевой селитрой. Расплавленные карбонаты щелочей при температуре 1000–1200°C также окисляют алмаз. **При нагревании до 800°C, в присутствии железа или сплавов на его основе, алмаз растворяется [29]. Поэтому, алмазные резцы не применяются при механической обработке стали и чугуна.**

Алмаз взаимодействует с жировыми смесями, - он прилипает к некоторым жировым смесям. Именно благодаря этому, наибольшее распространение на обогатительных фабриках получил способ извлечения алмазов на основе взаимодействия с жировыми смесями [31].

Считаем необходимым отметить, что существующие в мире природные алмазы имеют в своём большинстве какой-либо изъян, например, «пропавший» атом углерода или, наоборот, «чужой» атом азота или бора. По причине наличия изъянов, свойства алмаза могут изменяться: например, может изменяться цвет или появляться электропроводность, а это существенно ограничивает или, наоборот, расширяет сферы применения такого алмаза. По характеру «химических» изъянов, алмазы делятся на два типа, которые, в свою очередь, подразделяются на подтипы.

Тип I - наиболее распространенный в природе тип алмазов. В структуре кристаллической решетки таких алмазов присутствуют атомы азота.

Тип Ia - алмазы, в кристаллической решетке которых, имеются кластеры, состоящие из 2-3 молекул азота. Этот тип алмаза, обладая в своём большинстве желтоватым оттенком, ценится за свою красоту.

Тип Ib - алмазы, в решетке которых присутствуют всего несколько атомов азота. Такие камни чрезвычайная редкость, составляющая только 0,1 % от всех добываемых на планете алма-

зов. Их цвет чаще всего ярко-канареечный, встречаются также оранжевые, коричневые и даже зеленые экземпляры. К типу *Ib* относится большинство синтетических алмазов, получаемых при высоких температурах и давлении.

Тип *II* - это алмазы, которые практически не содержат азот. Такие алмазы по сравнению с алмазами типа *I*, встречаются гораздо реже.

Тип *IIa* - алмазы, в кристаллической решётке которых, атомы азота отсутствуют. Это «чистые» алмазы. Среди всех алмазов мира, количество подобных алмазов составляет примерно 1-2 %. В своём большинстве эти алмазы не имеют цвета и им присваивается группа *D*. Если же молекулярная структура таких алмазов подверглась деформации, то они приобретают коричневый, розовый или пурпурный цвет.

Тип *IIb* - это алмазы, в решётке которых присутствует бор. Эти алмазы обладают электропроводностью и полупроводниковыми свойствами. Чаще всего, их цвет голубой или серый. Во всём мире, количество таких камней не превышает 0,1 %.

Красота драгоценного камня, применение в промышленности и редкость этого минерала, - всё это вместе взятое, придаёт алмазу особенно большую стоимость. По сравнению с ценой золота, платины и серебра, она огромна. При этом алмаз, так же, как и обыкновенный дешёвый уголь, является не чем иным, как чистым углеродом. Переработка сырого алмаза в драгоценный камень является чрезвычайно простой операцией. Алмаз нельзя плавить и ковать как золото, - его можно только шлифовать. Посредством шлифовки, ему придают плоские грани, расположенные в определённом порядке, которые полируются до совершенного блеска. Формы, которые придаются алмазам шлифовальщиками, обычно отличаются своей простотой. **Правильно отшлифованные формы, называются бриллиантами, менее правильные формы, называют розами. Необработанные кри-**

сталлы носят название сырых алмазов. В технике алмазы применяют в сыром виде. Камни с естественными острыми вершинами служат для резки стекла. Прочные (не хрупкие) куски, состоящие из агрегатов и связанных между собой составных частей, которые не могут употребляться в качестве украшений, являются лучшими камнями для бурения горных пород. Растолченный в стальной ступке алмазный порошок представляет ценнейший материал для шлифовки алмазов. Только с помощью такого порошка можно шлифовать и полировать наиболее твердое из всех известных веществ - сам алмаз [35].

Главными агрегатными разновидностями алмаза являются **борт, баллас и карбонадо** [31]. К **борту** относятся все зернистые и неправильные сростки алмазных кристалликов, как бесцветные, так и окрашенные. Обычно это алмазы, не пригодные для украшений, но ценные для техники (это название, очевидно, связано с тем, что при сортировке алмазов, технические камни отодвигаются в сторону от ювелирных) [31, 35]. **Балласом** называются шаровидные агрегаты, большей частью мелкозернистого строения. Обычно зерна балласа имеют размер мелкой горошины, цвет их от мутно-белого (цвета льда) до стально-серого [31]. Кристаллические алмазные агрегаты черного цвета называются **карбонатами**. **Клифтонит** представляет собой кристаллический углерод, найденный в метеорном железе. По форме он соответствует алмазу, а по структуре, - графиту. Следует предполагать, что когда-то он был настоящим алмазом, но затем, по причине перераспределения частиц, превратился в черную мягкую модификацию углерода, - графит [35].

С точки зрения химика, чистый уголь, графит и алмаз - одно и то же. Вся разница только в том, что атомы углерода сложены в них по-разному. То, что алмаз - чистый углерод и ничего больше, было известно с давних времён. Но «складывать» атомы углерода в кристаллы алмаза люди научились лишь совсем недавно.

5.9. Происхождение алмаза

Известные потребителям кристаллы алмаза образовались, свободно плавая в огненно-жидком маточном расплаве (магме). В связи с тем, что кристаллы при своем развитии не были прикреплены каким-либо концом к твердому основанию, они со всех сторон смогли покрыться естественными гранями. Вещество, из которого состоят алмазы (углерод), было растворено в магме подобно тому, как растворяются квасцы и сахар в воде, или сера в сероуглероде. В качестве маточного расплава для алмазов служат некоторые расплавленные силикаты, которые при застывании образуют горные породы, а также металлическое железо. Большинство природных алмазов - в основном все те, которые используются в торговле и промышленности, - образовалось в расплаве силикатов внутри земли. Из глубины они были вынесены на поверхность вулканическими процессами и отложились в вулканических туфах. В результате атмосферных воздействий туфы разрушились, в то время как алмазы не подвергались изменениям. Затем алмазные кристаллы уносились водой и откладывались в прибрежных песках ручьев и морей в так называемой наносной почве.

Из описанного видно, что алмазы меняют свое местонахождение в природе. Они могут даже сдуваться ветром вместе с сухим песком ручьев и прибрежных отложений. Из туфов и песков алмаз добывается путем промывки и специального отбора. Отдельные маленькие «алмазики» были также обнаружены в железе метеоритов. Существуют различные предположения относительно того, каким образом вещество алмаза - углерод, оказалось в расплавленной магме, образующей горные породы. Быть может, оно поднялось из отдаленнейших глубин вместе с карбидами; быть может, оно выделилось из углеводородов, находив-

шихся в расплавленных породах, или возникло из графита и других углеводородистых соединений. Определенно ответить на этот вопрос не представляется возможным [35].

5.10. Вес алмаза

Вес алмазов оценивается в каратах - дольной единице массы, применяемой в ювелирном деле. Обозначается, - «карат». Метрический карат равен $200\text{мг} = 2 \cdot 10^{-4}\text{кг}$. Древнеримский учёный Плиний утверждал, что «алмаз - самое ценное, чем может владеть человек. Ценность бриллианта зависит от его веса, причем, чем больше вес «короля камней», тем дороже стоит каждый его карат» [36].

Как отмечено в работе [31], в старину сравнительными единицами веса драгоценных камней служили зёрна пшеницы, бобов и других растений. Русские купцы определяли вес самоцветов с помощью почек растений. Современная единица веса драгоценных камней карат, означает по-арабски «вес зерна». До конца прошлого столетия вес карата в различных странах не был строго одинаковым. Так, например, в Англии, карат равнялся 0,205409 г, в Голландии - 0,205044 г, во Франции - 0,2055 г, и т.д. (в России был принят английский карат). Мало того, даже в различных городах были свои местные значения карата. В Берлине карат приравнялся к 0,20544, а в Лейпциге - к 0,20500 г. Лишь в 1913 г. был установлен единый метрический интернациональный карат, равный 0,2 г.

Согласно информации, изложенной в [36], на заре цивилизации, в качестве меры при взвешивании драгоценных камней использовали самые маленькие семена растений. В Европе это было ячменное зерно, а самым «первым каратом», по всей видимости, было семя средиземноморской акации *Ceratonia siliqua*. Доказа-

тельством этому служит то, что карат приблизительно равен весу семени этой акации. Также интересно, что за форму стручков древние греки называли акацию «маленький рог», от этого словосочетания и произошло современное «карат» [36].

На сегодняшний день карат - это международная единица измерения веса драгоценных камней. Иногда говорят «метрический карат» во избежание путаницы с «каратами», уже ушедшими в историю. **Вес современного карата равен точно 200 мг.** Следует понимать, что карат - это единица веса, а не объёма. Из-за разных плотностей драгоценные камни при одинаковом весе могут существенно расходиться в размерах. Например, при одном и том же весе, более плотный рубин будет мельче, чем алмаз, а менее плотный изумруд - крупнее. Как известно, плотность всех алмазов практически одинакова ($3,52/\text{см}^3$), поэтому, зная вес бриллианта, можно определить и его размер. Так, например, диаметр правильно огранённого алмаза весом в один карат равен 6,5 мм, а в два карата - 8,2 мм. Если бриллиант весит менее одного карата, то ювелиры, как правило, говорят о весе не в каратах, а в пойнтах. Один пойнт составляет сотую часть карата. Кстати, слово «карат» имеет и другое значение. В США каратами измеряют долю чистого золота в сплаве. При этом используют сокращение «kt», а для обозначения веса драгоценного камня - «ct» [36].

5.11. О месторождениях алмаза

Первое коренное месторождение алмаза было открыто в Южной Африке около г. Кимберли (Kimberley). Алмазоносная порода заполняет здесь гигантские трубчатые полости (**диатремы**), вертикально уходящие вглубь земли. Сама порода, представляющая собой глину, называемую **кимберлитом**, про-

изошла из застывшей огненно-жидкой глубинной массы - **магмы**. Главной составной частью кимберлита является оливин, $(Mg, Fe)_2[SiO_4]$, минерал, типичный для глубинных основных пород. Его цвет, от зеленоватого до зелено-черного, является характерным для всей породы. Кроме оливина, составляющего 60 % кимберлита, в состав породы входит ряд других минералов: красный гранат - пироп, $(Fe, Mg)_3Al_2[SiO_4]_3$, зеленый пироксен - диопсид, $CaMg[Si_2O_6]$, желтовато-бурая слюда - флогопит, $KMg_3(OH, F)_2[AlSi_3O_{10}]$, кальцит, $CaCO_3$ и другие. Часть из них образовалась на глубине из магмы, другие (например, кальцит) произошли за счет разрушения первичных минералов и являются вторичными. Образование диатрем, по-видимому, было связано с грандиозными подземными взрывами. Именно здесь находятся драгоценные кристаллы, образовавшиеся при застывании расплавленной магмы в толще богатых углеродом породы. Алмазы из кимберлитов и метеоритов отличаются от найденных в метеоритных кратерах и метаморфических породах алмазов повышенным содержанием тяжелого изотопа углерода. Содержание алмазов в африканских кимберлитах составляет 0,00004 - 0,00009 % от всей массы породы.

Долгое время единственными поставщиками алмаза на мировом рынке были Индия и о. Калимантан (Борнео). В 1851 г. алмазы были обнаружены в Австралии, а в 1867 году - в Южной Африке [31].

На территории бывшего Советского Союза был известен всего один, при этом скудный алмазоносный район на Урале. Первые два кристаллика алмаза были найдены в 1829 г. В течение 50-х годов XX века в Сибири был открыт обширнейший алмазоносный район, ставший в один ряд с самыми крупными месторождениями мира. Тайну якутских алмазов под просторами сибирской тайги предсказали советские геологи А.П. Буров, В.С. Соболев, В.С. Трофимов и другие. Они обратили внимание на то,

что громадный район между реками Леной и Енисеем (так называемая Сибирская платформа) по геологическому строению имеет удивительную схожесть с Южно-Африканской платформой. Это позволило геологам предположить, что миллионы веков назад, и здесь существовали условия для образования алмазов в земных недрах.

5.12. О некоторых природных алмазах ювелирного качества

Самый крупный, из пока что найденных в Якутии алмазов, «Октябрьский», весит 70 каратов. Чистой воды якутскому алмазу в 51,5 карата дали имя Валентины Терешковой (первая женщина-космонавт России).

Крупнейшим из известных алмазов был самый крупный в мире алмаз «Куллинан» [37, 38]. 25 января 1905 года, в Южной Африке, на руднике «Премьер» в колонии Трансвааль, принадлежащей Британской империи, недалеко от Претории (ныне провинция ЮАР), надзиратель по имени Фрэд Уэллс, совершал традиционный осмотр карьера, наблюдая за ходом работ. Неожиданно, в стенке карьера, в скальном выходе кимберлитов, на глубине около 5,5 метров он увидел странное сверкающее пятно, отражающее лучи заходящего к закату солнца. Не поленившись, он спустился в яму и с помощью ножа извлёк сверкавший осколок. Камень, размером с кулак ($10 \times 6,5 \times 5$ см), Ф. Уэллс передал одному из управляющих. В дальнейшем выяснилось, что это был самый крупный в истории человечества алмаз весом 3106 карат (621,2 г). За находку Ф. Уэллсу выдали премию в размере 10,0 тысяч долларов. Позже выяснилось, что алмаз представлял собой обломок более крупного кристалла, к сожалению, так и не найденного. Свое название алмаз получил в честь владельца руд-

ника Томаса Куллинан (**Thomas Cullinan**), основавшего компанию «Премьер Даймонд Майн» и ставшего её президентом. Камень поражал не только размерами, но и удивительной чистотой, полным отсутствием минеральных включений, был совершенно бесцветен и только в одном месте, совсем недалеко от поверхности, виднелась маленькая трещинка. Существует предположение, что именно по этой причине, впоследствии алмаз был расколот. Стоимость алмаза была настолько высока, что на него долгое время не могли найти покупателя.

В 1907 году правительство Трансвааля - тогда уже английской колонии, по инициативе Эрнста Оппенгеймера (в то время члена совета директоров компании «Де Бирс»), приобрело этот гигантский алмаз за 150 тысяч фунтов стерлингов.

17 октября 1907 года генерал Луис Бота, глава правительства Трансвааля (а с 1910 года - первый президент Южно-Африканского Союза), в знак примирения, предложил английскому королю (1901-1910) Эдуарду VII ко дню его 66-летия (09 ноября 1907), в качестве подарка алмаз «Куллинан», а 7 ноября король, через министра колоний, письменно ответил, что он, «от своего имени и от имени будущих наследников принимает ценный подарок, - алмаз Куллинан", как знак лояльности и позаботится о том, чтобы этот уникальный по своей величине алмаз хранился среди исторических ценностей английской короны».

В 1908 году, для придания красоты камню, его решено было подвергнуть огранке. Огранку доверили знаменитому в те времена амстердамскому ювелирному дому «И.Й. Ашер и Ко», во главе которого стоял один из лучших гранильщиков Европы, Йосиф Ашер. Он умел, как говорили шлифовальщики, «открыть» камень. Для этого необходимо было найти на поверхности алмаза точку, прошлифовав которую, можно было заглянуть внутрь алмаза и определить направление одного единственного удара, позволяющего расчленив камень. Во избежание неприят-

ностей, алмаз застраховали. Перед разделением ювелир тщательно изучал камень, затратив на это несколько месяцев, после чего, сделал на нём еле заметную царапину. Когда Ашпер решился, наконец, расколоть камень в присутствии нескольких знаменитых ювелиров, в напряжённой тишине, он вставил в предварительно подготовленное V - образное углубление на поверхности алмаза лезвие инструмента, ударил по нему стальным прутком и... инструмент сломался. Вторая попытка была сопряжена с ещё большими переживаниями, чем первая. Сменив инструмент, он сделал вторую попытку, при которой алмаз распался на две части, в точном соответствии с тем, как и было задумано, - но сам мастер от волнения, лишился чувств. Придя в сознание, он был вполне удовлетворен достигнутым результатом. Два спайных осколка, на которые разбился «Куллинан», весили 2029,94 и 1068,09 карата соответственно. После этого их подвергли дальнейшей колке и затем огранили. Через четыре года, по завершении всех работ, свет увидели два крупных, семь средних и девятнадцать мелких бриллиантов необыкновенной чистоты. При этом из 3106 карат, после огранки, всего осталось 1063,65 карат, - более 60 % было потеряно в процессе проведения работ по огранке камней.

Куллинан 1 - «Большая Звезда Африки» получил название от самого короля Георга V. Вес этого бриллианта составляет 530,2 карат; ювелир при огранке придал бриллианту каплевидную (панделок) форму. Огранка составила 74 грани. «Большая Звезда Африки» самый крупный ограненный алмаз в мире. Украшает Куллинан I верхнюю часть скипетра её величества.

Куллинан 2 - получил название «Малая Звезда Африки». Ювелиры сделали его четырехугольным и придали ему огранку из 66 граней. Вес этого бриллианта 317,4 карат и это второй самый крупный алмаз в мире. Установили его в Британскую корону.

Куллинан 3 - весом в 94,4 карат и **Куллинан 4** - весом в 63,65 карат - называли «Малые Звезды Африки». Королева Мария их любила надевать на важные официальные приемы. Находились они в короне, после чего их переделали в брошь. В 1959 году её выставили на Лондонскую выставку «Вечный Алмаз».

Куллинан 5 - имеет форму сердца; бриллиант весом 18,8 карат вставили в брошь, оправка которой изготовлена из платины и включает в себя мелкие бриллианты.

Куллинан 6 - огранен по марке «маркиз»; вес его 11,5 карат. Использовался в качестве съемного алмаза в изумрудном ожерелье Дели Дурбар.

Куллинан 7 - 8,8 карат был на царском венце у королевы Александры.

Куллинан 8 - 6,8 карат подарили королеве Марии в 1910 году. Сегодня эти два бриллианта соединены в бриллиантовую брошь.

Куллинан 9 - один из самых маленьких бриллиантов. Из всех Куллинанов, он весит 4,39 карат. Огранка у него в форме груши. Установили его в кольцо, и супруг Королевы Мэри Георг V, преподнес ей его в качестве подарка. Елизавета II иногда носила это кольцо.

В настоящее время алмазы, созданные из легендарного Куллинана радуют глаз посетителей крепости Тауэре.

Второй по величине после «Куллинана» известный ювелирный алмаз «**Эксельсиор**». «Эксельсиор» - алмаз, найденный 30 июня 1893 года на руднике Яхерсфонтейн, на одном из рудников Сьерра-Леоне (Южная Африка).

Местный рабочий, нашедший алмаз, сразу же пошёл к начальнику рудника, и рассказал о своей находке. Управляющий рудником оказался человеком порядочным и в благодарность за предъявленный камень, тут же заплатил рабочему 500 фунтов стерлингов (сумма по тем временам, довольно таки большая), а

также подарил свою лошадь и сбрую. Впрочем, как удостоверяет Марк Твен, посетивший Кимберли в 1896 году, такая сумма сделала негра-рабочего богачом: «Он уже мог купить себе четырех жен, и у него еще оставались деньги...» К сожалению, имя нашедшего алмаз осталось неизвестным. Камень имел вес 995 старых или 971 метрических карат (194,2 грамм) и был крупнейшим найденным алмазом, до тех пор, пока его не опередил «Куллинан», найденный в 1905 году. Камни цвета «Эксельсиора» англичане называют «голубовато-белыми», и относят их к высшей категории алмазов. Размеры находки в необработанном виде были таковы: 6,35×5,1×2,5 см. Камень был неправильной формы, с одной стороны ограниченный плоскостью спайности и, как и «Куллинан», представлял собой обломок более крупного кристалла. У алмаза была весьма необычная форма - одна сторона выпуклая, другая - плоская. Поставленный на стол, камень напоминал по форме обелиск. Управляющий рудниками сам же и поименовал этот алмаз «Эксельсиор», что означает - «самый высокий». После приобретения, управляющий решил переправить его в Англию. Из Африки, под усиленной охраной, уникальный алмаз был отправлен в Лондон, откуда он попал в Амстердам, в ту же фирму «И.Й. Ашер и Ко», где четырьмя годами позже раскалывали и гранили «Куллинан». В течение целых десяти лет алмаз «Эксельсиор» изучали лучшие европейские ювелиры, которые и приняли решение о его расколке и огранке. В результате расколки алмаз был разделён на 21 часть. Общий вес, полученных после огранки камней составил 373,75 карата. Как ни старались мастера, но потери составили 62,44 % от изначального веса алмаза. Самая большая часть, уцелевшая после обработки, весила 69,8 карат и получила название «Эксельсиор I». Этот бриллиант купил арабский богач Роберт Моуад. Оставшиеся более мелкие камни огранили и продали в частные коллекции.

Третий по величине алмаз, - алмаз **Star of Sierra Leone**,

«**Звезда Сьерра-Леоне**» (969,8 карат). 14 февраля 1972 года крупный бесцветный кристалл нашли в аллювиальных отложениях, в шахте Диминко, Койду (Сьерра-Леоне). Алмаз, названный в честь породившей его страны «Звезда Сьерра-Леоне», Star of Sierra Leone Diamond - третий по размеру алмаз из найденных за всю историю человечества. Он самый крупный из алмазов, найденных в этой стране. Звезда Сьерра-Леоне алмаз исключительного качества: прозрачный, блестящий, бесцветный, с характеристикой абсолютной химической чистоты. Ювелирная нью-йоркская компания «Harry Winston» Inc 03 октября 1972 года купила этот алмаз у президента Сьерра-Леоне Сиака Ситвенса за 2500000 долларов. Из алмаза Star of Sierra Leone было изготовлено 17 бриллиантов «чистой воды», из них 13 бриллиантов безупречного качества.

К числу других, не менее известных алмазов, следует отнести: алмаз «**Несравненный**» (890 карат), «**Великий Могол**» (794 карата), алмаз «**Звезда Тысячелетия**» (777 карат), алмаз «**Золотой Юбилей**» (755,5 карат), алмаз «**Варгас**» (726,6 карат), алмаз «**Йонкер**» (726 карат), алмаз «**Юбилей**» (650,8 карат), «Алмаз Сефаду (Sefadu)», 620 карат и многие другие.

Здесь необходимо отметить и алмаз «**Орлов**» (в огранённом виде он весит 194,8 карата). Этот алмаз был найден в Голкондских копиях (Индия) в начале XVII столетия. Согласно преданиям, первоначально он сиял в виде глаза в голове индийского идола. Предполагают, что парным ему камнем служил известный алмаз «**Кохинур**» (Koh-I-Noor), «**Гора света**», весом 105 карат. В то время «Орлов» носил название «**Дерианур**». В 1738 году «Дерианур» и «Кохинур» были вставлены в трон шаха Надира. По преданиям в 1747 году, после многих приключений, он попал в руки придворного ювелира Лазарева. В 1773 году, любимец Екатерины II, Григорий Орлов, купил камень у Лазарева за 400 тысяч рублей и преподнёс его царице. С этого времени, алмаз «Орлов»

украшал скипетр русских царей [31]. Вторым замечательным камнем, находившимся в России, являлся алмаз «Ших». По весу «Ших» достигает 88,7 карата. Подробно об этом камне описано в [31, 37].

Алмазы ювелирного качества встречаются в ЮАР и в Республике Саха (Якутия, Россия) в кимберлитах темных зернистых вулканических породах. Кимберлиты обычно имеют брекчиевидное строение.

5.13. Искусственные алмазы

Что касается искусственных алмазов, то среди алхимиков было много мечтателей, которые пытались сплавить алмазную мелочь, чтобы получить сказочно крупные дорогие алмазы. Так, один немецкий князь в XVIII веке, доверившись совету бродячего алхимика, поместил свои фамильные бриллианты в большой железный сосуд, накрыл его и накаливал на горне несколько дней, надеясь таким способом получить огромный алмаз. Когда остывший сосуд был открыт, то в нем камней не оказалось. Князь так и не понял, что бриллианты просто-напросто сгорели.

Следует отметить, что ещё в 1694 году итальянские учёные Дж. Аверани и К.-А. Тарджони пытались получить один крупный алмаз посредством переплавки нескольких мелких. Эта попытка привела их к открытию: они обнаружили, что при сильном нагревании алмаз сгорает как уголь. В 1772 году А. Лавуазье установил, что при сгорании алмаза образуется диоксид углерода.

Гемфри Дэви (**Гамфри, или Хамфри Дэви**, англ. **Humphry Davy**, 17.12.1778 - 29.05.1829 гг. - английский химик и физик. Известен открытием многих химических элементов, а также покровительством Фарадею на начальном этапе его научной деятельности) и Майкл Фарадей [англ. **Faraday, Michael**, 22.09.1791-

25.08.1867 гг., английский физик, химик и физико-химик, основоположник учения об электромагнитном поле, член Лондонского королевского общества (1824)] в 1814 году окончательно доказали, что алмаз, уголь и графит, обладают близкими «родственными» связями.

Научно обоснованные попытки получить алмазы искусственным путем относятся к девятнадцатому столетию. Исследователи шли в основном двумя путями. Одни рассуждали так: если можно превратить алмаз в графит, а это легко осуществить, нагревая алмаз без доступа воздуха при температуре выше 1000°C , то возможна и обратная задача: превращение графита в алмаз. Этот способ опробовали русский ученый В.Н. Каразин в 1823 г. (**В.Н. Каразин**, 30.01.1773 - 04.11.1842 гг., - русский учёный, инженер и общественный деятель) и французы Каньяр де Ла-тур и Ганналь, в 1828 г., но без успеха (фр. **Charles Cagniard de Latour**, 31.03.1777 - 05.07.1859 гг., французский физик, химик и механик).

В 1893 г. сенсацию вызвали опыты Муассана (**Фердинанд Фредерик Анри Муассан**, фр. **Ferdinand Frederic Henri Moissan**, 28.09.1852 - 20.02.1907 гг., французский химик, Нобелевская премия по химии, 1906 г.). В то время в некоторых железных метеоритах были обнаружены кристаллики алмаза. Теперь считают, что они образовались из графита от воздействия ударных волн при столкновении раскаленных метеоритов с Землей. Но знаменитый французский химик предположил, что алмазы образовались под действием давления, развивавшегося в тот момент, когда содержащее углерод расплавленное железо отвердело на космическом холоде. Он пришёл к убеждению, что необходимым условием для выделения углерода в форме алмаза, должны быть высокая температура и огромное давление. Только указанные условия заставят углерод плавиться и, переходя из жидкого состояния в твёрдое, - будет иметь место кристаллиза-

ция углерода в форме алмаза. Все указанные требования известным образом можно было выполнить, если подвергнуть быстрому охлаждению расплавленный чугун. Действительно, если охладить чугун очень быстро, вливая его в воду или в расплавленный свинец, то его поверхность будет затвердевать, оставаясь внутри ещё в жидком состоянии. Жидкая масса при дальнейшем охлаждении в свою очередь начинает затвердевать, выделяя растворённый углерод. Но так как чугун при переходе из жидкого состояния в твёрдое увеличивается в объёме, а здесь такому увеличению объёма мешает ранее образовавшаяся корка, то выделившийся углерод будет испытывать огромные давления. С учётом изложенного, А. Муассан решил повторить в лаборатории естественный процесс образования алмазов в метеоритах: он попытался быстро охладить расплавленный чугун. В этот период А. Муассан, изучая химические реакции, проходящие при очень высоких температурах, которые он получал с помощью вольтовой дуги в особой электрической печи, решил использовать свою высокотемпературную печь для получения алмазов. Он проделал в дне печи отверстие и под ним поставил сосуд с водой. В печи чугун расплавляясь, насыщался углеродом (сахарным углём), и капельки этого насыщенного углеродом расплавленного чугуна, падали в холодную воду. Внешние слои капелек, попадая в воду, быстро охлаждались и, сжимаясь, оказывали огромное давление на находящийся внутри и еще не успевший остыть насыщенный углеродом чугун. Получившиеся шарики затем растворялись в кислотах. В результате, учёному удалось обнаружить маленькие кристаллики более или менее правильной формы размером до 0,5-0,7 мм, которые не растворялись в кислоте. Эти кристаллики были очень твёрдые, и химический анализ (сжигание в кислороде) показал, что они состоят из чистого углерода. Четыре кристаллика были чёрного цвета, два желтоватых, остальные бесцветные. Три кристаллика с чёрными точками очень напоминали

бразильские алмазы. Один был исключительно правильной формы. Кристалл самой «чистой воды» А. Муассан назвал «регентом» [30, 39].

В том же году петербургский минералог К.Д. Хрущов [**Константин Дмитриевич Хрущов** (1852-1912 гг.), профессор Харьковского университета и Военно-медицинской академии] пытался получить алмазы из насыщенного графитом расплавленного серебра. Он также получил прозрачные кристаллы, которые обладали большой твёрдостью и не растворялись в кислотах [39].

Вскоре, однако, возникли сомнения в том, что это были действительно алмазы. Позже было установлено, что в этих опытах синтезировался не алмаз, а карбид кремния (муассанит), который обладает очень близкими с алмазом свойствами.

Муассонит впервые был найден на месте падения метеорита в каньоне Diabbo (Аризона) [40]. По таким ювелирным качествам, как «игра», прозрачность и бесцветность, муассонит превосходит бриллиант и уступает ему только в твердости и плотности: твёрдость муассонита по шкале Мооса - 9,25. Коэффициент преломления (основной показатель, обеспечивающий «игру» камня) у муассонита выше, чем у алмаза и равен 2,65 (у алмаза он равен 2,42). Так как муассонит по своим физическим характеристикам очень близок к алмазу, то при диагностике его легко спутать с бриллиантом.

В 1939 году, в работе [41], была опубликована статья О.И. Лейпунского: «Об искусственных алмазах» (**Овсей Ильич Лейпунский**, 29.04.1909-20.02.1977 гг., - советский физик, академик, директор Института высоких давлений АН СССР), в которой были изложены достаточно точные и надёжные параметры синтеза алмаза. Суть статьи заключалась в том, что автор продолжил расчеты термодинамических потенциалов и констант для алмаза и графита для температур свыше 1400K (свыше примерно 1100°C), ранее выполненных физико-химиками Ф. Россини и

Р. Джессупа (статья Ф. Россини и Р. Джессупа была опубликована в 1938 году). В своих расчётах О.И. Лейпунский пытался дойти до области, в которой оказалась бы устойчивой алмазная, и неустойчивой, графитовая фаза. О.И. Лейпунский провёл экстраполяцию методом интегрирования термодинамического потенциала углерода при температурах от 1400 до 3400K . **Экстраполяция** - это метод продолжения графика или таблицы значений (как бы по инерции) в ту область, в которой он пока не определен экспериментально. Такой прием очень важен и часто применяется. Но он рискован и требует веских обоснований (физических, химических, математических) того, что отклонение экстраполируемой характеристики от истинной неизвестной не будет слишком большим на некотором продлеваемом участке значений. В своих расчётах он физически обосновал допустимость пренебрежения сжимаемостью и расширением графита, а также справедливость приближенного равенства теплоемкостей алмаза и графита, которые входили в интегралы как формально переменные величины. О.И. Лейпунский нашел следующий аналитический вид уравнения линии равновесия на диаграмме алмаз - графит в области температур выше 1400K :

$$p \approx 5,5 + 26,4 \cdot 10^{-3} \cdot T, \quad (5.1)$$

(здесь T - температура, принята в Кельвинах, а p - давление в килобарах; $1 \text{ кбар} = 10^8 \text{ Па} = 10^2 \text{ МПа}$).

О.И. Лейпунский показал, что погрешность данной формулы составляет 10-12 %, что вполне приемлемо для практических целей синтеза алмаза. Теперь можно было выбирать точки фазовой диаграммы, т. е. пары значений p, T , при которых кристаллизуется именно алмаз, а графит неустойчив. Комментируя свои расчеты, О.И. Лейпунский писал: «Во-первых, надо нагреть графит не меньше, чем до 2000 градусов, чтобы атомы углерода могли переходить с места на место. Во-вторых, его надо при этом сжать чудовищным давлением, не меньше чем 60 тысяч атмосфер

($\approx 6 \text{ ГПа}$). Тогда он обязательно перейдёт в алмаз, подобно тому, как камень, подброшенный рукой, обязательно поднимется с земли в воздух». Далее О.И. Лейпунский сделал такой вывод: «Перестройки в решетке алмаза начинаются с $1700\text{--}1800^\circ\text{C}$. Поэтому температура в 2000K (1727°C) является минимальной для получения алмаза из графита в твердой фазе. Опыт должен производиться при таком давлении, когда алмаз при указанной температуре устойчивее графита, то есть при давлении порядка 60000 атм. ». Наряду с этим он подчеркивал, что этих двух условий недостаточно. Необходимо третье условие - подбор среды нахождения углерода, в которой можно было бы, не теряя в его подвижности, одновременно понизить температуру и давление кристаллизации алмаза, поддерживая эти параметры в подходящей области в течение хотя бы нескольких минут. В качестве такой среды, играющей роль катализатора, О.И. Лейпунский предложил жидкие металлы: железо, платину, родий. Следует отметить, что, несмотря на то, что о хорошей растворимости углерода в железе (до $3,5\%$ при 1500K) было уже известно, никто до О.И. Лейпунского не предлагал использовать это свойство при синтезе алмазов.

Построив адекватную количественную теорию синтеза алмазов, О.И. Лейпунский дал следующий прогноз: «Техника высоких давлений в настоящее время позволяет поддерживать в течение длительного времени давление 50000 атм. Дальнейшее увеличение этого предела до $60000\text{--}70000 \text{ атмосфер}$, по-видимому, осуществимо, хотя оно потребует очень большого труда при подборе соответствующих твердых сплавов. Нагрев графитовой массы до 2000°C при большом давлении представляет меньшие трудности и может быть осуществлен изнутри. Но всё же, опыт при $60000\text{--}70000 \text{ атм.}$ является опытом будущего, хотя, может быть, и весьма недалекого».

Теория, изложенная в статье О.И. Лейпунского, практически

была подтверждена через 15 лет: в ряде лабораторий стран мира, с соблюдением условий, сформулированных им, были получены искусственные алмазы. На рис. 9 представлена рассчитанная О.И. Лейпунским кривая равновесия между графитом и алмазом. По оси абсцисс отложено давление в ГПа , а по оси ординат температура, в градусах Кельвина. Поле, расположенное справа от кривой равновесия и охватывающее область высоких давлений, соответствует условиям стабильности алмаза. Поле, расположенное слева от кривой, соответствует условиям стабильности графита. Это означает, что если процесс выделения углерода происходит при температуре и давлении, которые соответствуют правому полю, то углерод будет образовывать кристаллы алмазов; если давление и температура соответствуют левому полю - образуются кристаллы графита.

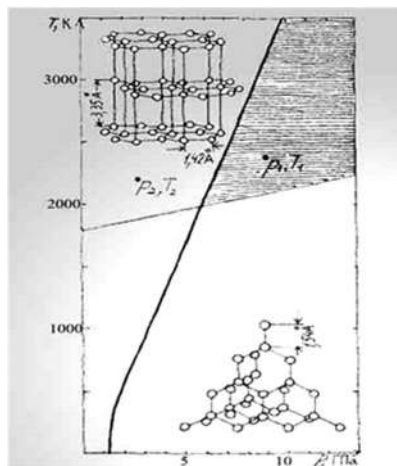


Рис. 9. Кривая равновесия между графитом и алмазом [41]

При давлениях и температурах, соответствующих точкам кривой равновесия, углерод будет выделяться в виде алмаза и графита одновременно. Алмаз, находящийся в условиях стабильности графита превращается в графит, а графит, помещенный в

условия стабильности алмаза, переходит в алмаз. Однако эти превращения при комнатной температуре протекают очень медленно. Поэтому в обычных условиях алмазы существуют миллионы лет. При нагревании, скорость превращения увеличивается.

При температуре 1800K и атмосферном давлении алмаз чернеет и быстро превращается в графит. **Температуру 1800K называют температурой графитизации алмаза.**

Прямое превращение графита в алмаз при комнатной температуре осуществить не удалось, даже подвергая графит огромному давлению в 40ГПа . Причина неудачи - необычайно малая скорость превращения при комнатной температуре. Для получения заметных количеств алмаза в этих условиях, процесс должен протекать миллионы лет. Лишь при температуре 3000K и давлении 12ГПа удалось получить из графита прозрачные бесцветные кристаллики алмаза.

Обеспечить условия прямого перехода графит - алмаз необычайно трудно, поэтому для производства алмазов используют иные процессы - например, выделение углерода из раствора в жидком металле (например, железе), требующее не столь высоких давлений и температур. Создать столь высокие давления с высокими температурами оказалось трудной задачей. Попытки американского ученого П. Бриджмена, основателя физики высоких давлений, получить алмазы в лаборатории окончились в 1940 году неудачей [**Перси Уильямс Бриджмен (Бриджман)**, англ. **Percy Williams Bridgman**, 21.04.1882 - 20.08.1961 гг., - американский физик, лауреат Нобелевской премии по физике, 1946 г., «за изобретение прибора, позволяющего создавать сверхвысокие давления, и за открытия, сделанные в связи с этим в физике высоких давлений»].

Согласно сообщению, опубликованному на сайте ИСМ (Института сверхтвёрдых материалов им. В.Н. Бакуля) [43], в феврале 1953 года в Швеции синтез алмаза осуществила группа

Е. Лундבלата (**E. Lundblat**) - Г. Лиандера (**H. Liander**) из исследовательского центра корпорации АСЕА, но результаты исследований они не успели опубликовать. В декабре 1954 года в США (г. Скенектеди), группой учёных, сотрудников научно-технологического центра корпорации «Дженерал электрик» (**«General Electric Company»**), американская электротехническая и радиоэлектронная компания, основана в 1892 году) в составе Т. Холл (**H. Tracy Holl**), Г. Стронг (**H. M. Strong**), Ф. Банди (**Francis P. Bundy**), Р. Венторф (**R. H. Wentorf**), был достигнут успех. На специальном оборудовании ими были синтезированы алмазы: под давлением 126600 кгс/см^2 при температуре 2430°C удалось получить из графита мелкие технические алмазы. Весной 1960 г. в Советском Союзе синтетические алмазы были получены группой Л. Ф. Верещагина, В. А. Галактионова, В. Н. Слесарева из Института физики высоких давлений (ИФВД) АН СССР в Москве.

Все эти результаты состоялись независимо друг от друга. Достижение, которого добивались многие выдающиеся ученые мира, заключалось в том, что впервые были синтезированы алмазы при сверхвысоких давлениях и высокой температуре нагрева из металлоуглеродной реакционной смеси. В основе всех трёх способов получения искусственных алмазов была одна научная основа, - теоретическая разработка российского ученого О. И. Лейпунского «Об искусственных алмазах», которая была опубликована еще в 1939 г.

В начале 60-х годов XX века советские ученые Б. Дерягин и Б. Спицын, и независимо от них, американец В. Эверсол, предложили принципиально иной *CVD* - способ получения алмаза, не требующий использования больших давлений. Суть его состоит в том, что углеродсодержащий газ (например, метан) в смеси с водородом и кислородом разлагают при атмосферном или пониженном давлении, и атомы углерода осаждаются на поверхности

затравочных кристаллов алмаза, что приводит к их росту. Однако получаемые кристаллы имели ограничения по качеству [42].

Несмотря на определенные успехи в деле выращивания алмазов, оставалась одна нерешенная задача - получение крупных монокристаллов ювелирного качества. Лишь в 1967 году Роберт Венторф запатентовал способ («метод температурного градиента»), позволивший решить данную проблему [42]. Движущей силой кристаллизации алмаза в этом методе является перепад концентрации растворенного в металле углерода, обусловленный разностью температур в реакционном объеме. Источник углерода располагают в наиболее горячей зоне, а алмазную затравку (кристалл алмаза размером около 0,5 мм), в области с более низкой температурой. Металл-растворитель плавится и насыщается углеродом. Однако степень насыщения из-за разницы температур будет неравномерной. Равновесная концентрация углерода в расплаве на границе раздела расплав - источник углерода будет выше, чем на границе раздела расплав - алмазная затравка. Возникающий градиент концентрации приводит к диффузии углерода от источника к затравочным кристаллам, у которых расплав оказывается перенасыщенным - из него происходит осаждение углерода, вызывающее рост алмазного кристалла-затравки. Этот остроумный метод, основанный на хорошем понимании того множества процессов, которые происходят в термодинамически неравновесных средах, - в данном случае перепад температур, одновременно обеспечивает доставку нужного для роста алмаза углерода и гарантирует его осаждение на затравку.

Постепенно аппаратура и методы получения крупных монокристаллов совершенствовались. В настоящее время можно выделить две наиболее распространенные технологии: выращивание алмаза из углеродсодержащей газовой смеси и кристаллизация в условиях высоких статических давлений и температур. Оба метода позволяют создавать крупные и структурно совершенные

кристаллы и управлять их химическим составом.

В последнее время широкое распространение получил метод роста алмаза из газовой фазы, активированной микроволновым излучением. При этом углеродсодержащий газ (например, метан) в смеси с водородом ионизируется, попадая в зону действия излучения, создаваемого сверхвысокочастотным генератором. Из образовавшейся плазмы, содержащей атомарный углерод, происходит его осаждение на подложку, где и растет сам кристалл. В качестве подложки для получения монокристаллов используются пластины из выращенного или природного алмаза. Температуру подложки за счет нагрева плазмой поддерживают в диапазоне $800-1000^{\circ}\text{C}$. Параметры процесса должны строго контролироваться, так как все они, включая кристаллическое совершенство подложки, ее температуру и соотношение ионов в плазме, сильно влияют на качество растущего алмаза. Большинство получаемых по данной технологии кристаллов имеет коричневатый оттенок, и требуют последующей термообработки для улучшения цвета [42].

Самыми известными компаниями, использующими данную технологию, являются: Element Six, Apollo Diamond (США), Геофизическая лаборатория Института Карнеги (США). Представители последнего в 2004 году сообщили о выращенном ими бесцветном монокристалле алмаза массой 10 карат (2 с), высотой 12 мм и достигнутой скорости роста $\approx 0,1 \text{ мм/ч}$, то есть данный образец вырос за 5 суток.

Другая технология использует метод температурного градиента и прессовое оборудование, позволяющее поддерживать продолжительное время давление порядка 5–6,5 ГПа при температуре $1350-1800^{\circ}\text{C}$.

Выращиванием крупных монокристаллов алмаза ювелирного качества по данной технологии занимается ряд промышленных компаний и научных институтов по всему миру, в том числе:

De Beers, Sumitomo Electric Industries (Япония), Gemesis (США), а также несколько предприятий и лабораторий в России (Новосибирск, Москва, Троицк), Белоруссии и Украине. Большинство получаемых ими кристаллов (желтые, желто-коричневые алмазы) содержат в своей кристаллической решетке значительное количество одиночных атомов азота. Азот растворяется в расплавленном металле и активно захватывается растущим кристаллом. Привлекательность азотсодержащих кристаллов для выращивания обусловлена тем, что при прочих равных условиях скорость их кристаллизации существенно выше, чем скорость роста высокочистых по азоту монокристаллов алмаза.

К настоящему времени самым крупным рукотворным азотсодержащим алмазом является кристалл технического качества (из-за наличия крупных металлических включений) весом 34,8 карата ($\approx 7\text{ г}$), выращенный в исследовательском центре компании De Beers за 600 часов, то есть за 25 дней [42].

5.14. Применение технических алмазов

Благодаря своей красоте алмазы издавна привлекают внимание людей. Короны и скипетры царей были украшены сверкающими бриллиантами, - гранёными алмазами. С конца XIX века алмазы ценились благодаря их твёрдости. Был изобретён алмазный бур позволяющий бурить твёрдые горные породы значительно быстрее любого другого бура. Появились шлифовальные круги с алмазной крошкой, которые позволили шлифовать поверхности материалов, имеющих большую твёрдость. Были созданы алмазные резцы, свёрла, фрезы и другие различные режущие инструменты, способные обрабатывать сверхтвёрдые сплавы и сверхтвёрдые материалы. Из драгоценной вещицы алмаз превратился в один из незаменимых инструментов, нашед-

ших применение в машиностроении, нефтедобывающей промышленности, медицине и науке. Началось широкое применение технических алмазов, непригодных для ювелирных изделий, в том числе мелких, не очень чистых, дефектных.

Появились скальпели с алмазными лезвиями, имеющими сверхтонкие края (от 250 до 600 ангстрем). Эти скальпели позволяют уменьшить ширину разрезов, что весьма важно для современной хирургии. Разрезы, выполненные алмазным скальпелем, быстро заживают. Подобные лезвия имеют стойкость значительно выше, чем лезвия, изготовленные из высококачественных сталей, они легко дезинфицируются. Алмазы нашли применение в лазерных устройствах для прижигания разрезов и ран.

Кристалл алмаза позволяет нескольким сигналам на разных частотах пройти одновременно по кабелю, что даёт возможность использовать его в области телекоммуникаций.

Наряду с перечисленными достоинствами, алмаз способен выдерживать высокое напряжение и большие температурные колебания.

6. ЛОНСДЕЙЛИТ

Лонсдейлит или гексагональная разновидность алмаза $P6_3/mmc$ - одна из аллотропных модификаций углерода. Английское название: **Lonsdaleite**.

Лонсдейлит, - название минерала, официально признанного в 1967 году международной организацией IMA (**International Mineralogy Association**). Зарегистрирован лонсдейлит международной организацией IMA в 1966 году (IMA 1966-044).

Лонсдейлитом, минерал предложил назвать **Клиффорд Фрондель** [(англ. **Clifford Frondel**), Гарвардский минералог, ку-

ратор Минералогического музея и профессор минералогии с 1946 года, вплоть до своей отставки в 1977 году]. Так он предложил назвать редкую форму метеоритного алмаза ещё при жизни одной из первых женщин-учёных, женщины-кристаллографа, Кэтлин Лонсдейл (**Kathleen Lonsdale**, 1903-1971 гг.), как бы намекая на то, что лонсдейлит встречается в природе так же редко, как попадались в то время женщины в преимущественно мужской среде учёных, а также подчёркивая уникальность её работы, которую она успешно продолжала на протяжении всей своей жизни.

Лонсдейлит был открыт в 1966 году или ранее (более точной информации не существует), первая публикация о лонсдейлите: - 1967 год [44].

В лабораторных условиях (**General Electric Company**) лонсдейлит был синтезирован в 1966 году [44]. О лонсдейлите, гексагональном полиморфе алмаза, было сообщено также в работе [45]. Примерно в это же время лонсдейлит впервые обнаружили в метеоритных кратерах, о чём было объявлено на ежегодном 29-м съезде Метеоритного Общества (**the Meteoritical Society**) в Вашингтоне.

Впервые лонсдейлит был найден в кратере **Barringer** в штате Аризона, США. Наряду с указанным, лонсдейлит был обнаружен в кратере Попигай, а также в районе взрыва Тунгусского метеорита в России, в импактитовой структуре Садбери в Канаде, и в кратере **Nordlinger Ries**, в Германии [согласно информации, изложенной в Большом Энциклопедическом Словаре (БЭС), «**импактит**», горная порода, переплавленная при ударе и взрыве метеорита. Состоит из плотного или пузырчатого стекла того же химического состава, что и исходная порода (напр., гнейсы, песчаники). В импактите обнаружены железоникелевые шарики, лештельерит, коэсит, стишовит, алмаз].

В течение долгого времени лонсдейлит получали методом

синтеза исключительно из графита, путём колоссального сжатия. Позже было доказано, что «гексагональный алмаз» также может быть получен из кубического алмаза.

Существует версия, что лонсдейлит формируется в момент столкновения метеорита с поверхностью Земли из графита, входящего в состав метеорита. Под действием огромных температур и давления происходит превращение графита в алмаз, но при этом сохраняется структура гексагональной кристаллической решётки графита.

Однако, в работе [46], Ханнеман и др. сообщали, что новый полиморф углерода, шестиугольный алмаз, обнаружен в метеоритах каньона **Diablo and Goalpara** (исследователи отмечали, что подобный минерал был синтезирован в лабораторных условиях [44] при высоких давлении и температуре). Исследователи сообщали, что полученные результаты дают убедительные доказательства того, что алмазы, найденные в этих метеоритах, были образованы благодаря мощным ударным давлениям, действующим на кристаллические включения графита, присутствующего в метеорите до столкновения с Землёй, а не путем дезинтеграции больших, статически выращенных алмазов, как предполагают некоторые теории.

Лонсдейлит - это гексагональная полиморфная модификация алмаза. Первоначальная характеристика лонсдейлита была предложена американским учёным Bundy F.P. Полиморфную модификацию углерода типа вюртцита, он назвал «гексагональным алмазом» [44].

Первоначальное название «Лонсдейлит», закрепилось за ним до сих пор. Иногда лонсдейлит называют одной из аллотропных модификаций углерода с гексагональной кристаллической решёткой, однако, не все учёные согласны с таким определением ссылаясь на то, что неправильно считать лонсдейлит самостоятельной аллотропной модификацией. Кристаллическая решётка

лонсдейлита состоит только из атомов углерода, как и у алмаза (рис. 10). По этой причине лонсдейлит получил своё второе название, - гексагональный алмаз.

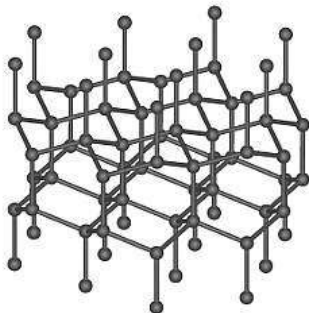


Рис. 10. Компьютерная модель фрагмента кристаллической структуры лонсдейлита [47]

Его отличие от алмаза заключается в том, что элементарная ячейка лонсдейлита содержит четыре атома, а ячейка алмаза - восемь. Атомы углерода в лонсдейлите находятся в sp^3 - гибридизации.

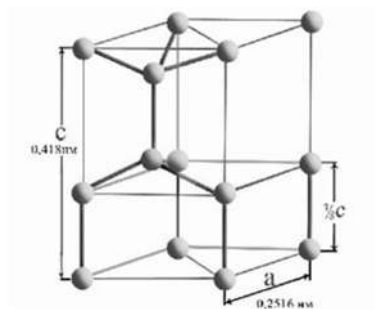


Рис. 11. Гексагональная элементарная ячейка лонсдейлита

Гексагональная элементарная ячейка лонсдейлита имеет параметры [44]: $a = 2,516 \text{ \AA}$, $c = 4,18 \text{ \AA}$ (рис. 11).

Лонсдейлит и алмаз имеют одинаковые валентные углы, рав-

ные $109^{\circ}28'16''$ [согласно информации, изложенной в физической энциклопедии, «валентный угол» - угол, образованный направлениями химических связей, исходящими из одного атома. Знание валентных углов необходимо для определения геометрии молекул].

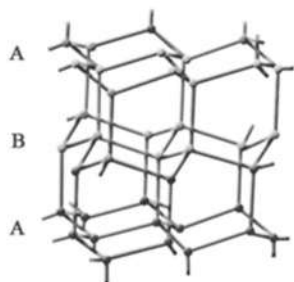


Рис. 12. Укладка слоёв лонсдейлита

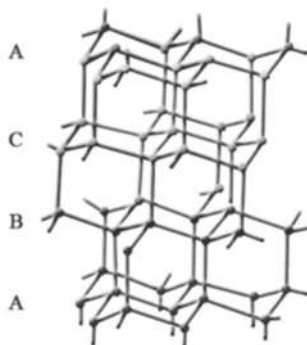


Рис. 13. Укладка слоёв алмаза

Решетки лонсдейлита и алмаза отличаются способом упаковки. Для лонсдейлита характерна двухслойная упаковка типа (...АВАВ...), где каждый последующий тетраэдрический слой повернут на 60° по отношению к предыдущему (рис. 12).

Для алмаза характерна трехслойная упаковка типа (...АВ-САВС...), где все слои построены из одинаковых координационных тетраэдров (рис. 13). Алмаз в этом плане одинаков с α -графитом, только алмазная плоскость «гофрированная».

Лонсдейлит относится к химическому классу металлоидов, химическая формула - C .

Плотность лонсдейлита: расчётная - $3,51 \text{ г/см}^3$, что соответствует плотности алмаза; измеренная - $3,2 \text{ г/см}^3$. Он не радиоактивен. Твёрдость по шкале Мооса, - 7-8. Цвет: коричневато-жёлтый. Блеск: алмазный. Оптические свойства: прозрачный, коэффициент преломления от 2,40 до 2,41. Сингония: гексагональная.

Обычные размеры лонсдейлита - это кристаллы, видимые только под микроскопом.

Лонсдейлит впервые был синтезирован Bundy F. P. и Kasper J. S (Ф. Банди и Дж. Каспером) из графита при давлении превышающем 13 ГПа и температуре более 1000°C [44].

Группой исследователей в том числе, института геологии Коми Научного Центра Уральского Отделения Российской Академии Наук (Коми НЦ УрО РАН), Сыктывкар (Т.Г. Шумилова, С.И. Исаенко, Б.А.Макеев), Всероссийского Научно-Исследовательского Геологического Института им. А.П. Карпинского, Санкт-Петербург (В.Л. Масайтис), Центра Электронной микроскопии Ахенского университета, Ахен, Германия (Е. Майер) и Института Технической Физики и Материаловедения, Научного Центра Естественных Наук Венгерской Академии Наук, Будапешт, Венгрия (В.К. Кис), были проведены детальные исследования алмазов двух классических генетически разных объектов Попигайской астроблемы в Восточной Сибири и Кумдыкольского месторождения алмазов в метасоматически переработанных метаморфических породах Кокчетавского массива в Казахстане [48]. В ударно-метаморфизованных гнейсах и импактитах Попигайской астроблемы лонсдейлит находился в составе агрегатов с поликристаллами кубического алмаза. В метаморфических породах Кумдыкольского месторождения лонсдейлит обнаружен не только в сростании с микрокристаллами кубического алмаза скелетного габитуса, но и в виде самостоятельных кристаллов и частиц, размером до 5 мкм. Идентификация и детальное изучение углеродных фаз были проведены исследователями с применением обширного комплекса высокоразрешающих микроскопических и спектроскопических методов, включая просвечивающую электронную микроскопию атомарного разрешения, рамановскую спектроскопию, спектроскопию потерь энергии электронов.

В результате выполненных работ, проведённых авторами исследования, **впервые были получены комплексные данные, подтверждающие существование лонсдейлита, в том числе в виде обособленных монокристаллических частиц и когерентных структур с кубическим алмазом в породах Кумдыкольского месторождения (рис. 14).**

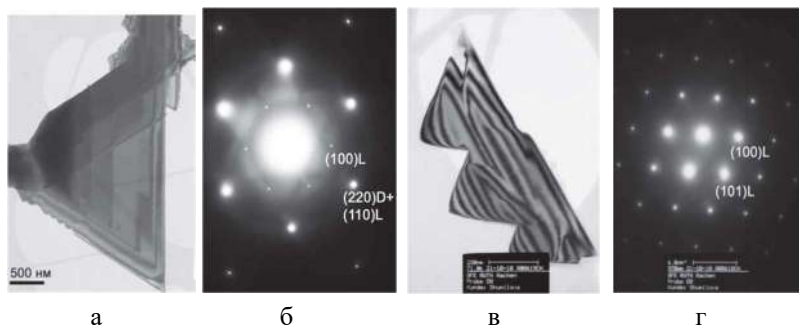


Рис. 14. Данные просвечивающей электронной микроскопии лонсдейлита из Кумдыкольского месторождения [46]: а - участок микрокристалла кубического алмаза с монокристаллическим лонсдейлитом; б - картина его электронной дифракции; в - обособленный монокристаллический лонсдейлит; г - картина его электронной дифракции. Наличие субпараллельного чередования светлых и темных зон на снимках светлого поля вызвано эффектом дифракции различной толщины частицы

Установлен новый тип природного лонсдейлита, приуроченного к регионально метаморфизованным метасоматически измененным породам. На основе термостимулированной кинетики спектральных характеристик авторами исследования была разработана методика диагностики лонсдейлита с помощью рамановской спектроскопии, позволяющая отличать его от нанокристаллических кубических алмазов. Наряду с этим, авторами был установлен эффект термостимулированного рамановского сдвига лонсдейлита.

Обнаружено, что лонсдейлит под влиянием лазерного излучения проявляет отличную от кубического алмаза динамику рамановского сдвига. На основе данного эффекта исследователями была разработана методика диагностики монокристаллического лонсдейлита с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света, позволяющая корректно диагностировать лонсдейлитовую фазу, как в отдельных обособлениях, так и в тесном когерентном срастании с кубическим алмазом.

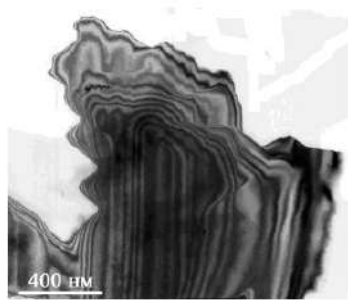


Рис. 15. Монокристаллический лонсдейлит [48]
(данные просвечивающей электронной микроскопии)

На рис. 15 представлен снимок монокристаллического лонсдейлита, полученный посредством просвечивающей электронной микроскопии.

В 2009 году в журнале *Physical Review Letters* [49] было опубликовано сообщение о том, что интересные численные эксперименты провела группа физиков из шанхайского университета Цзяо Туна (Shanghai Jiao Tong University) и университета Невады (University of Nevada, Las Vegas). Учёные установили, что два, в общем-то, известных, хотя и крайне редких материала, при определённых условиях могут модифицироваться так, что будут заметно превосходить по твёрдости алмаз. Хотя номинально самым твёрдым материалом считается алмаз, исследователи открыли, что, по меньшей мере, два материала под высоким

давлением, развиваемым индентором (это предмет, вдавливаемый с фиксированным усилием в поверхность материала для измерения твёрдости последнего) претерпевают такое изменение, что становятся твёрже алмаза.

Первый из этих материалов - вюртцитный нитрид бора - $w-BN$. **Вюртцит (Wurtzite)** - это специфическая кристаллическая структура, названная по одному минералу. Согласно геологической энциклопедии, минерал «вюртцит» назван по имени французского химика **Ш. А. Вюртца (Ch. A. Wurtz)**. Это минерал класса сульфидов, ZnS . Обычно он содержит 60–63% Zn , до 8% Fe , 1–1,5% Cd (редко до 3,7%), небольшие примеси Ge , Mn , Pb . Вюртцит - полиморфная модификация ZnS гексагональной сингонии. В природе, наряду с кубическим сфалеритом, встречаются пять разновидностей (политипов) вюртцита и их закономерные сростания. Наиболее распространён так называемый собственно вюртцит, политип с двумя слоями ZnS_4 - тетраэдров в элементарной ячейке. В основе кристаллической структуры вюртцита. - плотнейшая гексагональная упаковка атомов серы. Вюртцит образует мелкие пирамидальные кристаллики с горизонтальной штриховкой на гранях, реже таблитчатые кристаллы. Типичны радиально-лучистые агрегаты, а также скрытокристаллические концентрически-зональные колломорфные выделения. Цвет зависит от содержания Fe : от светло-желтоватого до тёмно-красно-коричневого и почти чёрного; вюртциты, богатые Cd , - оранжевые, зелёные, бурые. Блеск смолистый, на плоскостях спайности - сильный стеклянный. Светлые вюртциты прозрачны, тёмные - непрозрачны или просвечивают. Вюртцит хрупкий. Твёрдость по шкале Мооса 3,5-4. Плотность, - $4,02/см^3$ (до $4,52/см^3$ у вюртцитов, богатых Cd). Вюртцит в основном минерал гидротермальных руд, встречается также в осадочных породах, в сидеритовых и глинистых конкрециях. В зоне окисления легко изменяется с образованием гемиморфита и смитсонита,

ярко-жёлтого порошкового гринокита CdS .

В случае с нитридом бора она (структура) вроде бы не придаёт ему колоссальной твёрдости, но, как выяснилось, под давлением в месте контакта с индентором $w-BN$ претерпевает структурные преобразования с перераспределением межатомных связей. Созданная модель этой новой структуры позволила подсчитать, что под высоким сжимающим усилием, после начала деформации, $w-BN$ модифицируется так, что становится на 78% твёрже, чем раньше. А именно - его показатель вырастает до 114 GPa , что выше, чем у обычного алмаза в аналогичных условиях (примерно 97 GPa).

Тот же механизм, утверждают авторы работы, действует и в случае высокой нагрузки, прилагаемой к лонсдейлиту. В обычных условиях твёрдость лонсдейлита ощутимо ниже твёрдости классического алмаза. Но под давлением лонсдейлит также претерпевает структурные изменения, в результате которых, его твердость увеличивается. Авторы работы изучали причины появления необычайной прочности лонсдейлита. Эту прочность не могли предсказать имеющиеся компьютерные модели. Ученым удалось объяснить ее, создав собственную модель, которая учитывала так называемые поперечные силы, возникающие в кристаллической решетке под давлением. В результате, исследователям удалось установить, что при воздействии давлением сжатия, связи между атомами в решетке лонсдейлита перестраиваются особым образом. При этом объем образца сохраняется, а его твердость увеличивается. Воздействуя определенными нагрузками на лонсдейлит, исследователям удалось довести твердость полученного материала до крайне высоких значений. Оказалось, что обработанный соответствующим образом образец лонсдейлита ломается при давлении 152 GPa (миллиарда паскалей), в то время как алмазы разрушаются при давлении в 97 GPa , то есть твёрдость его увеличивается на 56,7 процента. По словам исследова-

телей, маловероятно, что новый материал найдет широкое применение: это связано с крайней сложностью его получения. Однако, как отмечают исследователи, композитные материалы на основе лонсдейлита представляются вполне реализуемыми.

7. КАРБИН

До начала шестидесятых годов XX века во всём мире считалось, что существуют лишь две кристаллические формы чистого углерода, а именно трёх и двумерные полимеры, т. е. алмаз и графит. Оба вида кристаллического углерода широко распространены в природе и известны человечеству с древнейших времён. Несмотря на это, многие исследователи считали, что существование углерода, элемента с богатейшей из всей Периодической Системы химией, не может ограничиваться только двумя аллотропными модификациями. Должна существовать ещё и третья, - линейная форма чистого углерода. Так считали учёные. В связи с этим, вопрос о возможности существования форм углерода с *sp*-гибридизацией атомов теоретически неоднократно рассматривался специалистами.

Ещё в 1885 году немецкий химик Адольф фон Байер пытался синтезировать одномерный (цепочечный) полимер из производных ацетилена ступенчатым методом [**Иоганн Фридрих Вильгельм Адольф фон Байер** (нем. **Johann Friedrich Wilhelm Adolf von Baeyer**), 31.10.1835 - 20.08.1917 гг., - немецкий химик-органик, лауреат Нобелевской премии по химии, 1905 г., основатель концерна Байер]. Однако получить полиин (соединение, содержащее в молекуле не менее трех изолированных или сопряженных связей $C \equiv C$), ему не удалось. Он получил углеводород, состоящий из четырех молекул ацетилена, соединенных в цепочку, оказавшийся чрезвычайно неустойчивым [**углеводороды**, - органи-

ческие соединения, состоящие исключительно из атомов углерода и водорода. Углеводороды считаются базовыми соединениями органической химии; все остальные органические соединения рассматривают как их производные. Так как углерод имеет четыре валентных электрона, а водород - один, простейший углеводород, - метан (CH_4)]. Неустойчивость низших полиинов стала для Байера основанием для создания теории напряжения, в которой он утверждал, что получение цепочечного углерода невозможно. Доказательства известного во всём мире учёного привели к тому, что интерес большинства исследователей к синтезу полиинов, надолго исчез [21].

Важным стимулом для возобновления работ в этой области стало открытие в 1930-е годы представителей полиацетиленового ряда в природе. В некоторых растениях и низших грибах были обнаружены соединения полиинового ряда, которые содержали до пяти сопряжённых ацетиленовых группировок.

Одними из первых, кто в 1960 году получил положительные результаты, приведшие к открытию новой линейной формы углерода, были сотрудники лаборатории высокомолекулярных соединений Института элементоорганических соединений Академии наук СССР (ИНЭОС АН СССР) **А.М. Сладков, В.И. Касаточкин, В.В. Коршак и Ю.П. Кудрявцев**. Они получили Диплом на открытие, определяемое следующей формулой: «Экспериментально установлено неизвестное ранее явление существования новой кристаллической формы углерода карбина, характеризующейся в отличие от алмаза и графита, цепочечным (линейным) строением углеродных макромолекул». Открытие было зарегистрировано в Государственном реестре СССР от 07.12.1971 года за №107, с приоритетом от 04.11.1960 г.

По предложению советского химика А.М. Сладкова [50], эта форма углерода получила название «**карбин**» [от лат. **carboneum** (углерод) с окончанием «ин», принятым в органической химии

для обозначения ацетиленовой связи].

Исторически, первым методом получения карбина была окислительная дегидрополиконденсация ацетилена. Авторы пропускали ацетилен через водно-аммиачный раствор соли $Cu(II)$ и наблюдали быстрое образование черного порошкообразного осадка, судя по всему, полиацетиленидов меди. В сухом состоянии этот порошок взрывался при нагревании, а во влажном - при детонации. В полиине, очищенном от меди и примесей других компонентов реакционной среды, содержание углерода достигало 90%. Лишь многочасовое нагревание образцов полиина при $1000^{\circ}C$ в вакууме, позволяло получить аналитически чистые образцы карбина. Подобная обработка приводила не только к очистке, но и к частичной кристаллизации полиацетилена.

Кумуленовая модификация карбина (β -карбин) была получена по специально разработанному А.М. Сладковым двухстадийному методу.

На первой стадии проводили поликонденсацию недооксида углерода (C_3O_2) с димагнийдибромацетиленом по типу реакции Гриньяра с образованием полимерного гликоля [**Франсуа Огюст Виктор Гриньяр** (фр. **François Auguste Victor Grignard**), 06.05.1871 - 13.12.1935 гг., - французский химик-органик, лауреат Нобелевской премии по химии, 1912 г. Разработал способ получения смешанных магнийорганических соединений (реактивы Гриньяра) и показал возможность их широкого использования в органическом синтезе].

На второй стадии этот полимерный гликоль восстанавливали действием хлорида двухвалентного олова в кислой среде. Высокомолекулярный кумулен представлял собой нерастворимый темно-коричневый порошок с развитой удельной поверхностью $200-300 м^2/г$ и плотностью $2,25 г/см^3$. При многочасовом нагревании при $1000^{\circ}C$ и пониженном давлении поликумулен частично кристаллизовался. В полученном после такого отжига

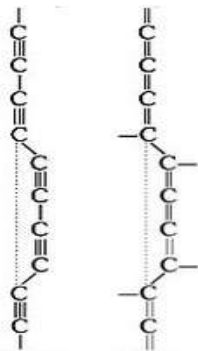
продукте, с помощью просвечивающей электронной микроскопии были обнаружены два типа монокристаллов, соответствующих α - и β - модификациям карбина.

Авторы открытия карбина предложили модель его кристаллической структуры в виде совокупности цепочек кумуленового или полиинового типа, упакованных в кристаллы за счет Ванн дер-Ваальсовых сил. Предполагалось, что цепочки прямолинейные, так как каждый атом углерода находился в состоянии sp - гибридизации [51]. При полном отсутствии химических межмолекулярных сшивок, между цепочками получался первоначально постулированный карбин, т.е. совокупность химически не связанных прямолинейных цепочек. Поэтому параметр « c » кристаллической ячейки должен иметь два значения 2,9 и 1,3 Å для α - и β -карбина, соответственно. Реальные же значения этого параметра изменялись от 7,68 до 15,36 Å, по причине чего, А.М. Сладков пришел к заключению о множестве карбиновых форм углерода, о существовании бесконечно большого числа регулярных углеродных полимеров. Указанное несоответствие было устранено Р.Б. Хайманном (**Роберт Хайманн**, доктор минералогии, заведующий кафедрой Института минералогии при Техническом университете «Фрайбергская горная академия», Германия) предположившим, что внутри цепочек есть зигзаги, в которых углы этих зигзагов равны 120° , а расстояния между ними (длина прямой части цепочки) определяются статистически. Зигзаги в цепочках завершают период идентичности в кристалле. Вероятно, в реальных объектах отдельные углеродные цепочки сшиты друг с другом, причем сшивки расположены с той или иной частотой и периодичностью, а протяженность линейных фрагментов разная.

В настоящее время установлено, что структуру карбина образуют атомы углерода (рис. 16), собранные в цепочки двойными связями (β -карбин) или чередующимися одинарными и трой-

ными связями (α -карбин).

Полимерные цепочки имеют химически активные концы (т.е. несут локализованный отрицательный заряд) и изгибы с цепочечными вакансиями, в местах которых цепочки соединяются между собой за счет перекрывания π -орбиталей атомов углерода.



α - цепочка β - цепочка

Рис. 16. α - цепочка (полииновое строение),
 β - цепочка (поликумуленовое строение) карбина [51]

Внешне карбин выглядит как черный мелкокристаллический порошок.

7.1. Свойства карбина

Плотность его, по данным разных авторов, изменяется от 1,9 до $3,30 \text{ г/см}^3$. Карбин полупроводник n – типа (с шириной запрещенной зоны $1 - 2 \text{ эВ}$). Он восполняет недостающее звено в спектре углеродных материалов: алмаз - диэлектрик, графит - проводник.

На рис. 17 показано схематическое изображение цепочечной формы углерода [51].

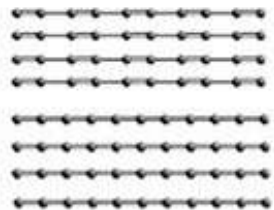


Рис. 2.17. Схематическое изображение цепочечной формы углерода (α - и β - карбин)

На рис. 18 изображена структура кристаллической решётки карбина [50].

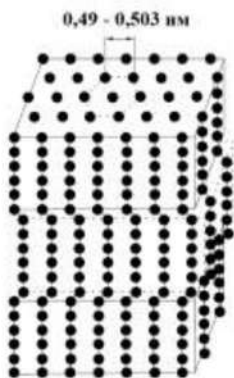


Рис. 18. Структура кристаллической решетки карбина

У карбина обнаружены фотоэлектрические свойства: под действием света электропроводность карбина сильно увеличивается. На этом свойстве основано первое практическое применение карбина в фотоэлементах. Важно отметить, что карбин не утрачивает фотопроводимости даже при температуре до 500°C , которая намного больше, чем у других материалов того же назначения.

По величине теплоемкости, аллотропные формы углерода располагаются в ряд: алмаз < графит < карбин, что согласуется с

жесткостью колеблющегося каркаса этих систем. Средняя теплота сгорания карбина значительно меньше, по сравнению с графитом и алмазом. По мнению В.В. Коршака и соавторов открытия, карбин более термодинамически устойчив, чем графит (Коршак Василий Владимирович, 09.01.1909 - 14.06.1988 гг., один из основоположников советской химии высокомолекулярных соединений). При нагревании карбин переходит в графит. Считается, что β - карбин является метастабильной фазой и легко переходит в α - карбин и алмаз, т.е. α - карбин более устойчивая модификация. В то же время, обнаружено, что при высоких давлении и температуре, происходит превращение полиина в поликумулен (менее плотной фазы в более плотную).

Карбин обладает полупроводниковыми свойствами, - под действием света его проводимость сильно увеличивается. За счёт существования разных типов связи и разных способов укладки цепей из углеродных атомов в кристаллической решетке, физические свойства карбина могут меняться в широких пределах. Карбин устойчив при нагревании без доступа воздуха выше 2000°C . При температурах около 2300°C , наблюдается его переход в графит [51].

Предполагается, что кристалл линейно-цепочечного углерода должен обладать уникальными свойствами: большой твёрдостью, одномерной проводимостью (солитонного типа), возможностью легирования, ферромагнетизмом и, возможно, высокотемпературной сверхпроводимостью. Мингджи Луи (**Mingjie Liu**), совместно с коллегами из университета Райс (**Василий Артюхов, Хункян Ли, Фэнгбо Ксу и Борис Якобсон**), с целью пополнения характеристик карбина, используя математические методы, основанные на достаточно известные в науке свойства атомов углерода, проведя механические тесты на растяжение, изгиб, кручение и деформацию атомной структуры, рассчитали прочность карбина. Согласно их расчётам, для того, чтобы разорвать

одну цепочку атомов в молекулярной структуре карбина, необходима сила приблизительно равная $10nH$. Указанная сила превосходит силу, необходимую для разрыва связей атомов в любых других известных материалах. Суперматериал (так исследователи называли карбин в своей публикации) примерно в два раза жёстче, чем самые жёсткие материалы и имеет удельную прочность равную $6,0 - 7,5 \cdot 10^7 \text{ Нм/кг}$, что превосходит прочность графена ($4,7 - 5,5 \cdot 10^7 \text{ Нм/кг}$). Исследователями было теоретически предсказано, что карбин может быть стабильным и устойчивым при температурах до 2700°C [52].

Исследователи сообщили также, что карбин и наноструктуры на основе карбина, с учётом их уникальной прочности и лёгкости (единица массы материала), могут произвести революцию в области нанотехнологий. Следует отметить, что в данных расчётах речь идёт о прочности идеальных материалов, абсолютно не содержащих дефектов. Наряду с этим учёные выяснили, что молекулы карбина практически не растягиваясь, остаются при этом удивительно гибкими и имеют весьма высокую химическую устойчивость. Несмотря на то, что карбин не растягивается, он способен изогнуться в арку или в круг. Изгиб цепочки карбина приводит к возникновению дополнительного напряжения между атомами углерода, что смещает электрическую запрещённую зону этого материала, придавая ему ярко выраженные полупроводниковые свойства. Эта особенность может быть использована в различных микроэлектромеханических системах в качестве своеобразного датчика и регулятора положения. Также было установлено, что, добавляя в конец карбиновой цепи молекулы различных веществ, например, метилена (CH_2), можно вызвать искусственное искривление молекулы и даже сформировать ее в виде спирали, аналогичной спирали молекулы ДНК. Добавляя в конец карбиновой цепи атомы кальция, можно превратить цепочку атомов углерода в материал, интенсивно связывающий во-

дород, что позволит из полученного материала изготавливать устройства для хранения экологически чистого водородного топлива, - топлива будущего.

Необходимо также отметить, что подобно графену, карбин имеет толщину всего в один атом [53]. Это означает, что в расчёте на единицу массы материала, карбин обладает относительно большой площадью поверхности, что делает его наиболее эффективным при создании устройств, для хранения электрической энергии (площадь поверхности электрода прямо пропорциональна энергетической плотности), для аккумуляторных батарей и суперконденсаторов, в которых главную роль играет эффективная площадь поверхности электродов.

Карбин можно обнаружить в межзвёздной пыли или в очень сжатом графите. Создать его в лабораторных условиях весьма сложно. В 2010 году учёные, проводившие одни из последних экспериментов, благодаря использованию специальных защитных групп, смогли синтезировать соединение, создав всего лишь небольшую цепочку карбина, включающую в себя сорок четыре атома.

Что касается химических свойств карбина, то он оказался стабильной аллотропной формой углерода при высокой температуре и низком давлении. Он, особенно в кристаллическом состоянии, обнаруживает инертность к различным окислителям. По отношению к кипячению в смеси концентрированных азотной и серной кислот, он ведёт себя подобно алмазу. Только взаимодействие карбина с озоном приводит его к полной деструкции (от лат. **destructio**, - **разрушение**).

По химической инертности карбин приближается к алмазу. Это его свойство легло в основу препаративного метода очистки кристаллической части карбина от аморфной, а также для выделения его из различных углеродных материалов. По отношению к другим химическим агентам, карбин также инертен: так, взаи-

модействие его с хлором начинается при температуре выше 800°C и сопровождается деструкцией и образованием различных полихлоридов неопределённого строения, не происходит реакции гидрирования суспензии карбина в спирте при температуре 200°C и давлении 200 атм на никеле Ренея. Несмотря на наличие в структуре двойных и тройных связей, карбин не реагирует с водородом в присутствии гомогенных или гетерогенных катализаторов. Согласно публикациям, карбин проявляет каталитическую активность в реакциях дегидрирования и дегидратации. Благодаря особенностям своей кристаллической структуры карбин может образовывать соединения включения (соединения внедрения) с металлами.

Карбин получается в виде волокон, порошка, пленок с разнообразной структурой: длинные неупорядоченные цепи, аморфный и квазиаморфный материал с микрокристаллическими включениями, послойно ориентированные цепочки. Частицы кристаллического карбина имеют совершенную огранку и пластинчатую форму кристаллов, бывают частицы в виде волокон длиной порядка $9,5\text{ мкм}$. При конденсации карбина, на подложках получены слои, в которых линейные цепочки углерода ориентированы преимущественно нормально относительно подложки.

Следует отметить, что новая аллотропная форма углерода была обнаружена и в природе.

7.2. Чаоит

Чаоит (англ. **Chaoite**), экзотический минерал (понятие минерал подразумевает твёрдое природное неорганическое кристаллическое вещество), полиморфная модификация углерода. Полиморфен с алмазом, графитом, и лонсдейлитом. Образуется при ударном импактном метаморфизме (под воздействием уда-

ров метеоритов на содержащийся в породах графит).

В 1942 году при анализе пород Аризонского кратера был обнаружен кристаллический «белый порошок», состоявший только из углерода.

В 1967 году аналогичная кристаллическая форма была обнаружена советским геохимиком Г.В. Вдовыкиным в метеорите Новый Урей.

В 1968 году американские ученые, А. Эль Гореси и Г. Донней, занимаясь исследованием образцов графитовых гнейсов из метеоритного кратера Райс (ФРГ, Бавария), обнаружили новую аллотропную форму углерода серебристо-белого цвета в графитовых частицах [54]. Скопление, в котором были обнаружены графитовые гнейсы, состояло из гексагонального графита, рутила, псевдобрукита, магнетита, никеленосного пирротита и бадделита. Исследуемый материал был признан в качестве возможного нового минерала по причине его отличительных оптических свойств, обнаруженных на отполированном участке образца (рис. 19).

Минерал был немного сложнее, чем графит, и имел, как отмечалось выше, серебристобелый металлический цвет.

Исследование образцов, выполненное с помощью растровой электронной микроскопии, показало, что кристаллы графита содержат тонкие слои вещества белого цвета шириной 3–15 мкм, хорошо отражающие свет (при растровой электронной микроскопии, поверхность облучается тонко сфокусированным до диаметра 5-10 нм пучком электронов, так называемым электронным зондом). Ни одна анизотропность не наблюдалась, вероятно, по причине крайне малого размера зерна.

Для детальных исследований, с целью восстановления нового минерала в чистом виде, несколько килограммов графитовых гнейсов из местности Мёттинген Райс кратера, растворяли в плавиковой кислоте. Нерастворимый остаток состоял из смеси

графита, циркона и рутила. Шлифы получали из остатка смеси, которая содержала лишь очень небольшую часть новой фазы, образованной как тонкий слой гексагонального графита.

Более чем 35 % графитовых зерен, принадлежащих новой фазе, были измерены и проанализированы с помощью анализатора растрового электронного микроскопа (Materials Analysis Co., Model 400).

Качественный анализ обеспечивался благодаря использованию стационарного луча и спектрометров от бора до урана. Кроме небольшого количества *Si* и *Cl* (менее 0,5 %), единственным элементом, обнаруженным при растровой электронной микроскопии шлифа, был углерод. Следы *Si* и *Cl* по всей вероятности были видны по причине загрязнения матрицы стекла и монтажного материала, в который был уложен образец.

На рис. 19 изображена новая форма углерода плотно сросшегося с гексагональным графитом в стекловидной массе (на рисунке представлено 800 кратное увеличение [54].

Исследования показали, что наряду с 11 линиями гексагонального графита, присутствовали 22 чёткие линии, не соответствующие ни алмазу, ни лонсдейлиту или ромбоэдрическому графиту. Отделить новую фазу от графита и измерить её плотность, исследователям не удалось. Новая аллотропная форма оказалась твёрже графита. Примесь новой фазы содержалась только в образцах графита, где силикаты были расплавлены до стеклообразного состояния.

Анализ методом дифракции электронов показал, что вещество состоит из кристаллов гексагональной симметрии с следующими параметрами решетки: $a = 0,8948 \pm 0,0009 \text{ нм}$; $c = 1,4078 \pm 0,0017 \text{ нм}$. Исследователи предположили, что расчётная плотность равна $3,43 \text{ г/см}^3$, в элементарной ячейке содержится 168 атомов углерода. Точно определить плотность чаолита исследователи не могли, так как не могли выделить достаточно

чистую новую форму углерода.

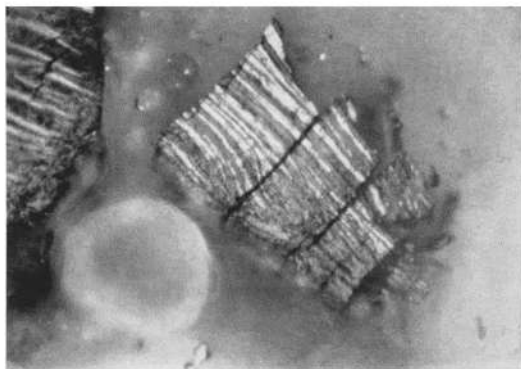


Рис. 19. Новая форма углерода (белый, сильно отражающий слой) плотно сросшегося с гексагональным графитом (серый) в стекловидной массе [54]

Проведённые исследования позволили американским учёным сделать вывод, что эта форма графита образовалась в результате падения метеорита под воздействием высокой температуры и давления. Будучи совершенно уверенными, что ими обнаружено новое, ранее никому в мире не известное вещество, А. Эль Гореси и Г. Донней, новой белой модификации углерода дали название «**чаонит**», по имени американского петролога, Эдуарда Цзин дэ Чжао (**Chao, Edward Ching-Te Chao**, 1919 - 2008 гг.), специалиста по изучению метеоритных кратеров.

Они и предположить не могли, что уже в 1960 году это вещество будет синтезировано сотрудниками лаборатории высокомолекулярных соединений ИХЭОС АН СССР.

В дальнейшем А. Виттекер, изучив образцы природного графита из различных регионов мира, обнаружил во всех этих образцах небольшие примеси чаонита, а в 1973 г. он установил, что свойства и кристаллические параметры чаонита, полностью совпадают с установленными для карбина параметрами [55].

Кристаллическую модификацию углерода, аналогичную чаоиту, удалось синтезировать. Нагревая в вакууме (10^{-4} мм рт.ст.) стержни из пиролитического графита контактным электрическим нагревом в атмосфере аргона при температуре от 2700 до 3000 К, Виттекер получил на конце стержня серебристо-белый налёт. При температуре ниже 2250 К, образование белого углерода не наблюдалось. Плотность, определенная погружением в тяжелую жидкость и методом флотации, оказалась равной $3,3-3,42 \text{ г/см}^3$. Диаметр кристаллов и их длина были соответственно 0,5 и 5–10 мкм. Данные, полученные методом электронных проб показали, что это чистый углерод. Кристаллы были прозрачны, двулучепреломляющие, белого цвета. Белая форма углерода значительно более устойчива к окислению, чем графит. Белый графит оказался стабильной формой углерода при высокой температуре и низком давлении. Таким образом, предположение А. Эль Гореси и Г. Доннея о том, что новая форма карбина образовалась из графита при высокой температуре, вызванной падением метеорита, получило экспериментальное подтверждение. Наряду с этим, было установлено, что карбин может быть, как чёрного, так и белого цвета.

Необходимо отметить, что существуют предположения, что чаоит представляет собой смесь двух разновидностей карбина или имеет сложно построенные цепи со структурными элементами полиинового и поликумуленового типов и является карбиноподобным веществом.

7.3. Применение карбина

Карбин уже нашёл применение в электронике, космонавтике, авиации и медицине. Перспективно его применение в оптике (микролинзы), микроволновой и электрической техноло-

гиях, в конструкциях источников тока и т.п. С учётом высокой биологической совместимости и нетоксичности, его применение в медицинских технологиях весьма актуально. Так, группой А.М. Сладкова была разработана технология получения волокна «Витлан» с карбиновым покрытием, из которого были созданы протезы кровеносных сосудов, не токсичных, прочных, эластичных, с высокими тромборезистивными свойствами.

Карбиноподобный углерод, а также алмазоподобные углеродные пленки, содержащие структурные элементы карбина, нашли применение при изготовлении не отторгающихся прочных шовных нитей, для покрытия трущихся поверхностей искусственных суставов, а не так давно, его начали применять в офтальмологии. Перспективно его применение в урологии и стоматологии.

8. ФУЛЛЕРИТ, ФУЛЛЕРЕН

Фуллерит - это молекулярный кристалл, в узлах решётки которого находятся молекулы фуллерена.

Фуллерен - углеродная каркасная структура, представляющая собой большие (а иногда и гигантские) молекулы с общей формулой C_n (n - всегда чётное число). Фуллерен считается аллотропической модификацией углерода наряду с графитом, алмазом, лонсдейлитом, карбином.

Фуллерены, согласно определению IUPAC (англ. **IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry, ИЮПАК, - Международный союз теоретической и прикладной химии**), это вещества, состоящие только из четного количества атомов углерода, которые образуют замкнутую каркасную систему с двенадцатью пятиугольниками и определенным количеством шести-

угольников, соответствующую стехиометрической формуле фуллерена. С учётом того, что наименьшим возможным фуллереном является правильный додекаэдр C_{20} , это определение может быть расширено так: **фуллерен** - это любая структура в виде замкнутого каркаса, имеющая 20 и более атомов углерода, каждый из которых, связан с тремя такими же идентичными атомами углерода.

В противоположность графиту, алмазу, лонсдейлиту и карбину, структура которых представляет собой периодическую решетку атомов, эта форма чистого углерода является молекулярной. Это означает, что минимальным элементом ее структуры является не атом, а молекула углерода. Как оказалось, молекулы чистого углерода представляют собой замкнутую поверхность, имеющую форму сферы или сфероида. Такие молекулы называли фуллеренами в честь американского изобретателя и архитектора **Ричарда Бакминстера Фуллера** (англ. **Richard Buckminster Fuller**; 12.07.1895 - 01.07.1983 гг., американский архитектор, дизайнер, инженер и изобретатель), получившего в 1954 году патент на строительные конструкции, состоящие из шестиугольников и пятиугольников, посредством которых собирают полусферу или полусфероид, которые можно использовать в качестве крыш больших зданий (цирки, выставочные павильоны и др.). В 1959 году для Американской национальной выставки в Москве был построен «золотой купол», а в 1967 году, Ричард Бакминстер Фуллер сконструировал купол павильона Соединённых Штатов Америки на Всемирной выставке в Монреале. Обе конструкции были выполнены в виде сочленённых пентагонов и гексагонов.

Здесь следует отметить, что подобная форма имеется среди полурегулярных форм Архимеда [**Архимед** (287-212 гг. до нашей эры) - древнегреческий учёный, математик и механик, основоположник теоретической механики и гидростатики. Разработал интегральное исчисление, методы нахождения площадей, поверх-

ностей и объёмов различных фигур и тел]. Известно также и о том, что сохранился рисунок деревянной модели такой формы, выполненный Леонардо да Винчи [итал. **Leonardo da Vinci**, полное имя **Leonardo di ser Piero da Vinci** (Леонардо, сын господина Пьеро да Винчи). При жизни, в итальянских документах его имя также часто писалось *Lionardo*, во французских документах, - *Lyenard de Vince* (Льенар де Вэнс). Родился 15.04.1452 по юлианскому календарю в городке Винчи, или в расположенной в 3-х километрах от городка деревне Анкьяно (Anchiano). Умер 02.05.1519 года по юлианскому календарю в поместье Кло (Клу, Cloux).

Один из наиболее известных художников мира, один из талантливейших людей в истории, - учёный-исследователь, инженер, изобретатель, музыкант, архитектор, литератор, театральный художник-постановщик и режиссёр, дизайнер одежды, добившийся во всех областях своей деятельности блестящих результатов, зачастую намного опережая своё время].

Наряду с этим известно, что ещё в XVIII веке, Леонард Эйлер [нем. **Leonhard Euler**; 04(15).04.1707, Базель, Швейцария - 7(18).09.1783 гг., Санкт-Петербург, Российская империя - швейцарский, немецкий и российский математик, механик и астроном] расчетным путем доказал, что для образования объёмных замкнутых структур необходимо иметь точно 12 пентагонов ($n = 5$) и сколько угодно много гексагонов ($n = 6$). Л. Эйлер вывел формулу для объёмных фигур:

$$\sum_n N_n (6 - n) = 12S,$$

где n - размерность многоугольников; N_n - число многоугольников размерности n ; S - характеристика кривизны поверхности: при $S = 1$, фигура представляет собой сферу; при $S = 0$, - плоскость.

8.1. История открытия молекулы фуллерена

В конце восьмидесятых начале девяностых годов XX-го столетия в научном мире среди физиков и химиков появился огромный интерес в связи с сообщениями о получении нового вещества - **фуллерита, состоящего из молекул углерода, - фуллеренов.**

Здесь следует отметить работу [56], опубликованную в 1985 году, в которой сообщалось о том, что группа исследователей в составе Г. Крото, Дж. Хит, С. Обрайен, Р. Кёрл и Р. Смоллей, при проведении эксперимента, обнаружили кластер C_{60} в очень устойчивой форме, который можно получить путём лазерного испарения графита в пульсирующей струе гелия [**кластер** (англ, **cluster**, букв. пучок), - система, состоящая из конечного числа слабо связанных атомов или молекул]. Исследователи настаивали на предположении, что такую необычно высокую стабильность можно объяснить структурой молекулы, имеющей совершенную симметрию, аналогичную футбольному мячу. Учитывая то, что такой же принцип построения лежит в основе конструкции «геодезического купола», изобретённого американским архитектором Ричардом Бакминстером Фуллером, исследователи назвали обнаруженную молекулу «**Бакминстерфуллереном**» или кратко - «**Бакиболом**» [56, 57].

В этих первых экспериментах, как отмечено в работе [57], кроме C_{60} , была обнаружена ещё одна совсем необычная молекула C_{70} , содержащая 70 атомов углерода. Как установили авторы этой же работы, устойчивость молекулы C_{70} можно было бы объяснить, если бы она тоже имела форму геодезического купола (Р.Б. Фуллер подчеркивал, что конструкция может быть устойчивой, только если её рассматривать как сеть из пяти и шестиугольников. И, как отмечалось выше, Л. Эйлер расчётным путём доказал, что такой объект должен иметь точно 12 пятиуголь-

ников, чтобы они образовали замкнутый сфероид, а число шестиугольников может варьировать в широких пределах).

Структура C_{60} в форме футбольного мяча, как отмечали Р. Кёрл и Р. Смоллей, «...имеет 20 шестиугольников, в то время как предполагаемая нами структура C_{70} , должна иметь их 30, и по форме должна быть близка к мячу для регби».

Авторы работы [57] установили, что «...все кластеры с четным числом атомов углерода большим 32 исключительно устойчивы (хотя и в меньшей степени, чем C_{60} или C_{70}), и что они имеют форму геодезического купола... Однако очевидно, что мы были первыми, кто установил возможность самопроизвольного образования такого вещества в конденсирующихся парах углерода. Хотя наши доказательства были убедительными, и сделанные выводы подтвердились во многих дальнейших экспериментах и теоретических расчетах, мы не смогли «собрать» более чем несколько десятков тысяч этих необычных новых молекул. Этого количества было вполне достаточно, чтобы их можно было идентифицировать и исследовать с помощью имеющейся в нашей лаборатории сложной аппаратуры, но не для того, чтобы это вещество можно было увидеть, пощупать или понюхать. Наши доказательства были косвенными, во многом похожими на те, которые используют физики при изучении антивещества. До сих пор о существовании фуллеренов свидетельствовали только едва уловимые сигналы, обнаруженные нашими уникальными приборами. Но будучи химиками, мы знали, что молекулярная структура этого нового вещества должна быть абсолютно устойчивой. В отличие от антивещества молекулы углерода в форме геодезического купола должны сохранять свою форму, даже если их держать на ладони. Все, что от нас требовалось, - это получить новое вещество в возможно большем количестве, то есть миллиарды и миллиарды молекул. Таким образом, в течение пяти лет мы пытались найти метод, который позволил бы получить заметное ко-

личество нужного нам вещества; эти попытки мы называли «**охотой за желтой чашей**», потому что квантовые расчеты указывали на то, что молекулы углерода в форме футбольного мяча должны поглощать свет только в дальней ультрафиолетовой области спектра и иметь желтый цвет».

Здесь необходимо отметить, что открытие, о котором идёт речь, было сделано не химиками, а физиками, работающими в совершенно другой области. Так, Д. Хаффман, В. Кретчмер и их студенты в течение нескольких десятилетий занимались изучением космической пыли, которая, как они считали, в основном состоит из частиц углерода (наиболее распространённого элемента, участвующего в образовании частиц космической пыли). Они моделировали это явление путём испарения и конденсации углерода практически всеми возможными способами, постоянно проводя при этом оптические измерения. В 1983 году [57], Д. Хаффман с коллегами подвергли испарению графитовый стержень, нагревая его в электрической дуге в атмосфере гелия. В процессе проведения эксперимента они заметили, что, когда давление гелия достигло нужной величины (в семь раз меньше атмосферного), пыль сильно поглощала излучение в дальней ультрафиолетовой области, образуя необычный «двугорбый» спектр (рис. 20).

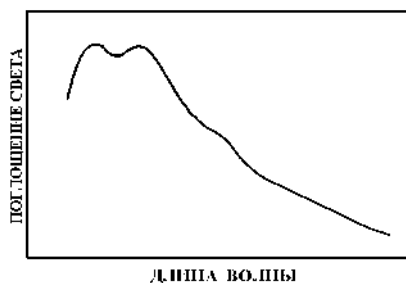


Рис. 20. Ультрафиолетовый спектр, имеющий «двугорбую» форму [57]

Д. Хаффман и В. Кретчмер сразу же обратили внимание на необычную форму спектра поглощения углеродсодержащей пыли, так как до этого случая, они никогда не наблюдали спектр с такой формой. Они сфотографировали полученный спектр, и стали анализировать причину его возникновения.

Через несколько лет, поздней осенью 1985 года, Д. Хаффман ознакомился со статьёй об открытии молекул C_{60} [56], опубликованной в журнале «Nature» и у него возник вопрос: «а не является ли причиной «двугорбого» спектра, полая молекула в форме футбольного мяча? Почему такое большое количество атомов углерода могло принять подобную совершенную симметричную форму? Какова роль гелия?»

Только в 1989 году Д. Хаффман и В. Кретчмер пришли к заключению о том, что гипотезу о существовании C_{60} необходимо проверить ещё раз. В этот раз было решено измерить поглощение в инфракрасной области (т. е. в том диапазоне длин волн, который связан с колебательными движениями молекул), чтобы сравнить полученные результаты с теоретическими предположениями, согласно которым, молекулы C_{60} могут существовать в форме футбольного мяча. Согласно этим предположениям, из 174 колебательных движений этой молекулы, только 46 могут быть различимы, и только четыре из них, будут проявляться в инфракрасной области. К своему удивлению, оба исследователя обнаружили, что в «двугорбом» спектре появились четыре резкие линии поглощения в инфракрасной области, которые присутствовали только в спектре образца углеродной пыли, полученной определённым методом. Это подтверждало, что молекулы C_{60} могли присутствовать в достаточно большом количестве. Благодаря накопленному опыту проведения работ в области физических исследований, Д. Хаффман и В. Кретчмер, прежде всего, решили проверить сделанное ими допущение довольно сложным способом. С этой целью, в качестве анодного электрода, они при-

готовили образец из спектрально чистого графита ^{13}C (тяжёлого изотопа углерода; в таком графите содержание примесей не превышает 10^{-6} – 10^{-5} процента). Другой электрод был изготовлен из обычного графита ^{12}C . Применив подготовленные образцы, они проверили, действительно ли при большой массе, сдвиг четырёх полос в инфракрасной области происходит так, как предполагалось для такой большой молекулы, состоящей исключительно из атомов углерода. Проанализировав ещё раз сложившуюся ситуацию, они пришли к заключению, что самая простая проверка, может основываться на фундаментальном положении органической химии: **всё растворяет себе подобное**. А именно: если их образец растворится в ароматическом растворителе, таком, как бензол, то это будет свидетельствовать в пользу существования теоретически предсказываемого ароматического соединения C_{60} . Так как молекулы бензола имеют форму кольца из атомов углерода, то молекулы C_{60} , должны иметь вид «сферического» бензола [57].

Когда бензол добавили к образцу, спектр поглощения которого имеет два «горба», исследователи увидели, как раствор окрасился в красный цвет. Это говорило о том, что исследователи впервые получили концентрированный раствор фуллеренов, который никто никогда ранее не видел! Когда раствор выпарили, на дне сосуда остались мельчайшие кристаллы, которые легко растворялись вновь. Эти кристаллы можно было сублимировать в вакууме при температуре около 400°C и осадить на холодном стекле микроскопа, чтобы получить равные по толщине плёнки твёрдого вещества, которое Д. Хаффман и В. Кретчмер назвали «фуллеритом» [57, 58].

Тончайшие слои этих плёнок были жёлтыми (то есть факт, о котором мечтали «охотники за жёлтой чашей», наконец-то, был подтверждён!!!). Далее, после получения количественных результатов стало ясно, что образец углеродной пыли, в спектре

поглощения которого наблюдаются два максимума, содержит смесь фуллеренов примерно на 75 % состоящую из C_{60} (молекул в форме футбольного мяча), 23 % - C_{70} (молекул в форме мяча для регби) и прочих фуллеренов, с ещё более крупными молекулами [57]. Так была получена новая форма чистого твёрдого углерода. Это единственная конечная форма. Две другие формы, алмаз и графит, представляют собой твердые вещества с бесконечной структурой. На практике мы обычно имеем дело с кусочками алмаза, отколотыми от больших кристаллов. При нормальных условиях, поверхности такого кусочка сразу покрываются водородом, который присоединяется к свободным связям. Графит во многом похож на алмаз. Поэтому ни один кусочек алмаза на самом деле, никогда не может быть чистым в нормальных условиях. Однако фуллерены не нуждаются в других атомах, чтобы удовлетворить требованиям, связанным с химическими связями на поверхности. В этом смысле фуллерены являются первой и единственной стабильной формой чистого углерода [57]. На рис. 21 изображена структура кластера C_{60} .



Рис. 21. Структура кластера C_{60} [59]

Фуллерен, - это новая форма углерода. Молекула C_{60} содержит фрагменты с пятикратной симметрией, не свойственной неорганическим соединениям в природе. Поэтому признано, что молекула фуллерена является органической, а кристалл, образо-

ванный такими молекулами (фуллеренами), - это молекулярный кристалл, который является связующим звеном между органическим и неорганическим веществом.

Следует отметить, что похожую на футбольный мяч молекулу, состоящую из 60 атомов углерода с химической формулой C_{60} , химики-теоретики предсказывали ещё много лет назад. Предсказывались также многие свойства этой молекулы, в том числе был предсказан вид инфракрасного спектра поглощения, однако, никаких доказательств ее существования обнаружено не было.

Первые квалифицированные квантовые расчёты структур углеродных кластеров до двадцати атомов были выполнены в 1959 году [60]. Выполнявшие эти расчёты учёные пришли к заключению о том, что кластеры, содержащие углерод от C_2 до C_{10} имеют вид линейных цепей, а при большем количестве атомов, они должны иметь кольцеобразную форму. При дальнейшем увеличении количества углеродных кластеров в определённый период могут формироваться двух- и трёхмерные структуры. Вопрос о том, какую конкретно форму они имеют на самом деле, долгое время оставался спорным. Так, в 1966 году, Джон Эдвард Леннард-Джонс выдвинул предположение о том, что графитовые листы могут сворачиваться, образуя «полые молекулы» [англ. **Sir John Edward Lennard-Jones**; 27.10.1894 г., Ли - 01.11.1954 г., Сток-он-Трент) - английский физик и химик-теоретик, Член Лондонского королевского общества (1933), один из основоположников квантовой химии].

В 1970 году, японские учёные физики-теоретики Ежи Осава (**E. Osawa**) и З. Йошида (**Z. Yoshida**) выдвинули предположение о том, что атомы углерода могут располагаться в узлах усечённого икосаэдра образуя, таким образом, высокосимметричную молекулу C_{60} , похожую на футбольный мяч. Результат исследования был опубликован в японском журнале «Kagaku» (Химия),

который выходит только на японском языке [61]. Через год, опять же на японском языке, Е. Осава опубликовал книгу об ароматичности, в которую была включена глава о высокосимметричной молекуле углерода [62]. Именно по причине языкового барьера, работа не была известна научному сообществу, вплоть до экспериментального открытия молекулы фуллерена C_{60} .

Чуть позже, в 1973 году, российские ученые Д.А. Бочвар и Е.Г. Гальперн (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН) выполнили первые теоретические квантовохимические расчеты, подтвердившие возможность существования шаровидных молекул углерода, карбододекаэдра - C_{20} и карбо-*s*-икосаэдра - C_{60} , её высокую энергетическую стабильность и возможность реального существования [63]. Несмотря на то, что результаты работы авторами были опубликованы, выводы, приведённые в статье, оставались малоизвестными специалистам вплоть до 1985 года, когда фуллерены были получены на практике.

К открытию молекулы C_{60} приближались и другие группы исследователей, использовавшие различные методы. Эти исследования также были связаны с космологическими проблемами. К числу таких исследований следует отнести и эксперименты Харольда Крото (**Sir Harold W. Kroto**), английского химика и астрофизика из Университета Сассекса в Англии (Sussex University). Он был сотрудником коллектива, изучавшего длинные линейные углеродные молекулы, существовавшие в космическом пространстве. Его интересовало происхождение этих молекул. Он предположил, что они образуются во внешних атмосферах звезд, называемых красными гигантами. С целью проверки этой гипотезы и установления возможности образования линейных углеродных цепочек во внешних частях атмосферы звезд, а также изучения строения и механизма их образования, он решил осуществить имитацию этих процессов в лабораторных условиях. Ему

было известно, что лазерные импульсы высокой энергии могут имитировать условия, в которых могут находиться горячие пары углерода во внешних слоях красных гигантов.

О том, что установка для проведения подобного эксперимента имеется в лаборатории Ричарда Е. Смолли (**Richard E. Smalley**), профессора Университета Райса, Х. Крото знал (англ. **Rice University**, или просто Райс - частный исследовательский университет США, расположенный в Хьюстоне, штат Техас. Основан в 1912 году и назван именем Уильяма Марша Райса - человека, вложившего всё своё состояние в создание свободного университета, который открылся уже после его смерти).

Учёные этого института Ричард Смолли и Роберт Кёрл (**Robert F. Curl**) примерно в это же время разработали метод анализа атомных кластеров, образующихся при облучении лазером, с использованием масс-спектрометрии. Они собрали установку (рис. 22), которая позволила получить фуллерены в парах углерода. Для испарения углерода использовался импульсный лазер.

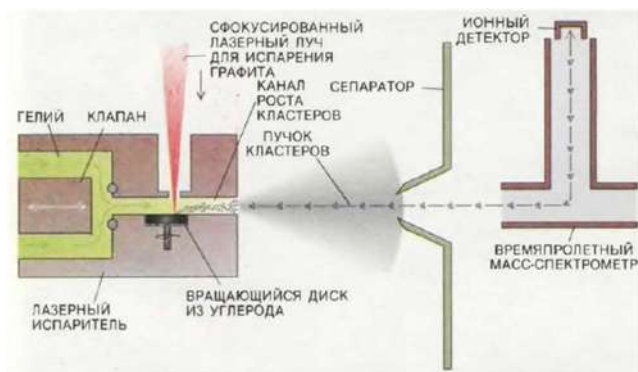


Рис. 22. Генератор кластеров, сконструированный Р.Е. Смолли [57]

Суть эксперимента заключалась в следующем: вращающийся графитовый диск разогревался сфокусированным лазер-

ным лучом высокой интенсивности. В результате происходило образование хаотической плазмы, имеющей температуру $5000-10000^{\circ}\text{C}$, что приводило к испарению углерода. Поток газообразного гелия подхватывал эти пары и уносил их из камеры через небольшое отверстие. Расширение газа охлаждало пары углерода в результате чего, они конденсировались в виде малоатомных кластеров. Этот охлаждённый поток кластеров затем сужался коллиматором (сепаратором) и направлялся в масс-спектрометр, - прибор, позволяющий сортировать атомы и молекулы по их массам. Существенным недостатком установки являлся низкий выход конечного продукта, однако, она была незаменима при изучении механизма образования углеродных кластеров, - фуллеренов. Именно этот метод и требовался Х. Крото для исследования образования цепочек полиинов, в том числе углерода. С учётом того, что учёного интересовал углерод, в сентябре 1985 года, Х. Крото приехал в Хьюстон, для совместного проведения эксперимента. Выполнение эксперимента с графитовым диском привело учёных к неожиданным результатам.

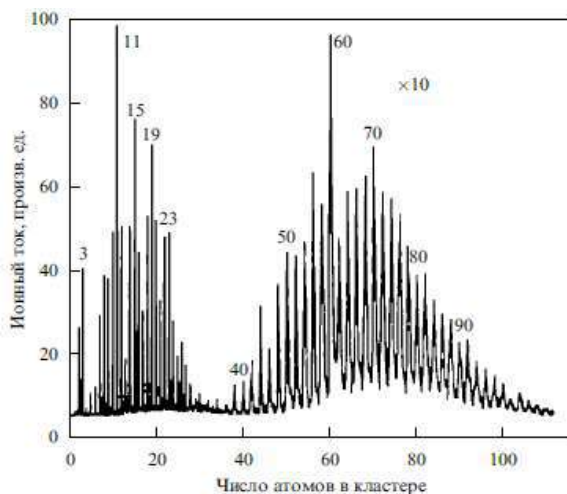


Рис. 23. Масс-спектр кластеров углерода [64]

Анализируя полученные масс-спектры паров углерода, Г. Крото, Р. Смолли и Р. Кёрл пришли к заключению, что в созданных условиях, наряду с кластерами, образуются ранее неизвестные структуры.

На рис. 23 изображён масс-спектр паров углерода, зарегистрировавший частицы с массовым числом (молекулярная масса) 720 и 840, то есть частицы, состоящие из 60 и 70 атомов углерода, с массой 12 атомных единиц каждый (атомная масса углерода равна 12).

У учёных сразу же возникло множество вопросов, в том числе: что же это за молекулы, как они устроены, каким образом такое количество атомов углерода может удерживаться вместе и создавать стабильную структуру? Дело в том, что масс-спектры позволяют установить лишь молекулярную массу частицы, а другую дополнительную информацию, в том числе информацию о структуре углеродного кластера, они не дают. Несмотря на это, учёные, после многочисленных дискуссий предположили, что молекула фуллерена может быть сферической. Так, Х. Крото предположил, что молекула C_{60} имеет строение усечённого икосаэдра. У этого многогранника столько же вершин, сколько атомов углерода в молекуле C_{60} . Для молекулы C_{70} предполагалось, что она отличается от молекулы фуллерена C_{60} наличием пояса из десяти атомов углерода, вставленного в экваториальную область C_{60} .

Дальнейшие исследования показали, что высокосимметричная конфигурация фуллерена C_{60} имеет шесть осей симметрии 5-го порядка, проходящих через двенадцать попарно противоположно лежащих пятиугольников, десять осей симметрии 3-го порядка, проходящих через двадцать противоположно лежащих шестиугольников, 30 осей симметрии 2-го порядка, проходящих через противоположно лежащие шестьдесят ребер шестиугольник - шестиугольник, и 30 осей симметрии 2-го порядка, прохо-

дящих через все противоположные шестьдесят вершин фигуры. Кроме того, эта конфигурация имеет несколько типов плоскостей симметрии 5-го, 3-го и 2-го порядков.

Считаем необходимым отметить, что **подобных молекул химии ещё не знали, и именно в этих сферических молекулах фактически заключалась научная сенсация авторов открытия**. Дальнейшие исследования учёных показали, что эти кластеры являются индивидуальными молекулами: ими было получено доказательство существования молекул C_{60} и C_{70} . В дальнейшем, наряду с молекулами C_{60} и C_{70} , исследователями были обнаружены и их производные C_n : низшие 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 - $C_{240}, C_{540}, C_{960}$. Все они имеют форму замкнутой поверхности, на которой располагаются атомы углерода.

8.2. Кластер C_{60}

Многочисленные исследования кластеров подтвердили, что именно структура влияет на его стабильность [65]. Этот факт объясняется существованием магических чисел. **Магическое число** - число атомов в кластере, при котором он имеет наибольшую стабильность. Каждому типу кластеров соответствует определённый набор магических чисел, характеризующих структуру кластера. Например, магическими числами для ксенона являются 13, 16, 19, 55, 71, 87, 147 [65], часть из которых отвечает структуре икосаэдра, характерной для кристалла инертного газа.

Одним из магических чисел углерода является число $n = 60$. Кластер C_{60} имеет структуру футбольного мяча (рис. 21) и резко выделяется среди кластеров с соседними значениями n своей стабильностью. Как ранее отмечалось, атомы углерода занимают

вершины 20 правильных шестиугольников и 12 правильных пятиугольников, которые покрывают поверхность сферы таким образом, что каждый пятиугольник имеет общие границы только с шестиугольниками, а каждый шестиугольник граничит с тремя пятиугольниками и тремя шестиугольниками. Замкнутость структуры кластера приводит к высокой инертности, т. е. к низкой реакционной способности. Повышенная стабильность и высокая инертность кластера C_{60} позволяют создавать такие условия, при которых в процессе испарения графита лазерным излучением, испаряемый углерод в основном состоит из кластеров C_{60} . Эти кластеры можно высадить на подложку, и таким способом перевести углерод в новое устойчивое состояние. Как соединение углерода с повышенной стабильностью, кластер C_{60} может играть роль в образовании сажи - продукта неполного сгорания углеродсодержащих соединений. В частности, в пламени органических топлив с высокой интенсивностью излучения, светят только частицы сажи, являющиеся промежуточным продуктом процесса окисления, которые затем сгорают. Присутствие кластера C_{60} в саже может отразиться на оптических свойствах пламени, так как в силу своей структуры, кластер C_{60} по оптическим свойствам, отличается от других разновидностей сажи. Высокая инертность кластеров C_{60} позволяет сохранять их реально бесконечно долго.

Структура самого низшего фуллерена C_{20} получается путем исключения всех двадцати шестиугольников из структуры C_{60} . Фуллерен C_{20} представляет собой правильный додекаэдр, состоящий из двенадцати пятиугольников [додекаэдр - двенадцатиграннык, составленный из двенадцати правильных пятиугольников. Каждая вершина додекаэдра является вершиной трёх правильных пятиугольников. Таким образом, додекаэдр имеет 12 граней (пятиугольных), 30 рёбер и 20 вершин (в каждой сходятся 3 ребра). Сумма плоских углов при каждой из 20 вершин равна 324°].

На рис. 24 изображено семейство кластеров углерода с магическими числами (число атомов в кластере): а - 28; б - 32; в - 50; г - 60; д - 70.

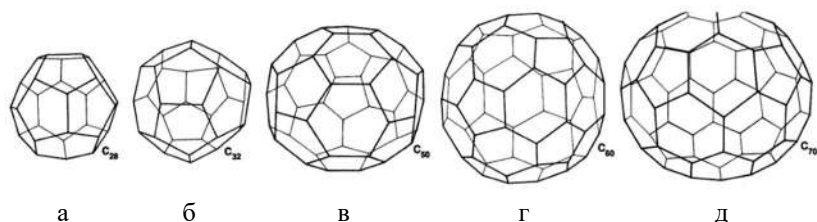


Рис. 24. Кластеры углерода с замкнутой структурой [59]

Ранее проведённые исследования показали, что наиболее эффективным способом получения кластеров является испарение графита. Судя по всему, в структуре кластера C₆₀ и графита, имеется аналогия. Поэтому, для анализа структуры кластера C₆₀, используем эту аналогию. На рис. 25 представлена структура графита [65].

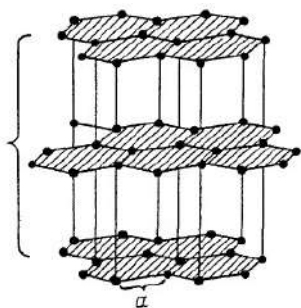


Рис. 25. Структура графита [65]

Как известно, графит имеет слоистую структуру, в которой каждый слой выложен шестиугольниками. Длина стороны шестиугольника составляет 0,142 нм, расстояние между слоями 0,335 нм, при этом соседние слои, располагаясь параллельно, друг над другом, смещены на половину постоянной решётки. По

всей вероятности разумно было бы считать, что кластер C_{60} состоит из таких же шестиугольников, что и графит. Определим радиус кластера [65]. С этой целью рассецём кластер плоскостью, проходящей через его центр, которая разделит кластер на две симметричные части. Эта плоскость рассецёт 4 шестиугольника и 4 пятиугольника пополам и пройдёт через 2 стороны шестиугольника.

Периметр фигуры пересечения равен:

$$10a + 4b \approx 16,16a,$$

здесь a - сторона шестиугольника, $b \approx 1,54a$ - высота пятиугольника.

Если считать, что периметр фигуры, образованной при рассечении шара плоскостью, вписанной в кластер, совпадает с длиной окружности равной $2\pi R$, то радиус шара (радиус плоскости) будет равным $R = 2,57a$. Замена прямых отрезков фигуры пересечения дугами несколько увеличит длину окружности, которая окажется равной $\approx 16,46a$. Соответственно, радиус шара $R = 16,46a/2\pi = 2,62a = 0,37 \text{ нм}$. Несмотря на то, что и эта операция не совсем корректна, т. к. на поверхности шара находятся только вершины фигур, ее точность оценивается в 1 %, что не выходит за рамки погрешности модели [65].

Связь между структурой графита и структурой замкнутого кластера углерода проявляется и в механизме образования кластера. Так, при умеренном нагревании графита, разрывается связь между отдельными слоями графита, и испаряемый слой разбивается на отдельные фрагменты. Эти фрагменты представляют собой комбинацию шестиугольников, а далее, из них идет построение кластера. Можно предложить разные модели для того, чтобы из фрагментов собрать кластер. Для построения рассматриваемого кластера C_{60} простейшим образом, казалось бы [65] можно взять 10 шестиугольников, содержащих 60 атомов, и объединить их в замкнутую структуру. Однако, выполнить по-

добную процедуру невозможно, не разрезая некоторые шестиугольники. Объясняется это, прежде всего тем, что если плоская поверхность легко выкладывается из правильных шестиугольников, замкнутая сферическая поверхность, радиус которой соизмерим со стороной шестиугольника, выложена быть не может!

Кроме того, в данной структуре нельзя выделить 10 шестиугольников, не имеющих друг с другом общих вершин. Однако, данная структура допускает сборку из 6 независимых двойных шестиугольников, каждый из которых, содержит по 10 атомов. Это, видимо, является простейшим способом сборки. Такой способ может быть модифицирован, если собрать кластер из фрагментов, состоящих из двойных шестиугольников. На рис. 26 изображён один из таких фрагментов [65].

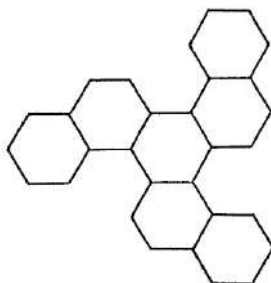


Рис. 26. Фрагмент графита, который может составить половину кластера C_{60}

Существенным элементом сборки кластеров с замкнутой структурой является превращение плоской структуры в объёмную. Типичный случай такого превращения при сборке объёмного кластера показан на рис. 27.

На рис. 26 изображены два объединенных фрагмента. Большой фрагмент, состоящий из 7 шестиугольников (30 атомов), сворачивается в объёмную структуру так, что пунктирные линии замыкают соответствующие стороны пятиугольника.

Далее (рис. 27), фрагмент, состоящий из двух шестиугольников (10 атомов), образует с большим фрагментом шестиугольник (замыкается стрелками) и два пятиугольника (замыкаются пунктирами). Таким способом из данных фрагментов создаётся часть кластера C_{60} , содержащая 40 атомов и включающих в себя 6 замкнутых пятиугольников и 10 замкнутых шестиугольников.

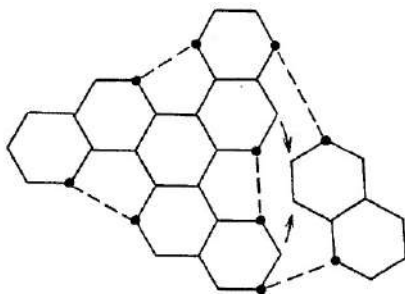


Рис. 27. Характер формирования части замкнутого кластера углерода из фрагментов графита [65]

Кластер C_{60} можно получить из этого фрагмента путем добавления к нему еще двух фрагментов, представляющих собой двойные шестиугольники. Это происходит в результате замыкания углеродных связей и приводит к образованию пространственных пятиугольных и шестиугольных конфигураций углерода. Этот процесс может продолжаться далее и создавать более сложные кластеры (рис. 28).

Существенным при этом является то, что сборка кластеров сопровождается присоединением целых фрагментов, содержащих шестиугольные конфигурации углерода, а не присоединением отдельных атомов. Это принципиальная особенность углерода, которая существенна не только в образовании замкнутых кластеров углерода, но и в образовании сажи [65].

На рис. 28 изображён процесс формирования фуллерена из шестиугольных фрагментов на разных стадиях. С учётом того,

что структура рассматриваемого кластера близка к структуре графита, оптимальный способ получения кластеров основан на термическом испарении графита.

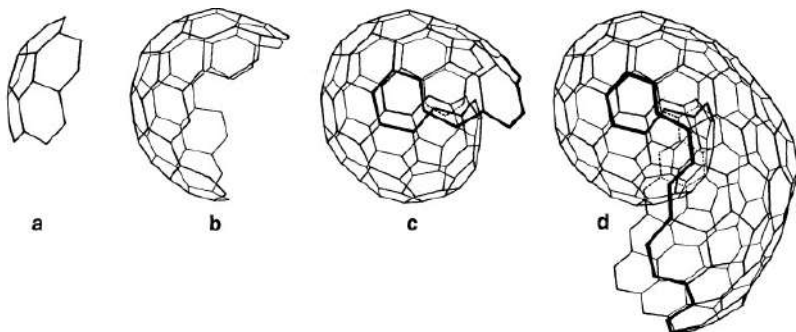


Рис. 28. Процесс формирования фуллерена (кластера) из шестиугольных фрагментов на разных стадиях [59]: а - зарождение ядра в форме «блюдца» (коранулен) C_{20} ; б - прирост с образованием полуболочки; в - происходит образование обтекаемой кромки; г - формирование второй оболочки под эпитаксиальным контролем

Характерный масс-спектр заряжённых кластеров, образующихся при лазерном испарении графита, представлен на рис. 29. Как видно из рис. 29, наиболее стабильными являются кластеры с чётным числом атомов углерода. Масс-спектр термического испарения графита показывает, что наряду с кластерами C_{60} и C_{70} , образуется большое количество более лёгких кластеров. Следует отметить, что значительная часть этих кластеров может при соответствующих условиях преобразоваться в кластеры C_{60} и C_{70} . Для этого необходимо выдержать угольный конденсат в течение нескольких часов при температуре $500-600^{\circ}\text{C}$, или при более низкой температуре, если угольный конденсат поместить в виде раствора в неполярном растворителе.

Кинетика образования кластеров C_{60} и C_{70} в указанных условиях детально не изучена, однако, как отмечено в работе

[65], можно предположить, что она включает в себя множество процессов по образованию и разрыву углеродных связей. Процесс этот продолжается достаточно длительное время до тех пор, пока практически весь угольный конденсат не перейдёт в стабильную форму C_{60} и C_{70} .

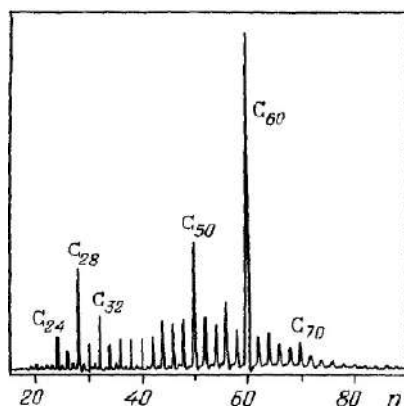


Рис. 29. Типичный масс-спектр
продуктов термического испарения [65]

Таким образом можно заключить, что процедура получения угольного конденсата с высоким содержанием кластера C_{60} включает в себя два этапа: на первом этапе происходит термическое испарение или лазерное распыление графитовой поверхности; на втором этапе происходит объединение продуктов испарения (распыления) в стабильные образования. Всё изложенное говорит о достаточно сложном технологическом процессе получения угольного конденсата с относительно высоким содержанием C_{60} .

Следует отметить, что наиболее удобный и широко распространённый метод экстракции фуллеренов из продуктов термического разложения графита (фуллеренсодержащей сажи), а также последующей сепарации и очистки фуллеренов основан на

использовании растворителей и сорбентов [66]. Этот метод, впервые был использован в работах [58, 67].

Согласно разъяснению, изложенному в БСЭ, **экстракция** (от позднелатинского **extractio** - **извлечение**), экстрагирование, - процесс разделения смеси жидких или твёрдых веществ с помощью избирательных (селективных) растворителей (экстрагентов). Этот метод включает в себя несколько стадий. На первой стадии фуллеренсодержащая сажа обрабатывается с помощью неполярного углеводородного растворителя. В процессе этой операции, фуллерены, обладающие значительной растворимостью в указанных растворителях, отделяются от нерастворимой фракции, содержание которой в фуллеренсодержащей фазе составляет обычно 70-80 %. Выпаривание полученного таким образом раствора фуллеренов приводит к образованию чёрного поликристаллического порошка, представляющего собой смесь фуллеренов различных типов. Типичный масс-спектр [58] подобного продукта показывает, что экстракт фуллеренов на 80-90 % состоит из C_{60} и на 10-15 %, из C_{70} . Кроме указанных фуллеренов, в составе экстракта содержатся высшие фуллерены (на уровне долей процентов), выделение которых из экстракта представляет собой довольно сложную техническую задачу.

В качестве аппарата для проведения экстракции применяют экстрактор Сокслета (**Soxhlet extractor**).

Для справки: F. R. Soxhlet, 1848 - 1926 гг., нем. химик.

Экстрактор Сокслета - аппарат (экстрактор) Сокслета, предназначен для экстракции нелетучих (или труднолетучих) веществ из твердых образцов с помощью летучих растворителей (рис. 30).

Принцип действия экстрактора [68]: в колбу заливается растворитель. Затем в аппарат устанавливается «патрон» с экстрагируемым веществом. При нагревании растворителя, последний испаряется из колбы; пар по боковой трубке (в обход патрона

с экстрагируемым веществом) попадает в обратный холодильник и стекает на экстрагируемое вещество. Когда уровень растворителя в нижней части аппарата становится выше изгиба трубки сифона, растворитель скачкообразно стекает в колбу, где снова испаряется. Экстрагируемое вещество остается в колбе. После завершения процесса экстракции, растворитель с экстрагированным веществом фильтруют и затем подвергают выпариванию.

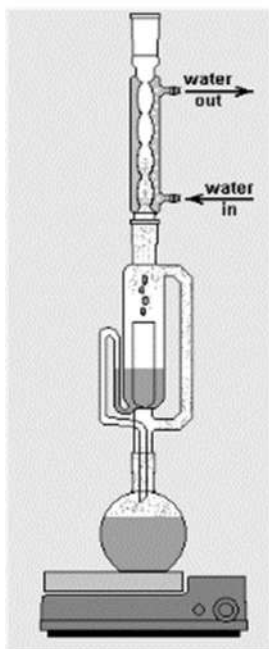


Рис. 30. Аппарат (экстрактор) Сокслета [68]

Сепарация фуллеренов, входящих в состав экстракта, выполняется в соответствии с основами жидкостной хроматографии. Экстракт фуллеренов, растворённый в одном из растворителей, затем пропускается через сорбент, в качестве которого может быть использован алюминий, активированный уголь или другой материал, обладающий высокими сорбционными характери-

ками. После сорбционной обработки, фуллерены экстрагируются из него с помощью чистого растворителя.

Эффективность экстракции определяется сочетанием сорбент-фуллерены-растворитель, и обычно зависит от типа фуллерена [69]. Поэтому растворитель с сорбированными в нём фуллеренами, пропущенный через сорбент, экстрагирует из сорбента поочередно фуллерены различного типа, которые затем легко могут быть отделены друг от друга.

Описанная технология получения, сепарации и очистки фуллеренов, полученных посредством электродугового синтеза фуллеренсодержащей сажи постоянно совершенствовалась, что в свою очередь привело к созданию установок для синтеза фуллеренов C_{60} , производительностью порядка одного грамма в час [70, 71].

Подобно многим молекулам, 60-атомный углеродный кластер способен образовывать молекулярные кристаллы со слабыми Ван-дер-Ваальсовыми связями между молекулами.

8.3. Гиперфуллерены

Гиперфуллерены - (гигантские фуллерены, луковичные структуры), состоящие из вложенных одна в другую оболочек, являются наиболее стабильными структурами углерода, если число атомов в кластере составляет $10^6 - 10^7$. Наименьшая оболочка гиперфуллеренов соответствует C_{60} , следующая за ней, - C_{240} , например, $C_{60} @ C_{240} @ C_{540} @ C_{960} @ C_{1500}$. Разница радиусов таких образований примерно соответствует расстоянию между плоскими углеродными слоями графита. Гигантские фуллерены с числом атомов 240, 540, 960 и 1500 имеют икосаэдрическую симметрию.

Образование луковичных структур может происходить под

действием интенсивного пучка электронов на частицы аморфного углерода, полиэдрические графитизированные частицы углерода или многослойные углеродные нанотрубки [72]. На рис. 31 изображены гигантские фуллерены с числом атомов 240 и 540.

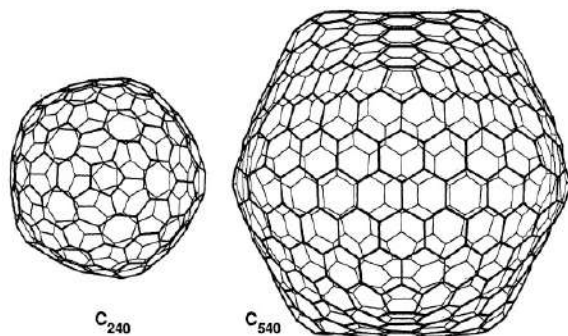


Рис. 31. Гигантские фуллерены с числом атомов 240 и 540 [59]

8.4. Гетерофуллерены

Ещё один класс соединений, заслуживающий особое внимание, - это сферические образования с частично замещёнными атомами углерода. Их называют **гетерофуллеренами**. К ним относятся, например, $C_{59}B$, $(C_{59}N)_2$ (см. рис. 32), $C_{58}B_2$, $C_{57}B_3$, $C_{58}BN$, $C_{69}B$, $C_{69}N$, получаемые возгонкой графита с добавками бора или в атмосфере, содержащей N_2 , CH_3NH_2 и другие азотсодержащие вещества. Из $(C_{59}N)_2$ получен $C_{59}NH$. Сообщалось о синтезе $C_{60}B_{10}$. Своеобразные димеры $C_{59}B \cdot C_{60}$ и $C_{59}B \cdot C_{59}N$ имеют высокую стабильность [72]. Получены твёрдые растворы радикала $C_{59}N$ в C_{60} . В 2002 г. был синтезирован луковичный фуллерен с молекулой азафуллерена $C_{48}N_{12}$ внутри.

Атомы азота, как предполагается, расположены по одному в каждом из пятиугольных колец. Выделены продукты замещения атомов C в структуре фуллерена атомами металлов: $C_{59}M$, где $M = Pt, Ir$.

Замещение атомов углерода на другие элементы вызывает искажение икосаэдрической симметрии молекулы фуллерена, изменение электронной структуры и увеличение реакционной способности [72].

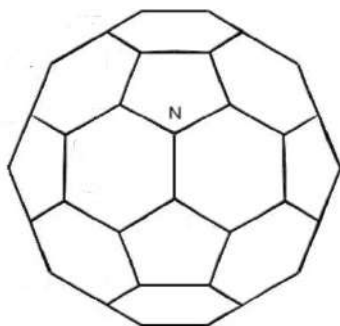


Рис. 32. Молекула $C_{59}N$ [73]

Как отмечалось, фуллерены составляют целый класс молекул углерода, атомы которых находятся в углах пятиугольников и шестиугольников, составляющих замкнутую поверхность. При этом, согласно теореме Эйлера, для того, чтобы получить замкнутую поверхность, в неё должны входить пятиугольники, в количестве 12 единиц и шестиугольники, в определённом количестве, в зависимости от размера молекулы-кластера.

С учётом того, что каждый атом, расположенный на поверхности молекулы-кластера имеет три ближайших соседа, получаем зависимость между числом атомов в молекуле фуллерена n и числом поверхностных шестиугольников m :

$$n = 20 + 2m.$$

Отсюда следует, что молекулы фуллеренов C_{60} , C_{70} , C_{76} и

C_{84} содержат соответственно 20, 25, 28 и 32 поверхностных шестиугольников. Простейшая из рассматриваемых структур, в которой шестиугольники отсутствуют, содержит 20 атомов углерода. Поверхность молекулы C_{20} содержит 12 пятиугольников, все вершины которых расположены на сфере.

Как отмечено в работе [66], простой способ построения такой структуры состоит в следующем. Разместим 20 атомов углерода в вершины четырёх пятиугольников, плоскости которых параллельны, а вершины находятся на поверхности сферы. Стороны верхнего и нижнего пятиугольников равны a , - расстоянию между ближайшими соседями фигуры. Стороны двух других пятиугольников, составляют $2a \cdot \sin(\pi/5) = 1,661a$. Так как все вершины пятиугольников лежат на сфере, это означает, что расстояние от центра до плоскостей больших пятиугольников равно $0,263a$. Расстояние до плоскостей малых пятиугольников равно $1,174a$. Соответственно, радиусы окружностей сечений сферы, в которые вписаны пятиугольники, составляют $0,851a$ и $1,376a$. Радиус сферы, на которой лежат вершины пятиугольников, составляет $1,401a$. Если соединить ближайшие вершины пятиугольников, лежащие на поверхности сферы, то получим поверхность фигуры, состоящую из двадцати правильных пятиугольников. Полученная фигура, как и икосаэдр, характеризуется шестью осями симметрии пятого порядка, которые проходят через центр фигуры и центры поверхностных пятиугольников, а также десятью осями симметрии третьего порядка, проходящими через центр и вершины фигуры. При повороте вокруг этих осей на угол $2\pi/3$, рёбра, выходящие из вершины фигуры, которая расположена на оси, переходят друг в друга. Всё это говорит о том, что рассматриваемая фигура обладает высокой симметрией. Учитывая то, что молекула C_{20} высокосимметрична, она должна обладать большой энергией связи и быть более стабильной, по сравнению с молекулами и структурами, число атомов в которых, не

много отличается от двадцати. Несмотря на это, возможность сборки такой молекулы, весьма проблематична [69]. Объясняется это тем, что молекула C_{20} не включает в себя шестиугольники, и поэтому, её сборка должна обеспечиваться только отдельными атомами, что и делает реальную сборку молекул C_{20} проблематичной. В случае сборки молекулы C_{60} , проблем не обнаруживается, так как сборка из графита включает в себя уже сформированные отдельные элементы этой молекулы. А далее, благодаря разрушению плоскости графита на отдельные фрагменты, образуются пятиугольники, которые в дальнейшем, объединяясь с шестиугольниками, образуют молекулу C_{60} .

Здесь необходимо отметить, что группа сотрудников Пенсильванского университета во главе с А. Кастлеманом, синтезировала сходные со структурой фуллерена C_{20} структуры типа M_8C_{12} , где M - атом металла [74-76]. Эти молекулы являются аналогами простейших фуллеренов. Общая схема эксперимента, изложенная в работах [75-77], состояла в создании ионизированного пучка паров металла, посредством облучения его (металла) поверхности сфокусированным лазерным излучением. Сформированный указанным способом пучок металлической плазмы смешивался с потоком гелия, содержащего углеводороды, такие как метан, этилен, ацетилен, пропилен или бензол. В каждом случае, в масс-спектре продуктов процесса обнаруживался резкий пик, соответствующий соединению M_8C_{12} , причём в качестве металла использовались такие переходные металлы, как Ti, V, Hf, Zr . На рис. 33 изображена геометрическая структура Ti_8C_{12} .

Полученные соединения были отнесены к классу **металлокарбонов**, или сокращённо, **меткаров** [66]. Молекулы металлокарбонов являются более стабильными по сравнению с другими соединениями углерода с металлом [78-80]. Наряду с нейтраль-

ными меткарами, в смеси ионизированных газов также эффективно образуются стабильные отрицательные и положительные ионы этих молекул, которые фиксируются масс-спектрометром.

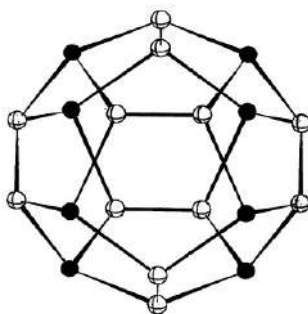


Рис. 33. Геометрическая структура Ti_8C_{12} .
Тёмные шары - титан; светлые шары - углерод [78]

Атомы в молекулах металлокарбонов образуют сильные связи. Например, энергия связи, приходящаяся на один атом молекулы Ti_8C_{12} , составляет $6,1 \text{ эВ}$ [78]. Для сравнения отметим, эта величина в молекуле фуллерена C_{60} , равна $7,4 - 7,6 \text{ эВ}$ [79, 80].

8.5. Фуллериты

Фуллерены в кристаллическом состоянии принято называть фуллеритами [72]. При температуре 300 K фуллерит образует гранецентрированную кубическую кристаллическую решётку с параметрами решётки около $1,415 \text{ нм}$; число формульных единиц $Z = 4$; симметрия I_h , пространственная группа $Fm\bar{3}m$ (рис. 34).

Молекулы C_{60} , расположенные в узлах решётки, при температурах выше 255 K могут свободно вращаться с частотой 10^{-11} с [72].

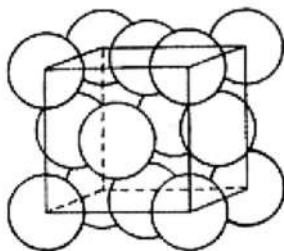


Рис. 34. Элементарная ячейка фуллерита [72]

Наименьшее расстояние между центрами молекул C_{60} равно 1,002 нм, что меньше Ван-дер-Ваальсового диаметра молекулы C_{60} с учётом размеров электронного облака. Ван-дер-Ваальсовый радиус углерода здесь равен 0,294 нм (в графите он составляет 0,335 нм) [72].

Кристаллическая решётка довольно мягкая, и может подобно решётке графита, сжиматься.

Ниже температуры 260K происходит ориентационное упорядочение структуры, свободное вращение молекул переходит в ограниченное (утрачивается одна из степеней свободы), симметрия понижается до $Ra\bar{3}$ и образуется простая кубическая решётка. При температуре 86K имеется ещё один фазовый переход, вращение полностью затормаживается, кристалл содержит смесь молекул в двух ориентациях, состояние кристалла становится стеклоподобным [72].

Следующий по размеру большой фуллерен C_{70} имеет молекулу в форме эллипсоида вращения, что затрудняет вращение в кристаллической решётке, которое происходит только при высоких температурах. Симметрия молекулы D_{5h} . Сама решётка гексагональная; параметры решётки: $a = 1,063 \text{ нм}$, $c = 1,739 \text{ нм}$. После очистки перегонкой, образуется высокотемпературная гранцентрированная кубическая решётка с параметром $a = 1,496 \text{ нм}$. Фазовые переходы здесь более сложные. При температуре 340K

кубическая фаза переходит в тригональную (ромбоэдрическую), а при $277K$, - в моноклинную (её параметры близки к параметрам тригональной фазы: $a \approx c$, $\beta = 120^\circ$). При комнатной температуре молекулы вращаются изотропно, ниже $340K$ их длинные оси фиксированы вдоль кристаллической оси 3, и вращение происходит только вокруг них. При образовании моноклинной фазы, молекулы окончательно упорядочиваются. Существует метастабильная фаза с гексагональной плотнейшей упаковкой, которая претерпевает два аналогичных фазовых перехода с упорядочением вращения, поэтому некоторые исследователи выделяют пять кристаллических модификаций C_{70} [72].

8.6. Синтез фуллеренов

Первая установка для синтеза фуллеренов в граммовых количествах позволяла использовать относительно простую эффективную технологию. На рис. 35 изображена принципиальная схема установки для получения фуллеренов [70].

Камера представляет собой охлаждаемый водой медный кожух цилиндрической формы с внутренним диаметром 80 мм, длиной 150 мм, внутри которого расположены два графитовых электрода, медные держатели которых также охлаждаются водой. Один из электродов является неподвижным плоским диском (катод), а второй представляет собой стержень диаметром 6 мм с заострённым концом (анод), способный поступательно перемещаться по отношению к плоскому диску. Этот стержень «осторожно» прижимается к торцу плоского диска посредством мягкой пружины. Подключение электродов к источнику питания осуществляется посредством медных зажимов (гибкая медная оплётка). В качестве источника питания применяется переменный ток ($60Гц$).

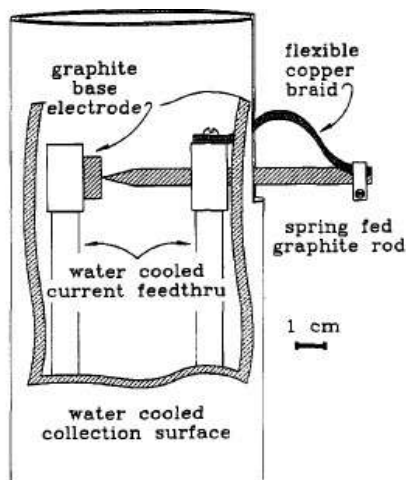


Рис. 35. Принципиальная схема установки для получения фуллеренов C_{60} контактно-дуговым способом [70]. (graphite base electrode - торец графитового электрода; flexible copper braid - гибкая медная оплётка; water cooled current feedthru - водяное охлаждение держателей электродов; water cooled collection surface - водяное охлаждение поверхности кожуха; spring red graphite rod - подпружиненный графитовый стержень)

Дуговой разряд возникает между электродами, что сопровождается распылением анода. Усилие пружины регулируется таким образом, чтобы основная часть подводимой мощности выделялась в дуге, а не в омическом нагреве стержня, т. е. электроды, едва касаясь друг друга, фактически создавали бы «контактную дугу» [70].

Камера предварительно вакуумируется до давления 10^{-6} torr , а затем в неё закачивается газ гелий до давления 100 torr со скоростью 1 sccm (sccm - международная внесистемная единица расхода газа, принятая в вакуумной технике. 1 sccm - это объёмный расход газа, равный расходу $1 \text{ cm}^3/\text{мин}$ газа при нормальных условиях при температуре 293 K и давлении 1 atm).

нии 101325 Па). $1 \text{ sccm} = 1,69 \text{ Па} \cdot \text{л} / \text{с} = 1,69 \cdot 10^{-3} \text{ Вт}$.

Основная роль газа гелия, используемого в установке, связана с охлаждением фрагментов испаряющегося графита, которые имеют высокую степень колебательного возбуждения, что препятствует их объединению в стабильные структуры. Кроме того, атомы гелия уносят энергию, выделяющуюся при объединении фрагментов. Преимущество гелия перед другими типами буферного газа связано с характерной для этого газа высокой эффективностью «гашения» колебательно возбуждённых молекул.

Параметры разряда таковы: сила тока - 100–200 А, напряжение на электродах: 10–20 В. Перед запуском установки, как правило, одна сторона стержня диаметром 6 мм должна подвергаться заточке до образования точки в вершине конуса. Как отмечено в работе [70], выполняя указанные рекомендации, графитовый стержень диаметром 6 мм испаряется со скоростью 10 г/ч.

В процессе проведения эксперимента, на стенках камеры собирается «горка» углеродной сажи, которую необходимо периодически удалять.

После нескольких часов работы установки, с поверхности медного водоохлаждаемого цилиндра (камеры), можно собрать примерно 10 грамм чёрной графитовой сажи (фуллеренсодержащий продукт). Материал этот аккуратно соскабливается в патрон типа «напёрстка» и помещается в экстрактор Сокслета. В качестве растворителя использовался кипящий толуол. После 3-х часовой работы экстрактора, в колбе аппарата скапливалась тёмно-красно-коричневая жидкость (цвет красного вина).

Эту жидкость фильтровали, а затем выпаривали в роторном испарителе. Аналогично тому, как после испарения молекул воды из соляного раствора на дне сосуда остаются кристаллики соли, так и после испарения толуола оставались кристаллики фуллерита. Таким методом получали чёрный порошок в количестве $10 \pm 2\%$ от общего содержания собранного с поверхности

медного водоохлаждаемого цилиндра (камеры) материала (чёрная графитовая сажа), помещённого в экстрактор.

Спектральный анализ полученного чёрного порошка показал, что это вещество состоит в основном из фуллеренов C_{60} и C_{70} . Таким образом из описанного видно, что изложенный технологический процесс позволяет получать фуллерены C_{60} и C_{70} в граммовых количествах.

Авторы работы [70] отмечали: «мы предполагаем, что было бы лучше, если в качестве электродов использовать два одинаковых стержня диаметром 6 мм полностью симметричной конструкции, расположенные друг против друга, а весь процесс получения фуллеренсодержащего продукта, управлялся бы компьютером».

Здесь необходимо отметить, что частичное изменение технологического процесса, описанного выше, с применением модернизированной установки, позволило повысить эффективность процесса и состав полученного продукта. Так, согласно сообщениям, изложенным в работах [81, 82], благодаря проведённой модернизации установки и частичному изменению режимов процесса, исследователям удалось увеличить производительность установки, доведя выход фуллеренов C_{60} до 50 мг в течение ≈ 30 мин. Наряду с этим, выход C_{60} составлял 30 % по отношению к общему количеству полученной сажи.

Модернизация установки заключалась в следующем: были применены графитовые электроды, концы которых имели заострённые конические формы, установленные остриями друг против друга. Здесь, как и в предыдущей установке, один из электродов мог легко перемещаться в горизонтальном направлении для того, чтобы с внешней стороны установки имелась возможность управлять процессом, поддерживая дугу в течение продолжительного времени. Наряду с этим, медный сосуд с электродами помещался в корпус, изготовленный из нержавеющей стали, ко-

торый охлаждался жидким азотом.

Давление гелия в вакуумированном сосуде составляло 180 торр . Параметры разряда были таковы: сила тока - не более 150 А , напряжение на электродах: $5-8 \text{ В}$.

Высокое качество полученного продукта было подтверждено как масс-спектрометрическими измерениями, так и диагностикой, использующей метод ядерного магнитного резонанса.

В работе [83], В.И. Сысун отмечал, что совершенствование дугового метода, не изменяя его принципиального содержания, заключается в оптимизации межэлектродного расстояния, давления и рода буферного газа, диаметра охлаждаемого сборника сажи, силы разрядного тока, некоторого изменения диаметра электродов, конструкции их подачи и охлаждения, придания им вращения и т.д.

Автор работы [84], изучив влияние параметров процесса электродугового испарения графита (плотность тока, давление гелия, скорость испарения графита) на выход фуллеренов C_{60} и C_{70} , установил параметры процесса, при которых достигается максимальный выход фуллеренов C_{60} и C_{70} (24 масс %): 230 А/см^2 ; 75 торр ; 340 мг/мин .

В работе [85] приведено описание модернизированной установки для получения фуллеренсодержащей сажи с повышенным содержанием фуллеренов, в которой использована электрическая дуга в атмосфере гелия. Установлено, что температура охлаждающей поверхности оказывает большое влияние на выход фуллеренов из сажи. И поэтому, на установке, вместо воды, камера охлаждалась жидким азотом, что позволило увеличить выход фуллеренов в 1,4 раза. Наряду с указанным выявлено, что выход фуллеренов можно значительно увеличить, если понизить температуру верхних слоев сажи, которые в наибольшей степени подвергаются нагреву за счет излучения дуги. Например, роль теневого экрана может выполнять медная водоохлаждаемая спираль,

которая охватывает дугу со всех сторон, захватывая анод и катод. Общий выход фуллеренов C_{60} и C_{70} в установке с охлаждаемой медной спиралью достигает 25 %.

Авторы работы [86] проводили синтез фуллеренов в разрядной камере диаметром 70 мм, высотой 150 мм. В процессе работы, камера сообщалась с вакуумной и газопитающей системами. Электроды разряда крепились на держателях, один из которых имел возможность перемещаться по отношению к другому, с целью обеспечения необходимых условий для поддержания дуги. Участок, в котором электрод перемещался, имел вакуумное уплотнение из фторопласта и специальной резины. Анод, - графитовый стержень высокой чистоты, имел диаметр 6 мм. Катод, - представлял собой также графитовый стержень высокой чистоты диаметром 26 мм, высотой 25 мм. В торце катода (с одной стороны) высверливалось отверстие диаметром 15 мм на глубину 15 мм и боковое отверстие для возможности сообщения с специальным керамическим кольцом и металлическим основанием держателя. Катод устанавливался в специальное керамическое кольцо, смонтированное в металлическое основание держателя, соединённое с системой подачи газа. Стена камеры, держатели электродов и частично металлический кожух, охлаждались водой. Электрическая схема питания дугового разряда имела сварочный трансформатор промышленной частоты со стабилизатором дуги марки УСГД-4М.

После предварительной откачки воздуха, в камеру подавался рабочий газ (He, Ar) под давлением 1,2 атм. Дуговой разряд включали на $t = 5$ и 7 мин при величине тока дуги $I = 70$ А, с расходом газа $q = 0,3$ л/мин. Напряжение на разряде выдерживали в пределах $V = 19 - 22$ В. При этом величина расхода электрода была $0,4$ мм/мин, или по весу 18 мг/мин. В течение разряда в полости образовывался депозит весом 8 и 12 мг. Это в 5–6 раз меньше обычного в данных условиях разряда. Депозит в те-

чение $t_0 = 1-2$ мин удалялся без особых усилий, не нарушая целостности поверхности электрода.

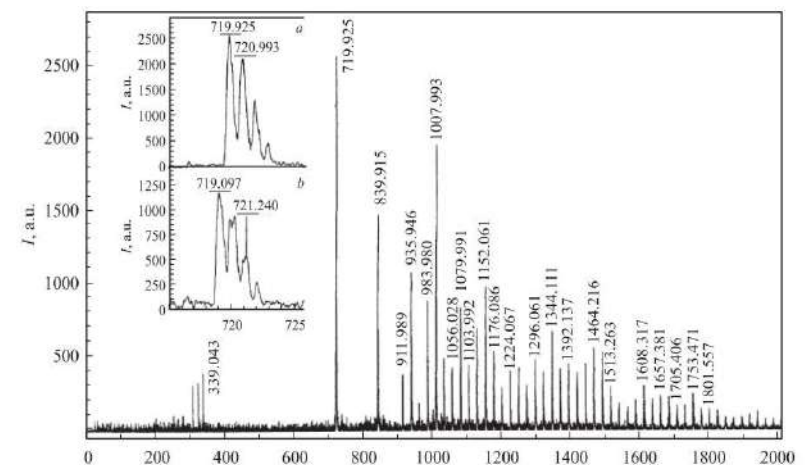


Рис. 36. Масс-спектр отрицательных ионов при лазерной абляции продукта, полученного в дуговом разряде при токе $I = 70$ А с расходом газа $q = 0,3$ л/мин. На вставках приведены фрагменты спектра с главными линиями при большом увеличении по оси m/z : а - C_{60}^- ; C_{60}^+ [86]

Фуллеренсодержащая сажа, как обычно, снималась со стен камеры и погружалась в бензол. Как отмечали авторы, «...неожиданным оказалось быстрое и полное растворение сажи. Приблизительно за полчаса раствор окрасился в красно-коричневый цвет, характерный для раствора фуллеренов дугового разряда, но не наблюдалось обычного нефилтρουемого осадка из аморфной составляющей. По-видимому, это является доказательством того, что в процессе синтеза была достигнута минимальная концентрация непрореагировавшей сажи, а значит, и предельная величина выхода фуллеренов составила 100 %» [86].

Состав фуллеренов в саже исследовался на аппарате AUTOFLEX по обычной методике - времяпролетный анализ про-

дуктов высушенного осадка раствора, испаренного и ионизованного под действием луча импульсного лазера (N_2 – лазер, $\lambda = 337 \text{ нм}$). Результат исследования наночастиц с отрицательным зарядом представлен на рисунке 36. Как видно из рис. 36 масс-спектры продуктов синтеза содержали линии фуллеренов C_{60} , C_{70} и серии C_{74+2n} , где $n = 0 - 40$.

8.7. Эндоэдральные и экзоэдральные фуллерены

Учитывая то, что углеродная клетка фуллеренов пустая, а диаметр полости молекулы может варьировать от 0,7 до 1,0 нм при переходе, например, от C_{60} к C_{96} , что значительно превышает диаметр атомов и простейших молекул (0,1 - 0,4 нм), у исследователей постоянно возникали идеи внедрить в эту полость какой-либо атом, группы атомов или даже малые молекулы [87, 88].

Здесь необходимо отметить, что в работе [56], в которой утверждалось, что структура кластеров C_{60} представляет собой правильный усечённый икосаэдр, уже рассматривалась возможность внедрения внутрь таких кластеров атомы различных элементов Периодической таблицы Менделеева. Вскоре появились сообщения о наблюдении соединений подобного типа в масс-спектрах продуктов лазерного термического распыления графита, структура которого содержала внедрённый порошок лантана [66]. В частности, сообщалось, что при достаточно высокой интенсивности лазерного облучения ($1 - 2 \text{ МДж} \cdot \text{см}^{-2}$), в масс-спектре наблюдались пики, отнесённые авторами исследования к соединению LaC_{60} , в котором атом лантана был помещён внутрь фуллереновой оболочки. Соединения подобного типа получили название **эндоэдральных** соединений или комплексов и стали

обозначаться символом $M@C_{2n}$, в отличие от обычных химических соединений типа MC_{2n} , в которых присоединённый атом M , расположен вне оболочки фуллере́на [66, 89, 90].

Следует отметить, что известны фуллерены, которые содержат в молекулярной полости различные атомы в связи с чем, термин эндофуллерены стал применяться довольно часто (см., например, [91]). Молекулы эндофуллеренов могут включать атомы азота, фосфора, гелия, но больше всего получено фуллеренов с атомами металлов в молекулярной полости [92-96]. Среди них металлы 1-й группы (Li, Na, K, Cs), 2-й группы (Ca, Sr, Ba), 3-й группы (Sc, Y, La, U), элементы семейства лантаноидов и некоторые металлы 4-й группы (Ti, Zr, Hf). Синтезированы также эндоэдральные фуллерены, содержащие до четырех атомов металла в одной полости, например, металлофуллерены $Sc_n@C_{82}$ ($n=1-4$), и даже включающие небольшие молекулы (кластеры), и потому **часто называемые кластерфуллеренами**. К ним относятся, например, фуллерены, содержащие кластеры металлов с азотом ($Sc_3N, ErSc_2N$), карбиды металлов (Sc_2C_2, Lu_3C_2), сульфиды металлов (Sc_2S, Y_2S, Dy_2S) и наибольшие на настоящий момент кластеры с оксидами металлов Sc_4O_2 и Sc_4O_3 [91-96]. Следует отметить, что на начальных стадиях исследований эндоэдральных металлофуллеренов, у многих исследователей существовали сомнения в том, что эндоэдральные соединения существуют. Однако, проведённые эксперименты с применением сканирующей туннельной микроскопии [97], просвечивающей электронной микроскопии [98], мёссбауэровской спектроскопии [99] и синхротронной рентгеновской дифракции порошка [100] показали, что атом(ы) различных металлов действительно находятся внутри углеродной клетки.

Эндоэдральные фуллерены - это углеродные кластеры, содержащие атом (реже, - несколько атомов) внутри фуллереновой оболочки. В формуле $M@C_{2n}$, те атомы, которые записаны

справа от символа @, входят в состав фуллереновой оболочки. Те атомы, которые записаны слева от этого символа, располагаются внутри фуллереновой оболочки. Например, эндометаллофуллерен (ЭМФ) с одним атомом лантана внутри фуллерена C_{60} обозначается так: $La@C_{60}$. ЭМФ с тремя атомами, например, скандия, расположенными внутри фуллерена C_{82} обозначается так: $Sc_3@C_{82}$ и т. д. [90]. Исторически, первым был синтезирован $La@C_{60}$. Его ионы были обнаружены в масс-спектрах продуктов лазерного испарения композитов из графита и оксида лантана, но первым ЭМФ, полученным в макроскопических количествах, оказался $La@C_{82}$ [90]. Металлофуллерены C_{82} являются одними из самых стабильных, ведь не случайно, как отмечалось выше, число 82 называют магическим.

Наряду с описанной системой обозначения эндоэдральных фуллеренов, IUPAC рекомендует также применять аббревиатуру, происходящую от слова **incarcerane** (от лат. **заключенный**). Тогда формула $La@C_{82}$, будет эквивалентна $iLaC_{82}$ [101]. Необходимо отметить, что этот способ обозначения не получил широкого применения.

Исследователями используется также термин **фуллериды** (англ. **fullerides**). Согласно словарю нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов, **интеркалированный фуллерит** называют **фуллеридом**. В более широком смысле, **фуллериды**, - соли (комплексы с переносом заряда), анионами в которых, являются фуллерены.

Электронная структура большинства эндоэдральных металлофуллеренов такова, что все или часть валентных электронов атома металла, находящегося внутри клетки фуллерена, переходят на внешнюю поверхность молекулы фуллерена, заполняя имеющиеся электронные вакансии [102, 103]. По этой причине молекулы эндоэдральных фуллеренов приобретают особые химические свойства, отличающиеся от соответствующих характе-

ристик, как полых фуллеренов, так и изолированных атомов металла. Наличие на внешней оболочке молекул эндоэдральных фуллеренов некоторого количества слабосвязанных электронов придаёт этим молекулам качества сильного восстановителя и обеспечивает возможность их участия в различных химических реакциях, приводящих к присоединению к ним разнообразных атомов, молекул или радикалов. Здесь следует отметить, что возникающие эндоэдральные химические соединения имеют свою особенность, заключающуюся в том, что положение инкапсулированной частицы (атома или молекулы), как правило, смещено относительно центра молекулы фуллерена. Это вызывает дополнительную асимметрию молекулы фуллерена, так как химические соединения, образующиеся по причине присоединения какого-либо радикала к молекуле фуллерена в различных точках её поверхности, должны отличаться друг от друга по своим свойствам. Указанный вид химической изомерии не наблюдается в случаях, когда молекула фуллерена «пустая», и не содержит внутри себя атомные частицы [87].

На рис. 37 изображён эндоэдральный фуллерен $Y_2 @ C_{80}$. В эндоэдральном фуллерене атомы иттрия внедрены внутрь сферы.

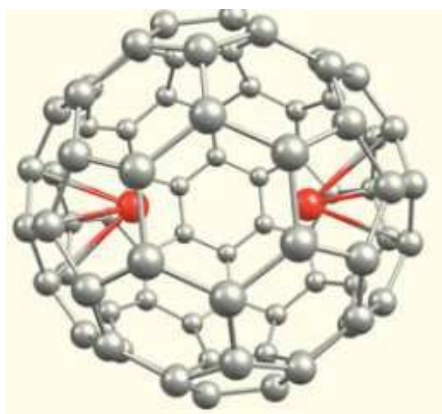


Рис. 37. Эндоэдральный фуллерен $Y_2 @ C_{80}$ [104]

Эндоэдральная молекула может быть синтезирована двумя принципиально различными методами.

При первом методе создаются такие условия, при которых внедряемые атомы или молекулы присутствуют в зоне синтеза фуллеренов. В этом случае, в качестве исходного материала для получения эндоэдральных соединений обычно используется графит с добавлением мелкодисперсного порошка внедряемого элемента. Термическое распыление графита под действием внешнего источника энергии сопровождается также атомизацией материала примеси, что способствует последующему образованию эндоэдральных фуллеренов.

Второй метод заключается во внедрении атомов или молекул внутрь клетки уже существующих молекул фуллерена. Если вещество инкапсулируемых атомов или молекул в нормальных условиях находится в газообразном состоянии, то такое внедрение может быть осуществлено в процессе выдерживания фуллеренов в атмосфере этого газа при повышенных температуре и давлении. При этом нагрев способствует увеличению размера «окон» в молекуле фуллерена, а повышенное давление облегчает проникновение частиц внутрь клетки молекулы фуллерена.

Возможности химической модификации фуллеренов оказались исключительно широки. Так, если присоединять к атомам или двойным связям функциональные группы, то в результате образуются **экзоэдральные**, или внешнесферные, производные фуллерена. Образование экзоэдральных производных определяется химической реакционной способностью фуллеренов. Так, для фуллерена C_{60} А. Хирш сформулировал три основных правила, описывающие его реакционную способность, согласно которым, основными реакциями с участием фуллеренов являются реакции присоединения [105, 106]:

1. общая связь двух гексагонов (6-6 связь) короче, чем общая связь гексагона и пентагона (5-6 связь), т. е. связь 6-6 имеет харак-

тер двойной связи, а связь 5-6, - одинарной;

2. атом углерода в sp^2 - гибридизации вызывает высокую стерическую напряженность молекулы;

3. молекула фуллерена C_{60} представляет собой электроотрицательную молекулу, которая может быть легко восстановлена, но окислена она может быть с большим трудом.

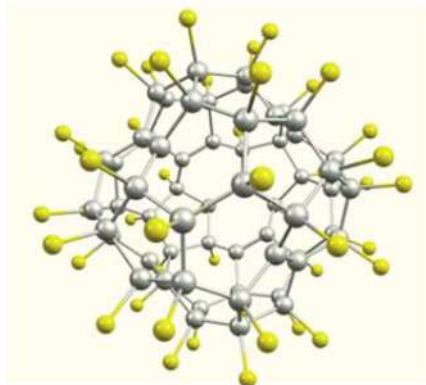


Рис. 38. Экзоэдральный фуллерен $C_{60}F_{48}$ [104]

На рис. 38 изображён экзоэдральный фуллерен $C_{60}F_{48}$. В этом экзоэдральном фуллерене фтор присоединен к атомам углерода молекулы C_{60} .

8.8. Синтез эндоэдральных фуллеренов

8.8.1. Лазерное распыление

Чтобы получить эндоэдральные фуллерены, необходимо обеспечить присутствие в высокотемпературной зоне определённого количества паров того элемента, который должен быть внедрён в клетку фуллерена. В первых экспериментах [107] это достигалось путём применения специально подготовленного

диска-мишени, представляющего собой графит низкой плотности ($1,54 \text{ г/см}^3$), пропитанный лантаном в кипящем насыщенном водном растворе LaCl_3 . После промывки и сушки, этот диск устанавливался на вращающееся устройство. Испарение поверхности диска осуществляли с помощью Nd: YAG лазера с энергией импульса 35 мДж , длиной волны 532 нм , лучом, сфокусированным на поверхности диска в пятно диаметром 1 мм . Затем облучаемая поверхность обдувалась потоком гелия при давлении $\approx 1 \text{ атм}$, который формировался в импульсном сопле.

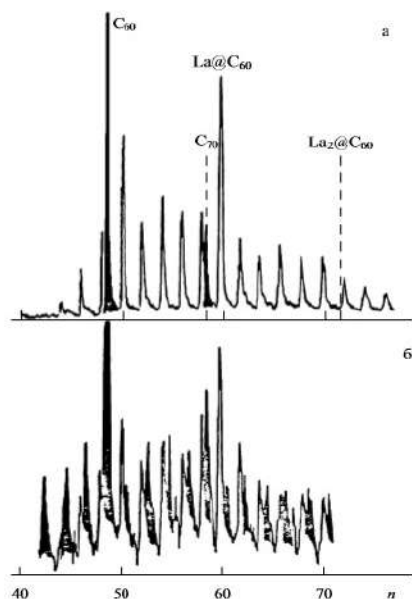


Рис. 39. Масс-спектр кластеров углерода, полученных в результате лазерного испарения поверхности графитового диска [87, 107]. Интенсивность излучения ионизирующего ArF -лазера составляет: (а) - $1 - 2 \text{ мДж} \cdot \text{см}^{-2}$; (б) - $< 0,01 \text{ мДж} \cdot \text{см}^{-2}$; ($6,4 \text{ эВ}$; 10 нс)

Присутствие в импульсном сопле гелия во время лазерного испарения продуктов облучаемого диска обеспечивало стабили-

зацию продуктов реакции $La-C_n$. Углеродный пар, включающий в себя примесь паров лантана, уносился из зоны нагрева потоком гелия, и по мере охлаждения атомов углерода, имела место конденсация, с образованием кластеров углерода.

Полученный таким образом поток кластеров направлялся в камеру масс-спектрометра. Масс-спектр кластеров, образующихся в процессе термического испарения материалов мишени изображён на рис. 39.

Как видно из рис. 39, наряду с обычными, полыми фуллеренами C_{60} , C_{70} и др., масс-спектр содержит также эндоэдральные фуллерены $La@C_{60}$ и $La_2@C_{60}$.

Синтез эндоэдральных фуллеренов в макроскопическом количестве был впервые выполнен в работе [89], существенным отличием которого, было применение в качестве лазерной мишени композитного материала, полученного прессованием La_2O_3 , графитового порошка и смолы. Мишень помещалась в цилиндрическую, заполненную гелием подогреваемую камеру. Как показали результаты масс-спектрометрического анализа, при лазерном облучении металлографического материала в атмосфере гелия, наряду с обычными молекулами фуллеренов, образуются также соединения типа $La@C_{2n}$, где $2n = 60, 70, 74$, и 82 . При этом экстракт, полученный из этой сажи с помощью толуола, содержал только $La@C_{82}$ [87].

Дальнейшее развитие метод лазерного распыления металлизированного графита нашел в работе [108], в которой получено большое количество эндоэдральных соединений, содержащих атомы актинидов, включая соединения урана $U_n@C_{2n}$, $U@C_{28}$, $U_2@C_{60}$, а также атомы металла основной группы. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что атомы урана в эндоэдральных фуллеренах $U@C_{2n}$ химически инертны и имеют формальную валентность $+4$.

Как отмечено в работе [87], метод получения эндоэдральных

фуллеренов с помощью лазерного распыления мишени не нашёл широкого распространения по причине весьма низкой производительности. Несмотря на это, известны случаи, когда именно метод лазерного распыления позволяет получить эндоэдральные соединения. К одному из таких соединений, следует отнести соединения с ураном, описанные в работе [108].

8.8.2. Электродуговой метод

Если в зоне образования электрической дуги между анодом и катодом создать условия, при которых одновременно будут образовываться в виде испаряющихся веществ частички графита и металла, подлежащего внедрению в молекулы фуллеренов, то можно получить эндоэдральные металлофуллерены. И здесь, как оказалось, электродуговой метод получения фуллеренсодержащей сажи проявил себя как метод, обладающий наиболее высокой производительностью эндоэдральных металлофуллеренов. В этом методе, разработанном В. Кретчмером и Д. Хаффманом [58], в результате термического распыления материала графитового электрода (анода) в электрической дуге, горящей в атмосфере гелия, образуется сажа, содержащая до 20 % фуллеренов, в основном состоящая из C_{60} и C_{70} . Температура в зоне дуги превышает 3000K [87]. Добавление небольшого количества паров металла приводит к образованию в той же области эндоэдральных металлофуллеренов, содержание которых не превышает нескольких процентов от содержания фуллеренов в саже. Наиболее простой способ введения паров металла в зону электрической дуги основан на применении композитного электрода (анода), изготовленного из графита с небольшой примесью порошка металла, или его соединения (оксида, карбида). Так, в работе [109], в которой описан указанный метод, в качестве электрода исполь-

зовался стержень, полученный прессованием с последующим отжигом смеси графитового порошка, La_2O_3 (оксид лантана) и декстрина, применённого в качестве связующего материала. Как отмечено в работе [87], последующая модификация данного подхода [110-112] существенно упростила процесс получения материала анода: в графитовом стержне с торца высверливалось отверстие, в которое вводили смесь аморфного мелкодисперсного графита с порошком металла, его оксидом или карбидом. Содержание металла в материале анода обычно не превышало нескольких процентов [87]. Подробное описание процесса изготовления графитового анода с высверленным отверстием приведено в работе [113], в которой подобные аноды-стержни использовались для синтеза сажи, содержащей эндоэдральные фуллерены типа $M@C_{82}$ ($M = Sc, Y, La$). При этом было установлено, что выход эндоэдралов растёт при введении в материал электрода карбида металлов, а также, если богатый карбидами катодный осадок, образующийся в процессе дугового испарения металлосодержащего графитового стержня, периодически «дожигается» изменением полярности электродов [87].

Не менее эффективный метод получения сажи, содержащей эндоэдральные металлофуллерены с использованием электрической дуги, описан в работе [114]. Как отмечено в работе [87], авторы работы [114] впервые выделили в чистом виде в макроскопическом количестве эндоэдральный фуллерен лантана $La@C_{82}$. Для изготовления анода, в графитовом стержне диаметром 15 мм и длиной 300 мм, высверливалось отверстие диаметром 10 мм, глубиной 270 мм, в которое вставлялся стержень, изготовленный из смеси порошков La_2O_3 и мелкодисперсного графита. Доля лантана в материале, вставленного в анод стержня, составляла 1,6 ат. %. Для упрочнения материала стержней, вначале они нагревались в печи при $100^\circ C$ в течение 30 часов, после чего, температуру в печи медленно (со скоростью $30^\circ C \cdot ч^{-1}$) поднимали до

900°C, выдерживая стержни при этой температуре в потоке аргона. Для очистки от органических загрязнений и снижения содержания кислорода в материале стержней, они ещё раз подвергались тепловой обработке в печи в течение 30 часов при температуре 950°C, в которой был создан вакуум 10^{-5} мбар. После этого стержни становились гигроскопичными, способными поглощать водяные пары из воздуха, и поэтому, для обеспечения максимального выхода металлофуллеренов, требовалось сразу же после их изготовления, начинать процесс получения сажи. В качестве катода использовался стержень, изготовленный из чистого графита. Дуга, в атмосфере прокачиваемого гелия (давление 500 мбар), горела при токе 250 А. Сажа, выносимая потоком гелия из зоны нагрева, проходила через фильтр, без присутствия кислорода. Фуллерены экстрагировались из сажи с помощью горячего толуола или CS_2 (сероуглерод) в течение 24 часов [87].

Методика с применением электрической дуги, в которой для производства фуллеренсодержащей сажи в качестве одного из электродов (анод) использовался стержень, изготовленный из композитного материала, применялась и авторами работы [115]. Целью работы было получение и выделение в чистом виде эндоэдральной молекулы $Sc_3 @ C_{82}$. Для изготовления электродов, исследователями применялся специальный технологический процесс. Для анода, в качестве композитного материала использовались Sc_2O_3 (99,9 % чистоты, 2,5 г), графитовая пудра (99,995 %, 4,3 г) и высокопрочная смола (5 г). Для катода же, использовалась чистая графитовая пудра. После перемешивания материалов, из них формовались стержни диаметром 20 мм, длиной 500 мм. После формования, скандий/графитовые стержни спекали в вакууме (10^{-3} торр) при 1000°C в течение 5 ч., а затем подвергали упрочнению и науглероживанию в вакууме (10^{-5} торр) при температуре 1600°C в течение 5 ч. Как было установлено авторами работы [115], описанная термообработка композитных стержней

имеет решающее значение для обеспечения эффективного производства эндоэдральных металлофуллеренов с помощью дугового разряда. Дуга, в атмосфере прокачиваемого гелия (давление гелия 50–100 *торр*), поддерживалась при токе 500 А. Сажа, выносимая потоком гелия из зоны нагрева, собиралась в анаэробных условиях (**анаэробные условия**, - это условия, при которых свободный кислород отсутствует) для того, чтобы избежать ухудшения качества экстрагируемых металлофуллеренов. Металлофуллерены экстрагировали из собранной сажи в аппарате Сокслета с помощью сероуглерода в течение 12 часов. $Sc_3@C_{82}$ был отделен и изолирован от полых C_{60} – C_{96} и других видов скандиум-фуллеренов, таких как, $Sc@C_{82}$ и $Sc_2@C_{84}$ двухступенчатым методом высокоэффективной жидкостной хроматографии [ВЭЖХ, англ. **High-Performance Liquid Chromatography (HPLC)**].

Здесь необходимо отметить, что методика получения фуллеренсодержащей сажи впервые использованная в 1991 году, до настоящего времени практически не претерпела принципиальных изменений. Изменением (дополнением) в этой методике явилось то, что с целью увеличения выхода эндоэдральных металлофуллеренов и получения молекул, включающих в себя большее число атомов металла, потребовалось обеспечить анаэробные условия синтеза сажи. Впервые это было обнаружено в работе [116], в которой получали эндоэдральные металлофуллерены типа $M@C_{82}$ ($M = La, Y, Sc$). Для решения этой проблемы авторами работы была создана установка, предотвращавшая доступ воздуха в процессе синтеза. В дальнейшем, проблемы, обусловленные необходимостью герметизации установки для создания анаэробных условий, были решены простым способом: камеру заполняли инертным газом при атмосферном давлении [117]. Полученная в таких условиях фуллеренсодержащая сажа с порами, заполненными инертным газом, некоторое время могла нахо-

даться на открытом воздухе.

Другим усовершенствованием электродугового метода получения фуллеренсодержащей сажи стало изменение химического состава композитного материала анода. Так, в работе [117], посвящённой синтезу и исследованию эндоэдральных фуллеренов $M@C_{82}$ ($M = La, Y, Ce, Gd$), использовались графитовые стержни диаметром 15 мм, в которые наряду с оксидами металла (доля металла составляла $\approx 1,5 \text{ ат. \%}$) добавлялся нитрид бора BN (доля нитрида бора составляла 1 масс. %). После термической обработки, стержни подвергались термическому распылению в дуговом разряде при токе $\approx 350 \text{ А}$, в атмосфере гелия при давлении $\approx 100 \text{ мбар}$. Как показали исследования проведённые авторами работы [117], добавление нитрида бора приводит к увеличению высших фуллеренов, таких, как C_{70} и выше, и эндоэдралов $M@C_{82}$, в 1,5-2 раза.

8.9. Синтез экзоэдральных фуллеренов

К настоящему времени известны несколько схем получения экзоэдральных производных высших фуллеренов [118-121], общим для которых, является их гетерогенный характер высокотемпературного синтеза.

На рис. 40 изображены: А - проточный трубчатый реактор; В - запаянная стеклянная ($380-450^\circ\text{C}$) или кварцевая ($\approx 550^\circ\text{C}$) ампула (flow-tube reactor - проточный трубчатый реактор; fused silica tube - кварцевая трубка; tube furnace - трубчатая печь; CF_3I gas flow atm. pressure - поток газа CF_3I при атм. давлении; sealed glass ampoule - запаянная стеклянная ампула; liquefied CF_3I - сжиженный газ CF_3I).

Так, например, в методе получения экзоэдральных производных, используемом группой Ольги Болталиной - С. Страусса

(Университет штата Колорадо, США), синтез осуществляется при высоких температурах ($400-550^{\circ}\text{C}$) в проточном трубчатом реакторе внутри трубки из плавленого кварца (рис. 40 А), через который над поверхностью фуллерена медленно пропускают поток газообразного CF_3I [118].

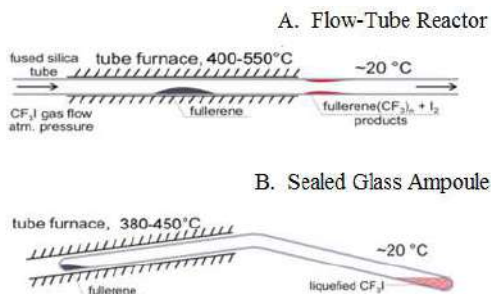


Рис. 40. Схематичное изображение реакторов для получения трифторметильных производных высших фуллеренов в среде газа CF_3I при высокой температуре [118]

По второму способу (рис. 40 В), используемому группой С.И. Троянова (МГУ), реакцию проводят в запаянной стеклянной или кварцевой ампуле в интервале температур $380-450^{\circ}\text{C}$.

8.10. Свойства фуллеренов

8.10.1. Химические свойства фуллеренов

При рассмотрении химических свойств фуллеренов следует помнить, что, как правило, когда говорят о свойствах фуллеренов, имеют в виду их кристаллическую форму - фуллериты.

Фуллерен, как отмечалось ранее, отличается от известных форм углерода, таких как графит, алмаз и карбин тем, что он рас-

творяется в органических растворителях (бензол, гексан, сероуглерод). Из растворов фуллерен кристаллизуется в виде мелких тёмно-коричневых кристаллов. Для рентгеноструктурного анализа кристаллы не пригодны, так как из-за сферической формы молекул, их структура разупрочнена. Рассмотреть молекулу фуллерена стало возможным только после того, как был получен хорошо кристаллизирующийся продукт взаимодействия фуллерена с тетраоксидом осмия (OsO_4) в присутствии трет-бутилпиридина [122]. Структура осмированного C_{60} представлена на рис. 41.

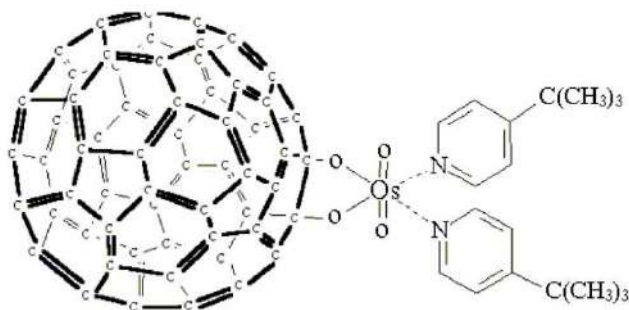


Рис. 41. Структура осмированного C_{60}

Здесь необходимо отметить, что фуллерен сразу же преподнёс химикам сюрприз. В нём имеется 20 конденсированных углеродных шестичленных циклов, внешне напоминающих бензол. Однако, как оказалось, сходство это было чисто внешним. На это указывают результаты рентгеноструктурного анализа. В каждом шестиугольном цикле имеются три фиксированные кратные связи (длина 1,386 Å) и три простые связи (длина 1,434 Å). Фрагмент структуры представлен на рис. 42.

В бензольном кольце длина всех связей одинакова и имеет промежуточное значение, равное 1,397 Å. Кратные связи располагаются на линии соприкосновения двух шестиугольников, а простые - на линии соприкосновения пяти- и шестиугольника.

Все вершины каркаса и, стало быть, атомы углерода, эквивалентны, так как каждая вершина находится в точке, где сходятся один пятиугольник и два шестиугольника.

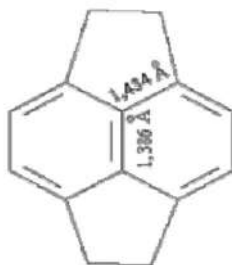


Рис. 42. Фрагмент структуры C_{60} [122]

Четырёхвалентность углерода в формуле фуллерена полностью выполняется. Как отмечено в работе [122], правильнее изображать фуллерен в виде каркаса с чередующимися простыми и кратными связями, но чаще применяют упрощённое изображение, где каркас состоит из одинарных чёрточек.

Фуллерен исключительно устойчивое соединение. В кристаллическом виде он не реагирует с кислородом воздуха, устойчив к воздействию кислот и щелочей. Фуллерен не плавится до температуры 360°C .

Химические свойства фуллерена находятся в полном соответствии с описанными структурными особенностями: фуллерен не вступает в реакции, характерные для ароматических соединений: его химия совсем иная [122]. Прежде всего, для фуллерена невозможны реакции замещения т. к. у атомов углерода нет никаких боковых заместителей. Обилие изолированных кратных связей позволяет считать фуллерен полиолефиновой системой. Для него наиболее типично присоединение по кратной связи.

Фуллерит не отличается высокой химической активностью и стоек к процессу мономолекулярного распада. Так, молекула C_{60}

сохраняет стабильность в инертной атмосфере аргона вплоть до температур $\approx 1200\text{K}$. Однако в присутствии кислорода, уже при 500K , наблюдается значительное окисление с образованием CO и CO_2 . Как следует из результатов калориметрических измерений, процесс интенсивного окисления C_{60} продолжается несколько часов и приводит к образованию аморфной структуры, в которой на одну исходную молекулу C_{60} , приходится 12 атомов кислорода. При этом происходит разрушение гранецентрированной кубической решетки фуллерита и фуллерены полностью теряют свою форму. При комнатной температуре, окисление C_{60} происходит только при условиях облучения фотонами, с энергией в диапазоне $2-1200\text{эВ}$.

Фуллерены достаточно легко растворяются в неполярных растворителях. Наиболее известные растворители образуют следующий ряд в порядке уменьшения растворимости фуллеритов: сероуглерод (CS_2), толуол (C_7H_8), бензол (C_6H_6), тетрахлорметан (CCl_4), декан ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$), гексан (C_6H_{14}), пентан (C_5H_{12}). Растворимость при комнатной температуре составляет для сероуглерода, толуола и гексана, соответственно 7,9; 2,8 и 0,04 мг/мл, т.е. растворимость скорее слабая [122]. Фуллерен является ярко выраженным акцептором электронов и при действии сильных восстановителей (щелочные металлы) может принимать до шести электронов, образуя анион C_{60}^{6-} . Кроме того, он легко присоединяет нуклеофилы и свободные радикалы.

На рис. 43. представлены химические свойства фуллерена. Так, фуллерен гидрируется до $\text{C}_{60}\text{H}_{36}$ (реакция 1), галогенируется подобно олефинам (реакции 2, 3). Продукты галогенирования легко вступают в реакции нуклеофильного замещения (4). При окислении кислородом (при ультрафиолетовом облучении), образуется оксид фуллерена (реакция 5). В связи с этим, растворы фуллерена в органических растворителях рекомендуется хранить и работать с ними в инертной атмосфере. Фуллерен арилируется

в присутствии хлорида алюминия ($AlCl_3$), (реакция 6). Изображённое на рис. 43 присоединение оксида осмия является по существу, окислением, которое происходит по раскрывающейся двойной связи (реакция 7). Так же, с раскрытием двойных связей фуллерена, присоединяются амины (реакция 8), аминокислоты (реакция 9) и цианиды (реакция 10). Фуллерен, содержащий несколько аминогрупп, водорастворим [122].

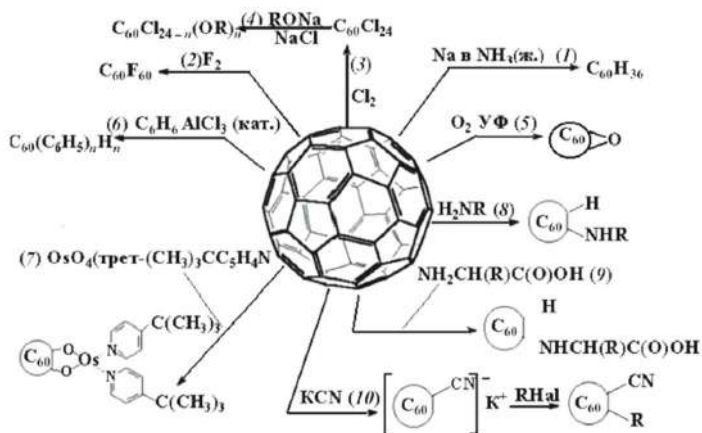


Рис. 43. Химические свойства фуллерена [122]

При восстановлении щелочными металлами (например, цезий, рубидий), происходит перенос электрона от атома металла к фуллерену. Образующиеся при этом соединения обладают низкотемпературной сверхпроводимостью; критическая температура появления сверхпроводимости, - 33 К. Продукты присоединения такого же типа получены с палладием (Pd) и иридием (Ir). Кроме превращений, протекающих на внешней поверхности углеродного каркаса, у фуллерена есть ещё необычная возможность образовывать соединения во внутренней полости углеродного шара, диаметр которого достаточен, чтобы в нём мог разместиться атом металла или небольшая молекула. Подобные пре-

вращения позволяют получить химические соединения совершенно нового типа, в которых атом механически удерживается внутри замкнутой ячейки.

К числу особенностей фуллеренов, как одной из форм чистого углерода, следует отнести также их способность растворяться в органических растворителях. Эта особенность вызывает интерес исследователей именно потому, что при получении, разделении и очистке фуллеренов, необходимо использовать растворители. Согласно [66, 123], фуллерен C_{60} практически не растворим в полярных растворителях типа спиртов, в ацетоне, тетрагидрофуране и т. п. Он слабо растворим в алканах типа пентан, гексан и декан, причем с ростом числа атомов углерода, растворимость в алканах возрастает.

Как отмечено в работе [66], фуллерены лучше всего растворяются в таких растворителях, для которых значение удельной энтальпии испарения, отнесённое к удельному объёму молекулы растворителя, близко к соответствующему значению для молекулы C_{60} (примерно $100 \text{ кал} \cdot \text{см}^{-3}$), что соответствует фундаментальному положению органической химии: **всё растворяет себе подобное**. Сложный характер поведения фуллеренов в растворе проявляется в частности, в данных по растворимости C_{60} в декалине. Как следует из этих измерений, растворимость фуллерена в нормальном декалине, представляющем собой смесь цис- и трансформы в отношении 3:7, заметно превышает соответствующие значения растворимости для каждой из форм в отдельности [66].

8.10.2. Проводимость и сверхпроводимость

Фуллериты являются полупроводниками с шириной запрещённой зоны $1,5 - 1,95 \text{ эВ}$ (C_{60}), $1,91 \text{ эВ}$ (C_{70}), $0,5 - 1,7 \text{ эВ}$ (C_{78})

и $1,2-1,7 \text{ эВ}$ (C_{84}). Характерное время рекомбинации носителей в фуллерите C_{60} составляет $\approx 5 \cdot 10^{-8} \text{ с}$ [66, 80, 124]. Эти свойства позволяют использовать фуллериты в быстродействующей полупроводниковой электронике. При легировании фуллерита C_{60} атомами щелочных металлов, он приобретает металлический характер электропроводности, а при низких температурах, в таких образцах обнаруживается переход в сверхпроводящее состояние.

В начале 1991 года исследователи из Bell Laboratories установили, что можно смешать C_{60} с калием (в качестве примеси) и получить новую металлическую фазу - «бакидовую» соль. Как отмечено в работе [57] она достигает максимальной электропроводности, когда на каждую молекулу бакибола приходится три атома калия. Однако, если к этой смеси добавить ещё большее количество калия, то материал становится диэлектриком. Последующие исследования показали, что соединение K_3C_{60} представляет собой устойчивый металлический кристалл с кубической гранецентрированной структурой бакиболов, в которой ионы калия заполняют промежутки между «шарами» бакибола. **Бакид калия - это первый полностью трёхмерный молекулярный металл [57].**

Металлическое соединение K_3C_{60} становится сверхпроводником, если его охладить до температуры ниже 18 K . Если же калий заменить на рубидий, то критическая температура, при которой появляется сверхпроводимость, повысится примерно до 30 K .

Позже, в Allied-Signal. Inc., была зарегистрирована сверхпроводимость материала, допированного цезием и рубидием при 43 K . Тщательно выполненная работа в Калифорнийском университете в Лос-Анджелесе, позволила установить, что такая сверхпроводящая фаза является довольно стабильной и прочно закрепляется, - дефекты структуры могут быть устранены посредством нагрева с последующим охлаждением [57]. Авторы

этой же работы утверждают, что из указанного материала может быть изготовлен трёхмерный сверхпроводник, из которого может быть в дальнейшем, начнут производить сверхпроводящие провода.

Для системы $Rb-Ti-C_{60}$ температура перехода превышает $40K$, а для системы $Cu-C_{60}$, - температуру кипения азота. Особо важным является то, что фуллериды являются изотропными сверхпроводниками, что намного упрощает и расширяет возможности практического использования явления сверхпроводимости в этих материалах [125].

8.10.3. Сорбционные свойства

Фуллериты обладают высокой сорбционной способностью и как сорбенты, по своей эффективности намного превышают активированный уголь [126]. Благодаря хорошим сорбционным свойствам фуллеритов, появилась возможность создавать эффективные фильтры различного назначения, в том числе водородо-аккумулирующие матрицы. Согласно теоретическим расчётам, после гидрирования всех двойных связей, фуллерит $C_{60}H_{60}$ мог бы содержать до 7,7 масс. % легко высвобождаемого при определённых условиях водорода [127].

8.10.4. Оптические свойства

Фуллериты обладают фотопроводимостью. Так, в работе [128] сообщается, что спектр поглощения полученной фотопроводящей плёнки на основе поливинилкарбазола, легированного смесью C_{60} и C_{70} , находится в диапазоне 280 - 680 нм, а квантовый выход первичного разделения зарядов и начального расстоя-

ния ионных пар, рассчитанных в рамках модели 3, 4, Онзагера (**Onsager**), была 0,9 и 19 Å, соответственно. По этим характеристикам рассматриваемый материал является одним из лучших органических фотопроводников. Хорошие результаты достигнуты при использовании фуллеренсодержащих материалов в органических фотоэлектрических преобразователях. Солнечные батареи на основе двухслойных структур показали высокую эффективность преобразования ($\approx 3,6\%$) с пиком квантовой эффективности 18 % при 620 нм. В указанной структуре фуллерен C_{60} выполняет две функции: акцептора электронов и транспорта носителей тока [125].

Эффект нелинейной оптической прозрачности плёнок и растворов C_{60} [129, 130], используется для создания быстродействующих оптических затворов и ограничителей. Нелинейные оптические свойства фуллеритов позволяют применять их, например, при создании оптических цифровых процессоров, устройств защиты оптических сенсоров и других преобразователей от интенсивного излучения и т. д. В работе [131] рассмотрена возможность использования растворов фуллеренов в фоторезистах для высокоразрешающей (≈ 20 нм) электронно-лучевой литографии.

8.10.5. Магнетизм в фуллеридах

К числу интересных свойств легированных фуллеренов следует отнести их ферромагнетизм. Как отмечено в работе [132], впервые это явление было обнаружено при легировании фуллерена тетрадиметиламиноэтиленом (ТДАЭ). Фуллерид C_{60} – ТДАЭ оказался мягким ферромагнетиком с температурой Кюри, равной 16 К [133]. Магнитная восприимчивость характеризует реакцию магнетика на воздействие внешнего магнитного поля и определяется соотношением:

$$M = \chi \cdot H, \quad (8.1)$$

здесь M - намагниченность или магнитный момент единицы объёма; χ - магнитная восприимчивость; H - напряжённость внешнего магнитного поля.

По причине того, что при охлаждении ферромагнетика вблизи температуры фазового перехода T_C происходит образование объёмно-связанных групп атомов или молекул (кластеров) с большим магнитным моментом, восприимчивость резко увеличивается. Дальнейшее понижение температуры ($T < T_C$) приводит к уменьшению восприимчивости, т. к. при $T = T_C$ происходит полная магнитная поляризация образца, и его намагниченность не так активно реагирует на внешнее магнитное поле.

В области парамагнетизма, т. е. при температурах выше T_C , в соответствии с законом Кюри-Вейсса, магнитная восприимчивость ферромагнетика зависит от температуры:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (8.2)$$

здесь C - постоянная Кюри, равная $\mu^2 N / 3k$ (k - постоянная Больцмана).

На рис. 44 приведена зависимость произведения $\chi \cdot T$ от температуры для C_{60} – ТДАЭ.

В соответствии с формулой (8.2), в парамагнитной области, $\chi \cdot T$ с повышением температуры монотонно увеличивается, однако, следует помнить, что сама восприимчивость при этом, уменьшается.

Молекула ТДАЭ, как и щелочные металлы, является хорошим донором, т.е. легко отдаёт один электрон. Однако, низкосимметричная структура C_{60} – ТДАЭ, возможно, способствует дополнительному расщеплению зон фуллерида, что в совокупности с большими размерами и низкой симметрией молекулы ТДАЭ, приводит к появлению электронных состояний молекулы C_{60} , в которых два электрона имеют одинаковые направления

спинов, а следовательно, и магнитных моментов, так что суммарный спин некоторых молекул C_{60}^{2-} , становится равным 1 (триплетное состояние) [132].

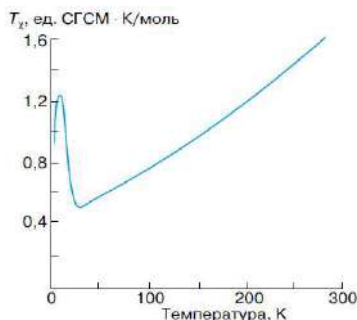


Рис. 44. Температурная зависимость магнитной восприимчивости фуллерида [132]

Однако, это только предположение. Тем более, что ферромагнетизм обнаружен и в другом фуллериде, имеющем высокосимметричную объёмно-центрированную решётку. Этот фуллерид можно получить легированием фуллерена C_{60} смесью йода и брома (йод и бром в смеси, содержатся в одинаковых пропорциях: $I:Br=1$), а молекулярное отношение $I:Br$ к C_{60} , составляет 2,5, что соответствует составу B_5C_{60} , где B - атом галогена. Кривые зависимости $M(T)$ свидетельствуют о том, что этот фуллерид является чистым ферромагнетиком. Такие зависимости характерны для магнитнеупорядоченных систем. Это же подтверждается значением магнитного момента молекулы C_{60} , вычисленного по данным, полученным в процессе эксперимента [132]. Значение это оказалось уникально малым: $5,2 \cdot 10^{-3} \mu_B$; здесь μ_B - магнетон Бора, единица измерения магнитного момента в атомной физике. Для сравнения отметим, что у C_{60} – ТДАЭ, эта величина почти на два порядка больше. Одиночный электрон имеет магнитный момент, приблизительно равный $1 \mu_B$ ($\mu_B = e\hbar/2mc$;

здесь e , m - соответственно заряд и масса электрона; c - скорость света; \hbar - постоянная Планка, делённая на 2π). Используя эту формулу, можно получить значение магнетона Бора в общепринятых единицах измерения СИ или СГС. В частности, в СГС, $1\mu_B \approx 10^{-20} \text{ эрг/Гс}$ [132].

8.10.6. Механические свойства

Молекулы фуллеренов обладают весьма высокой твёрдостью. Здесь необходимо отметить такое свойство кристаллического фуллерита, как возможность его структурной перестройки при повышенных температурах и давлениях. В результате такой перестройки, имеет место уменьшение межмолекулярного расстояния и образование прочных ковалентных связей между атомами углерода соседних молекул. При этом такой модифицированный фуллерит обладает высокой твёрдостью к скручивающей деформации, которая превышает даже соответствующее значение для алмаза [66].

Так, в работах [134, 135] сообщалось, что в Институте физики высоких давлений РАН им. Л. Ф. Верещагина, в сотрудничестве с исследователями из университетов ПариСют и города Тура (Франция), и Института спектроскопии РАН, при давлении свыше 18 ГПа, высоких температурах и больших сдвиговых деформациях образуется новый углеродный материал. Он состоит из молекул C_{60} , которые при этих условиях не разрушились, и не содержали кристаллы алмаза. Новый материал получили в новом аппарате оригинальной конструкции, использующем уникальную методику «сдвига под давлением». Образец в нем не только сжимается высоким давлением между двумя наковальнями, но и деформируется при вращении одной из них вокруг направления приложения нагрузки. Во время работы аппарата обнаружилось,

что полученное в нем вещество оставляет кольцевые борозды на поверхности наковален, сделанных из монокристаллов алмаза. Пластический характер деформации, в отличие от хрупкого разрушения, служил признаком того, что алмаз испытал воздействие более твердого материала. Попытки измерить их твердость традиционным способом - по отпечаткам заточенного алмазного кристалла, успеха не имели. Алмазная игла на поверхности материала следов не оставляла. Такой же результат на этих же образцах получили исследователи из МИФИ, измерявшие твердость другим методом. Рентгеноструктурный анализ полученного вещества и его исследования с помощью электронного микроскопа показали, что существует, по крайней мере, три основных варианта упаковки молекул, способных обеспечить его уникальную твердость. Одна из них - кристаллическая, с кубической решеткой, в узлах которой находятся фуллерены C_{60} . Две другие упаковки, как предположили исследователи, по всей вероятности, создают структуры близкие к аморфным, молекулы в которых деформируются, и возможно, частично разрушаются. Но, ни алмазов, ни алмазоподобных структур, ни в одной из них, не было обнаружено. Плотность образцов колебалась от 2,1 до 3,3 г/см³, что меньше, чем у алмаза (3,53), но больше чем у графита (2,3). Авторы работ [134, 135] отмечали, что, по мнению американских исследователей Р. Руоффа и Д. Хаффмана, синтезированный в России сверхтвердый фуллерит можно отнести к новому классу материалов, который должен быть вписан в новую строку шкалы твердости Мооса. Кстати, этот материал обошел алмаз еще по одному показателю: его теплоемкость почти в 1,2 раза ниже теплоемкости алмаза, которая была наименьшей из всех известных.

Согласно данным, приведённым в автореферате диссертации на соискание учёной степени д.ф.-м.н. Попова М.Ю. [136], была измерена твердость ультратвёрдого фуллерита, которая в зависимости от условий синтеза составляла от 200 до 310±40 ГПа.

В случае дальнейшей трансформации структуры фуллерита с ростом давления и температуры, модуль объемного сжатия может достичь 1000 ГПа и твердость 360 ГПа. В этой же работе показано, что износостойкость ультратвёрдого фуллерита в 3 раза превосходит алмаз.

С учётом того, что фуллерит обладает сверхвысокой твёрдостью, считаем необходимым отметить, что к сверхтвёрдым принято относить материалы, параметры твердости которых (например, микротвердость по шкале Виккерса HV или шкале Кнупа HKN), сравнимы (или могут превышать таковые) для алмаза: HV , $HKN \approx 70\text{--}100$ ГПа [137, 138]. К наиболее известным сверхтвёрдым материалам (СТМ), кроме алмаза, следует относить кубический нитрид бора (CBN), карбиды ($B_{12}C_3$, $B_{13}C_2$), карбонитриды бора ($B_xC_yN_z$), ряд других фаз, относящихся к системе $B-C-N-O$: например, нитрид углерода C_3N_4 , оксид бора B_6O и т. д. [139].

В современных теоретических работах, использующих неэмпирические вычислительные методы теории твердого тела, при описании механических свойств кристаллов основываются на численных расчетах величин, которые зависят от микроскопических межатомных сил. Одним из таких важнейших параметров механического поведения материалов является модуль объемного сжатия B , который для алмаза, например, составляет ≈ 450 ГПа [140].

Так как существует прямая корреляция [141] между твердостью и модулем B (рис. 45), при теоретическом поиске новых СТМ, часто ориентируются на значения их модулей объемного сжатия. Отметим, что другим параметром, позволяющим судить о твердости СТМ, может выступать также модуль сдвига G (см. рис. 45).

Согласно оценкам, приведённым в работах [142, 143], модуль упругости изолированного фуллерена C_{60} экстремально вы-

сок: $B \approx 800\text{--}900\text{ ГПа}$. Указанные оценки легли в основу гипотезы о возможности получения уникальных углеродных материалов, - кристаллов из фуллеренов C_{60} (сверхтвёрдых фуллеритов) с твёрдостью выше, чем у алмаза [144], что в дальнейшем было подтверждено в экспериментальных [134-136] и многих других работах.

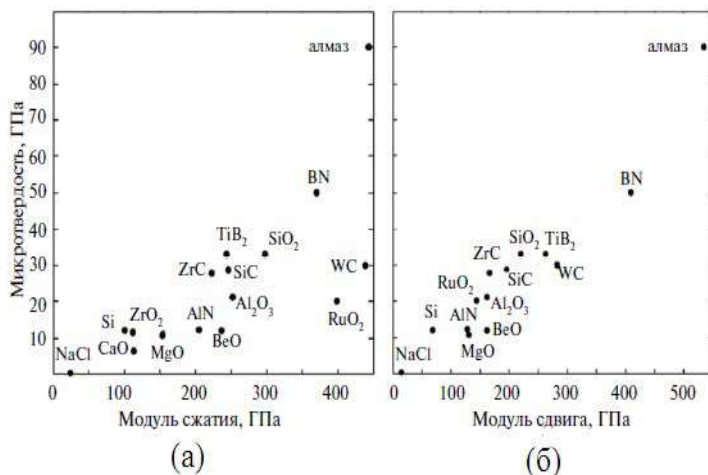


Рис. 45. Корреляции между микротвердостью по шкале Кнупа и модулями сжатия B (а) и сдвига G (б) для ряда бинарных фаз в сравнении с алмазом [139]

Согласно результатам работы [135], измерения, проведённые исследователями на полученных образцах показали, что модуль сдвига $G = 280\text{ ГПа}$, модуль Юнга $E = 710\text{ ГПа}$, коэффициент Пуассона $\nu = 0,28$, плотность образца была равна $3,12/\text{см}^3$.

В работе [145] исследователи сообщили, что при синтезе фуллерита, при добавлении к смеси реагентов в качестве катализатора сероуглерода, можно используя методику «сдвига под давлением», получить при комнатной температуре сверхтвёрдый материал при достаточно низком давлении, - 8 ГПа .

8.10.7. Применение фуллеренов

Область применения фуллеренов приведена на рис. 46. Фуллерены, в основном C_{60} , зачастую применяют при создании высокоэффективных смазочных материалов, как в виде твёрдых плёночных покрытий, так и в виде различных растворных композиций [146-150]. Этому способствует высокая химическая стойкость, сферическая форма и высокая несущая способность молекул C_{60} , слабая межмолекулярная связь, а также их высокая прочность на сжатие. Указанные свойства позволяют говорить о фуллерене C_{60} как о молекулярном универсальном подшипнике, который может использоваться как в составе масел, так и в составе консистентных смазочных материалов, а также в твёрдых покрытиях. Присутствие фуллеренов в смазке способствует значительному улучшению трибологических характеристик фуллеренсодержащих смазок, по сравнению с лучшими, ранее известными традиционными смазками [125]. Фуллеренсодержащие смазки обеспечивают возможность использовать их как материалы, обеспечивающие самосмазывающие действия, способствующие уменьшению трения и повышению износостойкости контактирующих поверхностей. Наряду с указанным, присутствие фуллерена C_{60} в минеральных смазках обеспечивает термостабильность смазок до $400-500^{\circ}\text{C}$, сокращает время приработки трущихся пар.

Другим, не менее важным следует считать перспективу применения фуллеренов и их производных в медицине для проведения диагностики и для лечебных целей [151-153]. Дело в том, что, используя в медицине нанотехнологии, представляется возможным манипулировать необходимыми материалами на наноуровне. К числу таких разработок следует отнести уже существующие наноструктурированные носители лекарственных препаратов, позволяющие доставить на необходимый участок тела не

только молекулы некоторых веществ, но и нуклеиновые кислоты и белки. Доставка химиотерапевтических препаратов непосредственно в зону расположения, например, опухоли, обеспечит снижение побочных эффектов.



Рис. 46. Область применения фуллеренов [104]

Выделяют 5 основных областей применения нанотехнологий в медицине, в частности:

- 1) доставка активных лекарственных веществ к нужным тканям и органам-мишеням;
- 2) новые методы и средства лечения на нанометрическом уровне;
- 3) диагностика *in vivo*;
- 4) диагностика *in vitro*;
- 5) медицинские имплантаты.

Необходимо отметить, что разработан фуллеренсодержащий сорбент для коррекции плазмы крови с целью предупреждения и лечения атеросклероза [154].

Новые высокочувствительные и дешевые системы для ран-

ней диагностики и лечения обеспечивают пролонгированное поступление лекарственных веществ, целевую доставку в определенные органы и клетки-мишени, улучшение фармакологических свойств препарата, снижение эффективной дозы и системной токсичности. С помощью нанотехнологий достигается наноразмер частиц действующего вещества, что значительно увеличивает биодоступность и эффективность препарата. Считается, что в скором будущем нанотехнологии в медицине будут рассматриваться в качестве движущей силы инноваций [155].

Эндофуллерены, содержащие внутри молекулы атомы радиоактивных элементов, используются в диагностике как радиоактивные маркеры [156]. Аналогично, внутри фуллереновых молекул можно разместить атомы различных рентгено- и магнитоконтрастных веществ, которые вводятся в организм при проведении рентгеновских исследований или магниторезонансной томографии. Оболочки из атомов углерода вокруг этих материалов исключают возможность их непосредственного взаимодействия с биохимическими субстанциями человеческого организма, что имеет место при рентгеновских исследованиях или магниторезонансной томографии.

Считаем необходимым отметить, что обнаружено антивирусное и антибактериальное действие фуллеренсодержащих производных, в том числе против ВИЧ и бактерий, вызывающих заболевание менингитом. Карбоксифуллерены обладают нейротекторным действием. Хорошие результаты достигнуты также при использовании фуллеритов в качестве биосовместимых покрытий для эндопротезов, обладающих высокими функциональными характеристиками [125].

Имеет место и ещё одно не менее важное применение фуллерита. Так, известно, что для проведения корректных измерений материалов с твёрдостью на уровне алмаза, требуется создание индентора из материала более твёрдого, чем алмаз. Открытый ис-

следователями в ходе проведения экспериментов ультратвердый фуллерит [135, 136], уже применён в качестве индентора для исследования твердости алмаза, ранее являвшегося самым твердым материалом: без использования индентора из ультратвердого фуллерита, корректное измерение твердости алмаза было практически невозможным. Повышенная износостойкость ультратвердого фуллерита, в 3 раза превышающая алмаз [136], свидетельствует о новых возможностях в области обработки сверхтвердых материалов: его применение существенно сократит время обработки и повысит долговечность инструмента.

Начаты работы по использованию фуллеренов в качестве основы для производства электрических аккумуляторов [60]. Такие элементы питания с принципом действия на основе реакции присоединения водорода во многом аналогичны широко распространённым никелевым аккумуляторам, но в отличие от них, способны аккумулировать примерно в пять раз больше водорода. В то же время подобные аккумуляторы характеризуются более высокой энергоёмкостью, небольшой массой, экологической и санитарной безопасностью, по сравнению с существующими аккумуляторами на основе лития, кадмия. Аккумуляторы на основе фуллеренов могут найти широкое применение в элементах питания переносных радиостанций, сотовых телефонов, персональных компьютеров, в т. ч. ноутбуков, слуховых аппаратов и многих других портативных устройств.

Учеными из НИИ Лазерной физики изобретён способ генерации стимулированного излучения на атомах йода: фуллерен-кислород-йодный лазер [157]. Указанный способ, основанный на взаимодействии йода с молекулами синглетного кислорода, позволяет использовать в качестве источника первичной накачки оптическое излучение, в том числе излучение Солнца. Поставленная цель достигается тем, что поток кислорода, молекулы которого находятся в основном (триплетном) состоянии, пропускают

через смесь фуллеренов, которая при этом облучается источником оптического излучения, в том числе широкополосного излучения, например, Солнцем. Сам состав смеси фуллеренов подбирается так, что его спектр поглощения соответствует спектральному составу падающего на него излучения. Указанное изобретение может быть использовано в системах эффективного преобразования солнечной энергии в лазерное излучение, которое затем может передаваться потребителю этой энергии на большие расстояния с высоким КПД.

Фуллерены и их производные, будучи одними из наиболее эффективных органических полупроводников n -типа, могут стать перспективными материалами для создания различных устройств на основе p - n -гетероперехода. Большие надежды связывают с органической солнечной энергетикой, которая базируется на композитах, состоящих из производных фуллеренов и полисопряженных полимеров [104].

9. ШУНГИТ

В 1992 году, в богатой углеродом докембрийской породе из России, были обнаружены фуллерены C_{60} и C_{70} [158]. Здесь необходимо отметить, что большую группу докембрийских углеродсодержащих горных пород называют **шунгитоносными** или **шунгитовыми** породами (ШП). Содержание фуллерена в шунгите весьма незначительно и не превышает 0,001 % [159].

9.1. Немного истории

Изучением истории образования и практического применения шунгитовых пород Карельской Республики бывшего Союза

Советских Социалистических Республик (СССР) специалисты занимаются более двухсот пятидесяти лет. При этом во времена начала строительства Санкт-Петербурга, нигозерские сланцы уже применялись для изготовления декоративных ваз Летнего сада.

Честь открытия этого камня принадлежит академику Российской Академии Наук Н.Я. Озерецковскому [Николай Яковлевич Озерецковский, родился в 1750 году, в селе Озерецкое Дмитровского уезда Московской губернии, умер 28 февраля (12 марта) 1827 года, Санкт-Петербург. Русский учёный-энциклопедист, естествоиспытатель, член Петербургской Академии наук (1782) и Российской академии (1783)], который первым обратил внимание на необычайно черную почву острова Кизи и назвал ее «углистым сланцем» [160]. «Кижский чернозем», «северный антрацит», «шуньгский антрацит», «аспидный камень» - все это названия одной и той же породы, из которой местные крестьяне получали черную краску, называемую «олонецкая чернедь». Указанная краска использовалась в 1812 г. на Александровском заводе в Петровской слободе для окраски стволов артиллерийских орудий.

Впервые сведения по шунгитоносным породам были описаны штабс-капитаном корпуса горных инженеров Н.К. Комаровым в 1842 году в работе [161]. Эти породы Н.К. Комаров назвал «землистым антрацитом».

Шунгит - уникальная порода, приближающаяся по составу к графиту и алмазу, очень похож на ископаемый уголь. Впервые свойства шунгита были изучены профессором Петербургского университета, русским геологом, членом корреспондентом Петербургской академии наук, почётным членом многих академий и обществ А.А. Иностранцевым (24.07.1843 г. - 31.12.1919 г.), который в 1887 году дал ему это название [162]. А.А. Иностранцев проводил исследования, посредством которых хотел установить,

может ли этот камень заменить уголь? Как оказалось, несмотря на то, что шунгит в основном состоит из углерода, он содержит слишком много негорючих веществ, в связи с чем, профессору А.А. Иностранцеву пришлось дать заключение о неперспективности использования «шуньгского антрацита» в качестве топлива. В своей работе [163], А.А. Иностранцев писал: «... этого минерала нельзя считать собственно каменным углем, как прежде полагали, так как он содержит незначительное количество горючего вещества, именно от 35 до 67 % общего количества, а потому и достоинство его, как материала, могущего служить для топлива, очень низко».

В 1879 году в Горном журнале выходит в свет работа А.А. Иностранцева «Новый крайний член в ряду аморфного углерода» [163]. Почти одновременно эта же статья выходит на немецком языке в *Neuse Jahrbuch fur Mineralogy*. В этой работе автор вновь приводит свои доводы о невозможности причислять исследованные им образцы шунгитоносных пород к антрациту, опровергая, таким образом, утверждения оппонентов об удовлетворительных горючих свойствах этих пород. В опубликованной статье, по результатам исследования представленных образцов, доставляемых А.А. Иностранцеву в Санкт-Петербург, как частными лицами, так и для экспериментальных проб с целью выяснения пригодности использования шунгитоносных пород для топки паровых котлов, ученый впервые предложил классификацию шунгитоносных пород, отличающихся по физическим свойствам. Он установил четыре их разновидности:

«...1. Черный, блестящий, алмазнометаллический углерод, по твердости стоящий между 3,5–4; цвет черты черный, слабоблестящий. Отдельные куски его представляют две ровных и параллельных друг другу поверхности с сильным блеском. В других кусках на этих поверхностях наблюдаются веерообразно расходящиеся и дугообразные трещинки, пересекаемые иногда пер-

пендикулярно новой и параллельною системою трещинок. Трещины заполнены кварцем, кальцитом и окислами железа...

2. Более тяжелый с большим содержанием золы углерод, представляющий собою черную массу также с призматическою отдельностью и слабым графитовым блеском. Некоторые куски его на плоскостях отдельности представляют побежалость и в большинстве случаев покрыты окисью железа, а иногда и тонкими отложениями кварца; местами наблюдаются тонкие вкрапления пирита. Излом слабо-раковистый, на нем более сильный графитовый блеск.

3. Землистая разность. Раньше именно эти породы называли черной Олонецкой землей. Порода имеет черный цвет, мягкая, на воздухе твердеет. Другая ее разность, черно-серого цвета, еще более тяжелая за счет большего содержания золы.

4. Черный толстослоистый сланец, некоторые из его разновидностей напоминают лидит...».

На рис. 47 представлена схема расположения месторождений и проявлений шунгитовых пород в республике Карелия. Посёлок Шуньга, расположен в Карелии на берегу Онежского озера.

Шунгитовые породы являются природными композиционными материалами, в состав которых входит углерод (от 1 до 99 %) и минералы: кварц, слюда и карбонаты с незначительным содержанием сульфидов и других минералов.

В 1907 г. геологом П. А. Борисовым [Борисов Петр Алексеевич (1879-1963) - организатор и зав. сектором геологии Карело-Финской научной базы АН СССР (1946-1960), затем директор Института геологии Карельского филиала АН СССР (1961-1963), д. г.-м.н., профессор, автор учебника «Агрономическая геология». С 1908 г. проводил геологическое изучение Олонецкой губернии], в Трудах Петербургского Общества естествоиспытателей «Кристаллы полевых шпатов в доломитах окрестностей г. Повенца» и «Кубические кварцы из Шуньги и Волк-острова в

В зависимости от содержания углерода, согласно классификации П.А. Борисова, шунгитовые породы подразделяются на 5 типов: *Ш* – I, или шунгит, - 75–98% C; *Ш* – II, - 35–75% C; *Ш* – III, - 20–35% C; *Ш* – IV, - 10–20% C и *Ш* – V, - менее 10% C.

Каждый тип породы имеет свои внешние отличительные признаки. Наиболее практически важным является III тип, для которого выявлен широкий диапазон применений.

9.2. Шунгитоносные породы

В связи с ограниченностью запасов Шуньгского месторождения и расположения его в охранный зоне Онежского озера, объектом изучения и использования шунгитовых пород стало Зажогинское месторождение, как более крупное по своим запасам. Шунгитные запасы Зажогинского месторождения составляют 35 млн. тонн, производственная мощность предприятия по добыче и переработке шунгита составляет 200 тыс. тонн в год. Углеродсодержащие формации Карелии являются уникальными, включающими в себя породы с широким диапазоном содержания углеродистого материала: от рассеянных частиц до пластовых залежей, соответствующих по концентрации углям. Это, прежде всего - шунгит, графитоид, графит.

Чистый шунгит в природе встречается редко, в основном в виде тонких, до 30 см шириной, прожилок. Чаще всего он присутствует в качестве примеси в шунгитовых сланцах и доломитах, распространенных по всему Заонежью - от Гирваса на западе, до Толвуи и Шуньги, на востоке.

Термин «шунгиты», широко используемый на бытовом уровне, не является строго научным, так как это местный (географический) и собирательный термин, т. е. неоднозначный. Так

называют шунгитоносные породы, в которых содержится некоторое количество шунгитового вещества, придающего породам черный цвет и во многом определяющего физические и химические свойства пород. Одновременно так называют природные битумы, достигшие предграфитовой стадии метаморфизма, - высшие антраксолиты [167].

Шунгитовое вещество в породах - это протерозойское органическое вещество, находящееся на предграфитовой стадии углефикации (метаморфизма). В некоторых породах оно является сингенетичным, накопившимся совместно с минеральной составляющей пород, в других случаях оно может быть миграционным, а в ряде образований является смешанным - и сингенетичным, и миграционным.

Шунгитоносные породы наиболее хорошо изучены в пределах Онежской синклинорной структуры [согласно разъяснению, приведённому в горной энциклопедии, **синклинорий** (от греч. **synklino** - наклоняюсь и **oros** - гора) - сложная форма складчатых дислокаций слоев земной коры, представляющая собой пучок складок с общим погружением зеркала складчатости (поверхности, касательной к сводам антиклиналей) к оси пучка], где они приурочены к двум стратиграфическим надгоризонтам - к людикивию (заонежская свита) и к калевию (кондопожская свита). Биогенная природа шунгитового вещества подтверждена находками микрофоссилий - цианобактериальных сообществ, изотопным составом углерода, составом битумоидов, извлекаемых органическими растворителями из шунгитового вещества. Природа шунгитового вещества подтверждается и геохимическими признаками. Все шунгитоносные породы с первично-осадочным шунгитовым веществом имеют низкие значения торий-урановых отношений (намного менее 1). В состав шунгитового вещества входит углерод (95-98,7 %), водород (до 0,7 %), азот (до 0,8 %), сера (до 1,3 %), кислород (до 1,7 %), а также ванадий, никель, мо-

либден, селен (сотые доли процента); их концентрация такая же, как в органическом веществе горючих сланцев, сапропелевых углей и нефтяных асфальтенов. В антраксолитах постоянно присутствуют ванадий, никель, молибден, селен и другие малые элементы, характерные для тяжелых фракций нефти. Шунгитовое вещество входит в состав осадочных, вулканогенно-осадочных, хемогенных и даже вулканогенных пород. Состав шунгитового вещества шунгитоносных пород и антраксолитов иногда практически одинаков, поскольку достаточно часто в породе содержится смешанный тип вещества.

Среди высокоуглеродистых пород применение на практике находят максовиты и шунгиты.

Максовиты - шунгитоносные породы, содержащие от 10 до 45 % шунгитового вещества смешанного типа, серовато-черные, матовые, плотные, пелитоморфные. Относятся к группе экстрезивных сапробитумолитовых пород; стратиграфически приурочены к верхней подсвите заонежской свиты людиковийского надгоризонта нижнего протерозоя; слагают куполообразные залежи.

Шунгиты - шунгитоносные породы, содержащие от 45 до 80 % шунгитового вещества смешанного типа с преобладанием миграционного вещества. Они имеют серый графитовый блеск, параллелепипедальную отдельность, пелитоморфные, относятся к группе экстрезивных сапробиту-молитовых пород, внешне напоминают антрацит; слагают субпластовые тела или обособленные участки среди максовитов. Именно этот тип пород на ранних этапах изучения называли олонекским антрацитом, углем, шунгитом второй разновидности. Наиболее точным названием породы, как считает М.М. Филиппов [168], отражающим природу основной части шунгитового вещества, является термин, предложенный Н.А. Орловым в 1932 году, практически не известный и не используемый, - «антраксолитовый уголь».

Ранг месторождения имеют три залежи с подсчитанными запасами различных категорий: Максовская - 30,2 млн. т, Зажогинская - 4,0 млн. т, Калейская - 20,0 млн. т. Месторождение Шуньга, с запасами шунгитов около 2 млн. т; по современному законодательству попадает в охранную зону и не подлежит эксплуатации [167].

В начале 30-х годов XX века правительство Канады получило разрешение у правительства СССР на разработку шунгита. До 1936 года канадцы добывали шунгит в селе Шуньга, после чего работы по его добыче ими были прекращены.

Первая постоянная промышленная разработка месторождений шунгитоносных пород началась только в 1972 г. в г. Кондопоге (Нигозерское месторождение шунгитоносных сланцев) для производства пористого материала - шунгизита. Разработка Зажогинского месторождения пород с высоким содержанием шунгитового вещества началась в 1991 г. по заказу заводов черной металлургии и осуществляется фирмой ООО «Карбон-Шунгит».

9.3. История открытия шунгита

История открытия шунгита, ранее называемого **«аспидный камень»**, весьма необычна. О целебных свойствах «аспидного камня» было известно с XVI века. Когда после смерти Ивана Грозного к власти пришёл Борис Годунов, то он, зная о том, что бояре Романовы не согласны с его царствованием, отправил их в ссылку, в глухие уголки России. Одну из Романовых, прабабку Петра I, боярыню Ксению Ивановну Романову, он сослал на северное побережье Онежского озера в маленькую прикладбищенскую церковь (Толвуйский монастырь на Онеге). В толвуйском монастыре боярыню Ксению именовали монахиня Марфа. От недоедания и постоянных нервных потрясений она заболела, а

местные крестьяне из жалости, сообщили ей о существовании поблизости церкви источника, вода из которого обладает чудотворной силой. Монахиня Марфа начала пить воду из источника и использовать эту воду для купания в результате чего, она выздоровела. С тех пор источник, вытекающий из-под загадочных черных глыб, стал называться «Царевен ключ». Следует отметить, что несмотря на свои удивительные свойства, источники эти так и не получили широкую известность, - ими пользовались только местные крестьяне.

Второе рождение целебных источников произошло приблизительно через 100 лет, когда Пётр I проводил реконструкцию и строительство по Уралу и северным землям горняцких заводов и фабрик. Источники эти получили известность благодаря случайному исцелению Ивана Рябоева, рабочего чугуноплавильного завода, страдавшего сердечным заболеванием. Он случайно обнаружил у болота Равдасуо, откуда вывозили руду, источник. Воду из источника «он пил три дня и исцелился» [169]. О целебных свойствах источника и об аспидном камне, дававшем воде особые лечебные свойства, рассказали Петру I, который в 1713 году обязал соответствующие службы начать поиск лечебных вод вблизи новой столицы, Петербурга. Через год, в 1714 году, подходящие источники были обнаружены около Олонецких заводов, у болота Равдасуо. Лечебные свойства воды были проверены на «работных людях» и больных солдатах. Выяснилось, что больные, пользовавшиеся водой из целебного источника, либо полностью излечивались, либо получали значительное облегчение. Для окончательной проверки источника, Пётр I командировал на место будущего курорта своего личного врача Лаврентия Лаврентьевича Блюментроста и хирурга Равелина. И Блюментрост, и Равелин, были квалифицированными специалистами, знакомыми со всеми научными достижениями того времени и пользовались неограниченным доверием Петра I. Сразу же после доклада Л. Блюмен-

троста, подтвердившего, что найденные воды для государя - именно «то, что доктор прописал», Петр I повелел начать обустройство первого российского курорта, названного «Марциальными водами» в честь бога войны Марса. Считают, что курорт получил такое название потому, что на водах лечились раненные и больные солдаты Петра I. Узнав об уникальных антисептических свойствах шунгитового (аспидного) камня, Петр I приказал каждому из своих солдат носить кусочек камня в походных ранцах. Опуская в котелки с водой кусочки камня, солдаты получали чистую обеззараженную воду. В 1717-1719 гг. изучением состава «марциальных вод» по поручению Петра I занимались лейб-медики Р. Арескин и Л. Блюментрост, признавшие воды полезными для лечения ряда заболеваний. 20 марта 1719 года Петр I издает Указ об открытии «Марциальных вод» и «Правила дохтурские, как при оных водах поступать». После смерти Петра I «Марциальные воды» были забыты [170, 171].

Возрождение «Марциальных вод» произошло в XX веке. Благодаря заслуженному врачу России С.А. Вишневскому, активизировалась работа по изучению курортных ресурсов Карелии. Были проведены экспедиции по изучению «марциальных вод» и габозерских лечебных грязей. Результаты работы экспедиций были опубликованы в сборнике «Лечебные местности Карелии» под редакцией М.Д. Тушинского и С.А.Вишневского, 1935 г. Разведочное бурение показало, что «Марциальные воды» стоят на мощном пласте шунгита, через который и фильтруются воды местных целебных источников. Именно поэтому, необыкновенно чистая вода в Онежском озере, остаётся всегда чистой. Установлено также, что вода, налитая на шунгит меняет свою структуру, приближаясь к структуре талой воды.

В 1992 году в одной из лабораторий Аризонского университета (США), при исследовании образца карельского шунгита, было сделано открытие: в шунгите было обнаружено особое мо-

лекулярное образование - глобулы фуллерена C_{60} (пробы карельского шунгита были вывезены российским геохимиком С. Ципурским, уехавшим в Америку на постоянное жительство и захватившим их с собой как память о работе в геологическом институте РАН Карелии) [172]. В шунгитовых породах углерод расположен равномерно и имеет форму комочков (глобул), которые способны легко переходить в холодную воду с поверхностей осколков или изломов, что и обеспечивает воде целебные свойства. Размер глобул от 100 до 500 Å [160]. Предполагается, что в шунгитах молекулы фуллеренов соединяются с органическими радикалами, что в свою очередь обеспечивает образование водных растворов. Именно фуллерены, переходя в воду, меняют её структуру, а попадая в организм, ведут себя как мощнейший и действующий в течение длительного времени антиоксидант, - средство борьбы со свободными радикалами, атомами кислорода, у которых не хватает одного электрона.

9.4. Как образовался шунгит?

Шунгиты представляют собой особые, содержащие углерод породы, относящиеся к природным материалам. В связи с этим на протяжении многих лет учёных интересовал вопрос о происхождении и возрасте шунгитовых месторождений. Существует предположение, что в недрах планеты Земля, шунгит существует около двух миллиардов лет [173, 174]. По своему виду он напоминает каменный уголь и располагается в древнейших земных пластах, формирование которых происходило во времена, когда на Земле не было жизни даже в самых простейших её формах. В отличие от каменного угля, возникшего 300 миллионов лет назад в каменноугольном периоде, шунгит по возрасту значительно старше. Древние породы, подобные шунгиту остались на немно-

гих каменных островах, одним из которых является Карельский щит. В основном, как считают геологи, большинство участков земной поверхности тех времён расположены или под более молодыми породами, или давно погрузились в мантию Земли в зонах тектонических разломов, переплавились и образовали более молодые породы, например, океаническую кору. Месторождение шунгита, являясь единственным в мире, не только уцелело в процессе перемещения геологических плит, но благодаря действию ледника, оказалось на поверхности Земли, когда человек окончательно сформировался как биологический вид.

Согласно [170] «сначала шунгит был рыхлым донным осадком, весьма похожим на сапропель - богатый органикой жидкий озерный ил. Но тогда, два миллиарда лет до нашей эры, будущий шунгит, и органические осадки, прикрываемые сверху все новыми наслоениями, постепенно уплотнялись, обезвоживались и погружались все глубже и глубже. По мере того, как будущий шунгит, придавленный сверху сотнями метров более молодых осадочных пород погружался в глубины земли, под влиянием сжатия и высокой температуры шел процесс превращения, или, как говорят геологи, «метаморфизации» будущего шунгита. Произошли превращения с органической частью породы, состоящей из погребенной биомассы. Под влиянием нагрева и давления, бывшие одноклеточные водоросли образовали распыленный в минеральной матрице аморфный углерод в виде характерных именно для шунгита глобул (шарики) летучие углеводороды, которые, благодаря пористой структуре шунгита, давно покинули пласт и, самое главное, уникальную смесь нелетучих органических и элементоорганических веществ, известную как органо-минеральный комплекс шунгита. И если углеродная часть шунгита отвечает за его очистительные и сорбционные свойства, то его биологическое действие связано именно с органо-минеральным комплексом - особенно его водорастворимой частью, включаю-

щей фуллерены: молекулярный углерод в виде полых шаров. Биологическая активность шунгита и обработанной им воды, объясняется следующими причинами: во-первых, шунгит нагревался не десятки минут, а десятки миллионов лет, благодаря чему могли пройти до конца самые медленные химические реакции. Во-вторых, процесс шел под большим давлением, что, по закону химического равновесия, препятствует распаду больших молекул на простейшие фрагменты и способствует образованию более сложных молекул с большим молекулярным весом. В-третьих, при «созревании» шунгита, химические процессы шли при активном участии минеральной компоненты, которая играла роль катализатора в образовании новых сложных веществ. В-четвертых, температура, при которой шло образование шунгита, не превышала 500°C , максимум, - 600°C , иначе минеральная часть шунгита попросту расплавилась бы, не оставив никаких пор и пустот. А сравнительно низкая температура и высокое давление также способствовали образованию более крупных и сложных молекул, сохраняющих определенное сходство с исходными биогенными веществами и, соответственно, обладали высокой биологической активностью. Все это указывает на то, что в ходе преобразования первичной смеси биоорганических веществ шунгита (которая сама по себе биологически активна), помимо аморфного углерода и летучей органики должны были образоваться новые, достаточно сложные производные исходных веществ, - и эти вещества должны быть биологически активными!..»

И далее А.Д. Орлов пишет: «...за два миллиарда лет пребывания бывшей живой материи в подземном изотопном котле могли возникнуть новые, неизвестные науке вещества с такими же необычными свойствами. В пользу гипотезы о присутствии в шунгите неизвестных науке веществ, свидетельствовали необычные биологические свойства шунгита, которые упорно не желали укладываться в обычные рамки. И буквально несколько лет назад

такие вещества были открыты. Это были **фуллерены**». Существуют и другие теории, объясняющие происхождение шунгита.

Так, согласно очередной, космической версии, шунгит, - это часть гигантского метеорита, принесшего на Землю кусок взорвавшейся планеты Фазтон, на которой существовала когда-то кислородная форма жизни [169]. Этот осколок Фазтона и образовал в месте своего падения шунгитовое месторождение.

Некоторые исследователи полагают, что форма и структура шунгитовых тел имеют признаки и особенности вулканических веществ. Предполагается, что вулканический выброс шунгитового вещества в атмосферу сыграл такую же роль, что и гипотетический обломок планеты Фазтон. Такая точка зрения изложена в Большой Советской Энциклопедии [175], где в частности, говорится: «Шунгиты (от названия селения Шуньга, Карельской АССР), докембрийские горные породы, насыщенные углеродным (шунгитовым) веществом в некристаллическом состоянии. При метаморфозе переходят в графитоиды - скрытокристаллические графиты. Нестратифицированные (миграционные) шунгиты содержат до 99 % углерода и встречаются в виде пластовых и секущих жил, гнезд, миндалин. Цвет черный с сильным полуметаллическим блеском, излом раковистый, в золе содержатся *V, Ni, Mo, Cu, Ce, As, W* и др. Шунгит - ценное сырье для строительства и промышленности. Благодаря способности некоторых шунгитов вспучиваться при термообработке они используются в качестве легкого заполнителя бетона (так называемый шунгизит). Высокие реакционные свойства шунгита (сильный восстановитель) могут быть использованы в процессе производства желтого фосфора, ферросплавов и др. На основе шунгита изготавливают противопожарные краски. Отдельные разновидности шунгита - декоративно-строительный материал. Промышленные месторождения шунгита известны в районе Онежского озера в Карельской АССР».

9.5. Свойства шунгита

Свойства шунгита определяются наноструктурой и составом образующих его элементов.

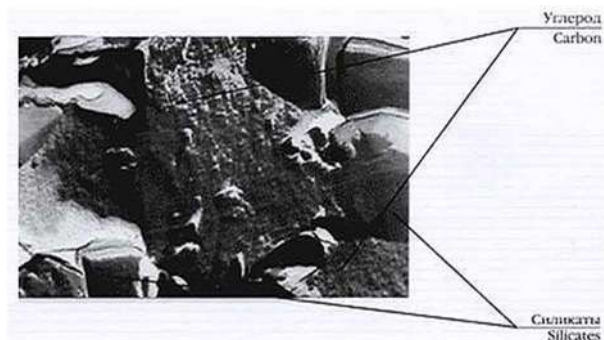


Рис. 48. Структура шунгитовой породы в растровом электронном микроскопе [176]: область сканирования - 100 x 100 мкм, разрешение - 0,3 нм, увеличение - 300000 раз. Стрелками показаны силикатный каркас из мелкодисперстного кварца, размерами 1-10 мкм и равномерно распределенный углерод

Шунгитовый углерод равномерно распределен в силикатном каркасе из мелкодисперстных кристаллов кварца, размерами 1-10 мкм (рис. 48), что подтверждено исследованиями ультратонких шлифов шунгита методом просвечивающей (трансмиссионной) электронной микроскопии (ПЭМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) в поглощенных и обратнорассеянных электро-нах [176].

По структуре шунгит представляет собой аллотропную форму метастабильного углерода, находящегося на предграфитовой стадии углефикации [177]. Кроме углерода, в состав шунгита, добываемого из Зажогинского месторождения в Карелии, входят SiO_2 (57,0 масс. %), TiO_2 (0,2 масс. %), Al_2O_3 (4,0 масс. %), FeO (0,6 масс. %), Fe_2O_3 (1,49 масс. %), MgO (1,2 масс. %), MnO (0,15 масс. %), K_2O (1,5 масс. %), S (1,2 масс. %),

CaO (0,3 масс. %), Na_2O (0,2 масс. %), H_2O (1,7 масс. %).

Согласно [178, 179], плотность шунгита составляет $2,1\text{--}2,4\text{ г/см}^3$, пористость - до 5%, прочность на сжатие - $100\text{--}120\text{ МПа}$, коэффициент электропроводности - 1500 см/м , коэффициент теплопроводности - $3,8\text{ Вт/м}^2\cdot\text{К}$, модуль упругости (E): $0,31\cdot 10^5\text{ МПа}$, развитая внутренняя поверхность: до $20\text{ м}^2/\text{г}$.

Как отмечено в работе [180], шунгиты I - III групп Заонежья (по классификации П.А. Борисова), обладают уникальными для горных пород докембрия магнитными свойствами. Они диамагнитные. Это объясняется наличием в шунгитах высоких концентраций углерода, атомы которого образуют ориентированные метаморфогенные цепочки. Их существование выражается в сильной анизотропии магнитной восприимчивости шунгитов, являющейся древним генетическим свойством этих пород. Ориентация магнитной анизотропии в шунгитах указывает на источник их деформации (лавовые покровы) и механизм контактово-метаморфического преобразования. Пространственная ориентация анизотропии намагниченности является не обычной петрофизической характеристикой, а важнейшим генетическим признаком древних горных пород. Исследование диамагнитных шунгитов, выполненное автором работы [180] показывает, что немагнитных пород не существует не только на Земле, но и на других космических объектах.

К числу его основных физико-химических свойств, следует также отнести [181]:

- адсорбционную активность: по фенолу - 14 мг/г ; по термоллизным смолам - 20 мг/г ; по нефтепродуктам - более 40 мг/г ; шунгит адсорбционно активен по отношению к бактериальным клеткам, фагам, патогенным сапрофитам и др.;

- шунгит обладает бактерицидными свойствами; - частицы шунгита, независимо от размеров, обладают биполярными свой-

ствами, что и объясняет его высокий уровень адгезии, а также возможность соединяться со всеми без исключения веществами;

- твердость по Моосу: 3–4.

Исследования антиоксидатных свойств шунгита по отношению к хлорорганическим соединениям и свободным радикалам показали [182], что шунгит выводит свободные радикалы из воды в 30 раз эффективнее, чем активированный уголь.

Уникальные особенности шунгита были использованы для создания на его основе конструкционных радиоэкранирующих материалов. Результаты экспериментальных исследований показали, что такие материалы обеспечивают высокую эффективность экранирования в диапазоне частот свыше 30 МГц, ослабляя электромагнитное излучение на 60–100 дБ [183]. В процессе этих исследований было также установлено, что материалы, изготовленные на основе шунгитов, обладают такими свойствами, как:

- они не искажают геомагнитное поле Земли;
- они защищают от радиоволнового излучения, вызывающего нарушения работы иммунной и расстройства нервной системы человека;
- они обеспечивают защиту персонала от воздействия на них внешних источников излучения;
- они совмещают в одном материале экранирующие и конструкционные свойства, в том числе прочность и пожароустойчивость, позволяют осуществлять строительство зданий в несколько этажей.

9.6. Применение шунгита

Шунгит широко применяют в сельском хозяйстве в качестве минеральных добавок. Он способствует снижению кислотности

почвы и сохранению влажности в 2-2,5 раза дольше, чем на участках без шунгита, что оказывает положительное влияние на продуктивность сельскохозяйственных культур [184].

Из шунгита изготавливают различные изделия и украшения, в том числе пирамидки, обереги и кулоны. Отличить подделку от оригинала на первый взгляд сложно даже специалисту. Однако существует весьма простой, но надёжный способ отличить подделку от настоящего шунгита: благодаря свойству электропроводимости, - крайне редкому явлению для каменных пород, в обычных условиях достаточно соединить последовательно лампочку с батарейкой от карманного фонаря, и двумя проводами прикоснуться к любому изделию из шунгита. Лампочка должна загореться. Если лампочка не загорелась, - то вы приобрели подделку.

Как отмечено в работе [172], шунгит широко применяется в медицине в качестве дополнительного средства при комплексном лечении различных болезней. Основопологающим свойством шунгита при этом является его уникальная способность «поглощать» всё, что вредно для здоровья человека и «отдавать» то, что ему необходимо!

Шунгит - замечательный углеродный гемосорбент, и в связи с этим, он успешно применяется для очищения крови, а также лимфы и желчи от солей тяжёлых металлов, и болезнетворных микроорганизмов [172]. В этой же работе отмечается, что в санатории «Чёрная речка» (Россия), благодаря лечению шунгитами, значительно улучшилось состояние и самочувствие пациентов с заболеваниями желудочно-кишечного тракта, сердечно-сосудистой системы, печени, суставов и позвоночника. Врачи военно-медицинской академии Санкт-Петербурга создали специальную лечебную палату, облицованную шунгитовыми плитами. Всего одна ночь, проведённая пациентами с сердечной недостаточностью в этой палате, приносила им облегчение. В результате проведения нескольких процедур, заключающихся в хождении «бо-

сиком» по щебню из шунгита, повышалась работоспособность у пациентов, улучшался их сон, снималось нервное напряжение [172].

Шунгит обладает радиоэкранирующими свойствами. В связи с этим в пластик, из которого изготавливают корпуса сотовых телефонов, и в бетон, применяемый для строительства зданий и сооружений, добавляют шунгит [172].

Как отмечено в работе [185], шунгит является эффективным веществом для очистки водопроводной воды от хлорорганических образований, обладающих канцерогенными свойствами. Он связывает находящиеся в воде водозабора металлы в ионной форме, в том числе и тяжелые (железо, марганец, кобальт, свинец, цинк, медь, кадмий). Шунгит успешно очищает воду от многих органических и неорганических веществ (нефтепродуктов, пестицидов, поверхностно-активных веществ, спиртов, смол, бора, мышьяка, фосфора и др.). В экспериментальных работах, выполненных в Санкт-Петербургском научно-исследовательском Центре экологической безопасности РАН было установлено, что при контактировании шунгита с водой в присутствии кислорода в течение 3-7 часов, хлороформ распадается на 87 %, бензол - на 91 %, толуол - на 90 %. Микропримеси хлоридов железа, хрома, алюминия, ртути, спустя вышеуказанное время контактирования, переходят на 70-90 % в форму нерастворимой взвеси, на 20-25 % - в форму, адсорбированную на поверхности шунгита. Это объясняет механизм самоочищения природных вод в районе Онежского озера, отличающихся повышенной чистотой. Шунгит, как сильный восстановитель, поглощает кислород из воды, образует атомарный кислород, окисляющий сорбированные органические вещества до углекислого газа и воды.

Шунгит обладает способностью дезинфицировать воду. Благодаря этим свойствам шунгит можно использовать не только в очистке бытовых и промышленных стоков от многих вредных ве-

ществ, в подготовке воды в бассейнах, но и в приготовлении питьевой воды высокого качества [185]. Необходимо отметить о важности применения шунгита в процессе водоподготовки на водоочистительных станциях. Шунгитовые фильтры могут использоваться взамен песка. При фильтровании воды посредством шунгитового фильтра, значительно улучшаются органолептические свойства воды: запах, цветность, мутность. Практически полностью убирается микрофлора, уменьшается содержание в воде органических веществ. Это справедливо для образцов воды с различной жесткостью и цветностью. Эксперименты по биотестированию на дафниях и водорослях подтвердили отсутствие токсичности у очищенной воды. Шунгит также работает в качестве фильтра для доочистки воды в фильтрах бытового назначения [185].

10. УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

Углеродные нанотрубки (УНТ, англ. CNT - carbon nanotubes) - это цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров, длиной до нескольких микрометров, состоящие из одной или нескольких свёрнутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей, заканчивающихся в большинстве случаев полусферической головкой, которая может рассматриваться как половина молекулы фуллерена [186].

10.1. История открытия нанотрубок

История открытия нанотрубок, в отличие от фуллерена C_{60} , конкретно не определена, так как исследователи, независимо

друг от друга проводившие на протяжении длительного времени эксперименты с графитом, могут считать себя первооткрывателями в этом вопросе. В качестве примера, можно назвать работу С. Ииджимы, опубликованную в конце 1991 года в журнале Nature [186], в которой он сообщал о своём первом наблюдении на ПЭМ (энергия электронов, - 200кэВ) конечной структуры углерода нового типа, представляющей собой иглы, подобные трубам. Указанные структуры были получены в установке дугового испарения, очень похожей на установку В. Кретчмера и Д. Хаффмана выпариванием углерода в заполненном аргоном сосуде (давление 100торр). Давление газа было значительно ниже, чем это требовалось для производства толстых графитовых нитей [187]. Сформированный на графитовом катоде после дугового испарения твёрдый цилиндрический осадок содержал новые графитовые структуры, представляющие собой иглы, подобные трубам, изготовленным из гексагональных атом-углеродных листов, свёрнутых вокруг оси в цилиндр винтовым способом. Электронно-микроскопическое наблюдение показало, что каждая игла включает в себя коаксиальные трубы в количестве от двух до приблизительно пятидесяти [186].

Считаем необходимым отметить, что информация о нанотрубках появилась довольно таки давно. Так, в 1952 г., учёные из бывшего Советского Союза Радужкевич и Лукьянович в работе [188] сообщали о электронно-микроскопическом наблюдении весьма тонких волокон диаметром порядка 100нм, полученных при термическом разложении оксида углерода на железном катализаторе. В связи с тем, что в то время отсутствовали соответствующие измерительные средства, позволяющие идентифицировать эти материалы, доказать, что они (эти материалы) состоят из завёрнутого в цилиндр графитового листа, имеющего внутри цилиндра канал, не представлялось возможным. Указанная причина не позволила исследователям продолжить эти работы. Позднее, в 1975-

1976 г., М. Эндо опубликовал ряд работ в том числе и работу [189], с описанием тонких трубок диаметром менее 100 Å, полученных методом конденсации из паров. Однако, детального исследования структуры, также не было проведено.

В 1992 г., в журнале Nature была опубликована статья [190], в которой утверждалось, что нанотрубки в 1953 году, уже наблюдали.

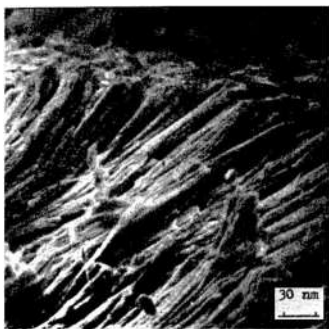


Рис. 49. Нановолоконная углеродная структура с наклонной 45° структурой (изображение в электронном микроскопе) [192]

Наряду с указанными работами имеются и теоретические предсказания существования аллотропной формы углерода в виде углеродных нанотрубок. Так, химик Дэвид Э. Джонс [**David E. H. Jones**, - британский химик и автор целого ряда научных работ, публиковавшийся под псевдонимом Дедал (**Daedalus**), родился 20.04.1938 года; публиковался в New Scientist с середины 1960 г., а затем, в журнале Nature], в своей работе [191] рассуждал о свёрнутых трубах графита. Группа Л.А. Чернотатонского, в работе [192], сообщала, что они наблюдали «...новую структуру углерода в твёрдотельной фазе, где атомы собраны в длинные макромолекулы в виде трубок диаметром $d_t \approx 1 \text{ нм}$ с «запаянными» концами. Эти трубки, в свою очередь, собраны в волокна диаметром $d_f \approx 5 \text{ нм}$ (рис. 49).

На основе исследований электронной и туннельной микро-

скопии мы полагаем, что полученные углеродные структуры образованы трубообразными кластерами C_{60+18n} ($n \gg 1$) - тубеленами, каждый из которых состоит из цилиндрического фрагмента графитовой поверхности, закрытого с обеих концов полусферами - половинками C_{60} фуллерена...».

В 1985 году М. Корнилов, в работе [193] предсказал существование однослойных нанотрубок и высказал предположение об их большой упругости. На рис. 50 представлена первая страница статьи М.Ю. Корнилова.



Рис. 50. Первая страница статьи М.Ю. Корнилова с предсказанием существования углеродных нанотрубок [193]

Углеродные нанотрубки, в отличие от фуллеренов, имеющих сферическую или сфероидальную форму, представляют собой сильно вытянутые молекулы, которые первоначально называли тубулярными фуллеренами или тубеленами.

10.2. Что представляют из себя углеродные нанотрубки?

По истечении времени выяснилось, что класс вытянутых фуллеренов весьма широк, а благодаря их уникальным свойствам

стало ясно, что нанотрубки по своей значимости, во многом превосходят фуллерены. Этим и объясняется особый фундаментальный и прикладной интерес к углеродным нанотрубкам. Такие свойства нанотрубок как сверхминиатюрность, полупроводниковые и металлические свойства, электропроводность, высокие эмиссионные характеристики, капиллярность, высокая химическая стабильность и способность присоединять к себе химические радикалы позволяют предположить, что нанотрубки найдут эффективное применение в измерительной технике, электронике, химической технологии, биологии, медицине и т. п.

Согласно наблюдениям, выполненным с помощью электронных микроскопов, нанотрубки в своём большинстве состоят из нескольких слоёв графита, либо вложенных один в другой, либо навитых на общую ось.

Так, в работе [186], выполненной С. Ииджимой, электронномикроскопическое исследование показало, что обнаруженные им углеродные иглы были от 4 до 30 нм в диаметре и длиной до 1 мкм. Вместе с тем, высокое разрешение ПЭМ (просвечивающая электронная микроскопия) позволило С. Ииджиге рассмотреть структуру графита вдоль осей игл (рис. 51).

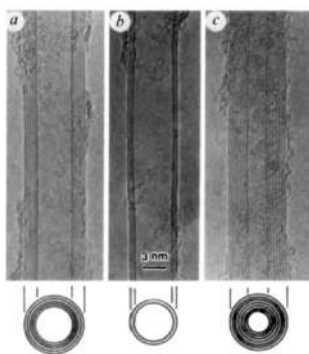


Рис. 51. Электронные микрофотографии нанотрубочек графитового углерода [186]

На рис. 51: на продольном сечении, изображённые параллельные тёмные линии соответствуют решётке графита; на поперечном сечении каждой иглы показаны: а) в трубке, состоящей из пяти графитовых слоёв, внешний диаметр равен 6,7 нм; б) в двухслойной трубке, внешний диаметр равен 5,5 нм; в) в семислойной трубке, внешний диаметр равен 6,5 нм, а наименьший диаметр наблюдаемой внутренней трубки равен 2,2 нм.

Оказалось, что самая тонкая игла состоит из двух углерод-углеродных шестигранных листов (рис. 51, в). Внешний диаметр наружного и внутреннего кольца соответственно равны 5,5 нм и 4,8 нм, Трубы расположены на расстоянии 0,34 нм друг от друга. Толщины стенок трубочек, включающих в себя более пятидесяти листов, имеют тенденцию быть полигонизованными [186]. Следует отметить, что расстояние между стенками нанотрубок практически всегда составляет 0,34 нм, что соответствует расстоянию между слоями в кристаллическом графите [194].

Считаем необходимым отметить, что идеализированная нанотрубка не образует швов при сворачивании графенового листа, и в большинстве случаев заканчивается полусферической поверхностью, представляющей собой «полусферу» фуллерена, называемой «шапкой» или «колпачком». Каждый колпачок состоит из шести пятиугольников и определённого количества шестиугольников, количество которых выбрано таким образом, чтобы они могли вписаться в длинную цилиндрическую часть нанотрубки [195]. Наличие пятиугольников на концах трубок позволяет рассматривать их как предельный случай молекул фуллеренов, длина продольной оси которых, значительно превышает диаметр.

Согласно работе [195], диаметр одностенных нанотрубок может иметь размеры в диапазоне 0,7–10 нм, однако, большинство из наблюдаемых одностенных нанотрубок, имеют диаметр < 2 нм. Если пренебречь концами углеродной нанотрубки и со-

средоточиться на пропорции цилиндра (отношение длины углеродной нанотрубки к диаметру, может быть больше чем $10^4 - 10^5$), то углеродную нанотрубку можно рассматривать как одномерные наноструктуры [195].

Существенным фактором структуры углеродной нанотрубки является ориентация шестигранного кольца углерода в гексагональной решётке по отношению к оси нанотрубки.

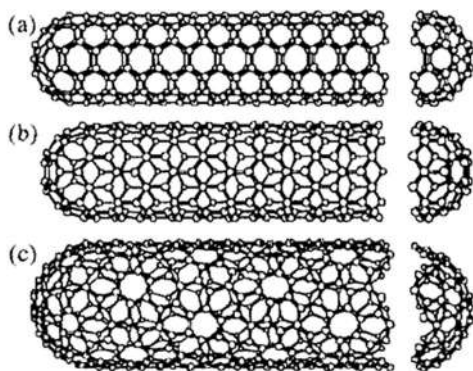


Рис. 52. Однослойные углеродные нанотрубки [195]:

- (a) - кресло (armchair), (b) - зигзаг (zigzag),
- (c) - хиральная нанотрубка (chiral nanotubes)

В качестве примера на рис. 52 изображены три типа однослойных углеродных нанотрубок [ОУНТ, англ., **Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCN)**]. Из рис. 52 видно, что направление шестигранного углеродного кольца в гексагональной решётке может быть принято почти произвольно, без каких-либо искажений шестиугольников, за исключением случаев, вызванных кривизной нанотрубок. Этот факт говорит о том, что нанотрубки могут иметь большое разнообразие структур, несмотря на то, что основная их форма представляет собой цилиндр. На этом же рисунке видны окончания каждой из трёх изображённых нанотрубок.

10.3. Основные параметры нанотрубок

Необходимо отметить также, что важнейшим из параметров, характеризующим нанотрубки, является **хиральность (киральность)**. Согласно словарю [196], **хиральность** (англ. **chirality**) - геометрическое свойство жесткого объекта (пространственной структуры) быть не совместимым со своим зеркальным отображением в идеальном плоском зеркале. Термин хиральность основан на древнегреческом названии наиболее узнаваемого хирального предмета - руки. Так, левая и правая руки являются зеркальными отражениями, но не могут быть совмещены друг с другом в пространстве. Термин «хиральность» впервые сформулировал английский физик, один из основателей термодинамики и кинетической теории газов Уильям Томсон, барон Кельвин в 1884 году (англ. **William Thomson**; 26.06.1824 г., Белфаст, Ирландия - 17.12.1907 г., Ларгс, Шотландия, британский физик и механик), но распространение этот термин получил после 1966 года, когда был введен в стереохимию швейцарским химиком-органиком хорватского происхождения Владимиром Прелогом [англ. **Vladimir Prelog** , 23.07.1906, Сараево - 07.1.1998, Цюрих. Нобелевская премия (1975 г.) «за исследования в области стереохимии органических молекул и реакций»].

Основная классификация симметрии углеродных нанотрубок может быть или ахиральная (симморфная), или хиральная (не симморфная).

Ахиральная углеродная нанотрубка определяется углеродной нанотрубкой, являющейся её зеркальным отражением и имеющей одинаковую с исходной, структуру. Существует только два случая ахиральных нанотрубок: **кресло** (англ. **armchair**) и **зигзаг** (англ. **zigzag**). Название кресло (нанотрубки типа «кресло» иногда называют **зубчатые**) и зигзаг возникли от формы поперечного сечения кольца, как это показано на краях нанотрубок,

изображённых на рис. 52, (а) и (b), соответственно, и на рис. 53.

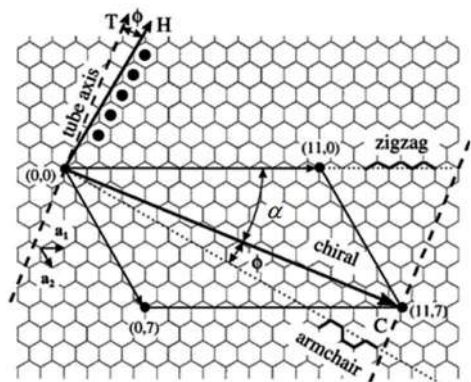



Рис. 53. Получение углеродной нанотрубки из единственного графенового листа [197]

Хиральные нанотрубки обладают спиральной симметрией и зеркально не могут быть наложены на исходную структуру. Эти трубы называют скрученной (хиральной) нанотрубкой, так как в химической номенклатуре такие структуры называют аксиально скрученными. Таким образом, мы имеем различные конфигурации углеродных нанотрубок, которые могут отличаться диаметром, скрученностью и структурой крышек.

Классификация углеродных нанотрубок приведена в таблице 4 [195].

Таблица 4. Классификация углеродных нанотрубок

Тип	α	C_h	Форма поперечного сечения	Симметрия
Кресло	30°	(n, n)	Цис-тип 	$D_n \otimes C_i$
Зигзаг	0°	$(n, 0)$	Транс-тип 	$D_D \otimes C_i$
Хиральная	$0^\circ < \alpha < 30^\circ$	(n, m)	Смесь цис- и транс- типов	$C_d \otimes C_{N/d}$

Идеальная однослойная нанотрубка представляет собой цилиндр, полученный из свёрнутой графитовой плоскости, поверхность которой выложена правильными шестиугольниками с атомами углерода, расположенными в их вершинах (рис. 54).

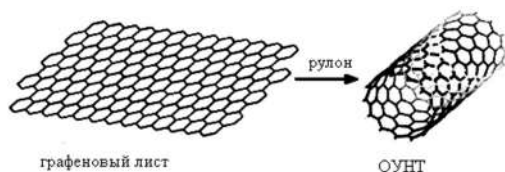


Рис. 54. Идеальная однослойная нанотрубка [201]

Практически же, в сечении, нанотрубки могут быть круглыми, овальными, сплюснутыми или полиэдрическими. Нанотрубки характеризуются различной хиральностью, т. е. углом ориентации графитовой плоскости относительно оси трубки. При этом, в зависимости от угла ориентации графитовой плоскости относительно оси нанотрубки, задаётся её хиральность, которая определяет в том числе, и электрические характеристики [198].

На рис. 55, заимствованном из работы [199], изображена схематическая модель образования нанотрубок, представляющая собой часть графитовой плоскости, из которой могут быть образованы нанотрубки. На схеме приведены также возможные направления ее сворачивания.

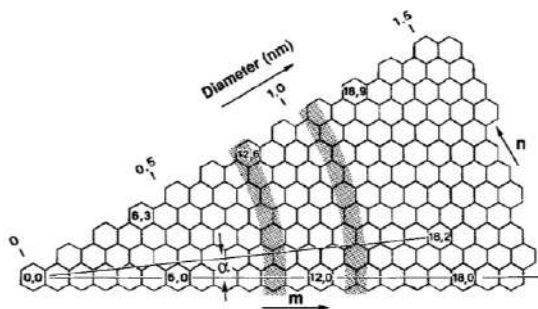


Рис. 55. Схематическое изображение модели образования нанотрубок

Так как микроскопическая структура однослойных нанотрубок является графеном, то, как правило, они обозначаются векторами решётки графена.

Известно, что графит, - это трёхмерная $3D$ - слоистая структура, каждый слой которой состоит из шестиугольных решёток, подобно пчелиным сотам, а в их вершинах расположены атомы углерода. Каждый слой графита образует двумерный $2D$ материал, называемый $2D$ графитом или графеновым слоем. Даже в $3D$ графите, взаимодействие между двумя соседними слоями весьма незначительно, по сравнению с взаимодействием двух атомов, расположенных в вершинах шестиугольников, составляющих графитовый слой. Объясняется это тем, что графитовые слои удалены друг от друга на расстояние $3,35 \text{ \AA}$, в то время как расстояние между двумя атомами углерода в гексагональной решётке $a_{C-C} = 1,42 \text{ \AA}$. Таким образом можно сказать, что электронная структура $2D$ графита в первом приближении такая же, как и для $3D$ графита.

На рис. 56 изображена элементарная ячейка (а) и зона Бриллюэна (b) двумерного графита в виде ромба, вычерченного пунктирными линиями и заштрихованного шестиугольника, соответственно.

Векторы \vec{a}_1 и \vec{a}_2 , - единичные векторы в реальном пространстве, а \vec{b}_1 и \vec{b}_2 , - единичные векторы обратной решётки. Координаты x и y , изображённые на рисунке показывают реальное место единичных векторов \vec{a}_1 и \vec{a}_2 на гексагональной решётке, которые могут быть определены по формулам:

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a, \frac{a}{2} \right), \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a, -\frac{a}{2} \right); \quad (10.1)$$

здесь $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 0,142 \cdot \sqrt{3} = 0,246 \text{ нм}$, - постоянная решётки двумерного графита; $0,142 \text{ нм}$, - длина связи, - расстояние между соседними атомами углерода в шестиугольниках, составляющих графитовую плоскость.

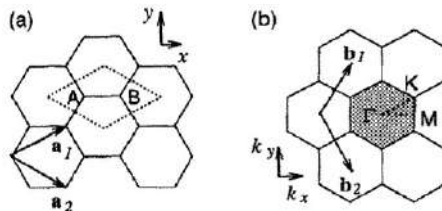


Рис. 56. Двумерный графит [195]

Единичные векторы обратной решётки \vec{b}_1 и \vec{b}_2 , можно определить по формулам:

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3} \cdot a}, \frac{2\pi}{a} \right), \quad \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3} \cdot a}, -\frac{2\pi}{a} \right), \quad (10.2)$$

что соответствует постоянным решётки $4\pi/\sqrt{3} \cdot a$ в обратном пространстве. Направления единичных векторов \vec{b}_1 и \vec{b}_2 обратной гексагональной решётки повернуты на 90° по отношению к векторам \vec{a}_1 и \vec{a}_2 гексагональной решётки в реальном пространстве, как показано на рис. 56. Выбранная первая зона Бриллюэна, указанная на рис. 56(b) в виде заштрихованного шестиугольника, показывает наивысшую симметрию зоны Бриллюэна в 2D графите [195].

С учетом того, что однослойная нанотрубка образуется путём сворачивания графенового листа, её структура может быть обозначена хиральным вектором C_h (на рис. 57 этот вектор обозначен AA'), который соединяет два кристаллографически эквивалентных участка (A и A') на графитовом слое. Таким образом, геометрия однослойной нанотрубки полностью характеризуется парой целых чисел (n и m), обозначающих относительное расположение хирального вектора $C_h = na_1 + ma_2$ на графеновой ленте, которая при сворачивании формирует трубку; \vec{a}_1 и \vec{a}_2 , - единичные векторы гексагональной (сотовой) решётки. Хиральный вектор C_h определяет длину окружности нанотрубки. Диаметр нанотрубки может быть определён по формуле:

$$D = \frac{|C_h|}{\pi} = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2} = \frac{0,246}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2} ; \quad (10.3)$$

здесь a - постоянная решётки.

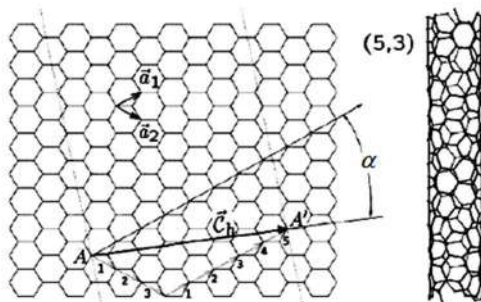


Рис. 57. Графеновая гексагональная сетка с векторами решётки \vec{a}_1 и \vec{a}_2 [200]

Как видно, хиральный вектор C_h однозначно определяет конкретную нанотрубку (n, m) , а также её хиральный угол α , который расположен между C_h и a_1 . Хиральный угол также обозначает угол наклона шестиугольников по отношению к оси нанотрубки.

На рис. 57 (справа), показана нанотрубка, полученная сворачиванием графеновой ленты при значениях $(n$ и $m)$, соответственно равных, $(5$ и $3)$. Направление, перпендикулярное C_h , есть ось нанотрубки. Хиральный угол α определяется векторами C_h и a_1 зигзагообразным направлением графеновой решётки [200].

Хиральный угол α может быть рассчитан по формуле:

$$\cos \alpha = \frac{C_h \cdot a}{|C_h| \cdot |a_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}} . \quad (10.4)$$

Значение α находится в диапазоне $0^\circ \leq |\alpha| \leq 30^\circ$ по причине гексагональной симметрии решётки графена.

Нанотрубки типа $(n, 0)$, в которых $\alpha = 0^\circ$, называют труб-

ками типа «зигзаг» потому, что они имеют зигзагообразную форму по окружности. В таких трубках углерод - углеродные связи параллельны оси нанотрубки.

Нанотрубки типа (n, n) , в которых $\alpha = 30^\circ$, называют трубками типа «кресло». Трубки типа «кресло», по окружности имеют рисунок кресла. У таких трубок направления углерод - углеродных связей ($C - C$) перпендикулярны оси нанотрубки. На рис. 58 изображены атомные структуры трёх типов нанотрубок из которых видно, что и трубки зигзаг, и трубки кресло, ахиральны, в отличие от обычных хиральных трубок $(n, m \neq n \neq 0)$.

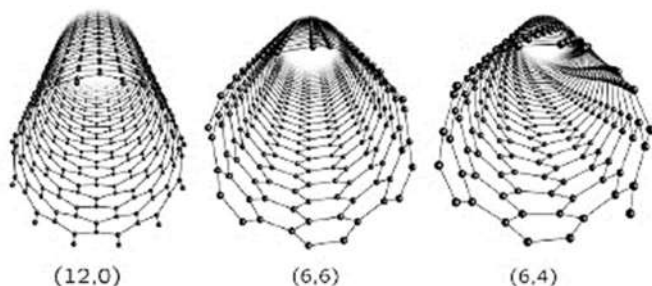


Рис. 58. Атомные структуры нанотрубок:
(12, 0) - зигзаг, (6, 6) - кресло и (6, 4) - хиральная [200]

Геометрию графеновой решётки и хирального вектора определяют не только диаметр трубки, но также элементарная ячейка и количество атомов углерода в ней.

На рис. 59 показано, что если соединить точки O и A , B и B' , то будет получена нанотрубка. Отрезки OA и OB характеризуют соответственно хиральный вектор C_h и трансляционный вектор T . Прямоугольник $OAB'B$ - есть ячейка нанотрубки. Вектор R - вектор симметрии.

Вектор графеновой решётки T характеризуется как единичный вектор однослойной углеродной нанотрубки и называется **трансляционным вектором** (см. рис. 59). Вектор T направлен

вдоль оси нанотрубки и является нормалью хирального вектора C_h в развёрнутой графеновой плоскости. Вектор T может быть выражен посредством терминов базисных векторов \vec{a}_1 и \vec{a}_2 :

$$T = t_1 \cdot a_1 + t_2 \cdot a_2 \equiv (t_1, t_2); \quad (10.5)$$

здесь t_1 и t_2 - целые числа.

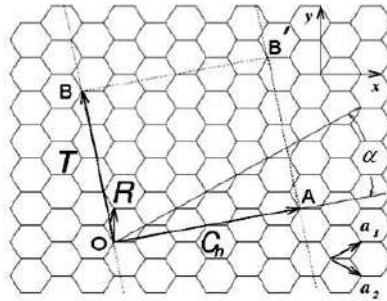


Рис. 59. Развёрнутая графеновая плоскость [195]

Трансляционный вектор T соответствует первой точке решётки в графитовом слое $2D$, через который проходит вектор OB (нормаль к хиральному вектору C_h). С учётом того, что должно быть выполнено условие: $C_h \cdot T = 0$, значения t_1 и t_2 могут быть записаны посредством терминов n и m :

$$t_1 = \frac{2m+n}{N_R}, \quad t_2 = -\frac{2n+m}{N_R}; \quad (10.6)$$

здесь N_R - наибольший общий делитель [англ, **greatest common divisor (gcd)**] чисел $(2m+n)$ и $(2n+m)$. $N_R = \text{gcd} \cdot (2m+n, 2n+m)^a$.

Длина трансляционного вектора определяется по формуле:

$$t = |T| = \frac{\sqrt{3} \cdot a \cdot \sqrt{n^2 + nm + m^2}}{N_R}. \quad (10.7)$$

Таким образом, элементарная ячейка нанотрубки сформирована цилиндрической поверхностью высотой t и диаметром D . Число атомов углерода (N_C) в элементарной ячейке может быть определено как функция от n и m :

$$N_C = \frac{4(n^2 + nm + m^2)}{N_R} \quad (10.8)$$

Радиус углеродной нанотрубки типа $(n, 0)$ можно определить решая уравнение [72]: $r = 0,0392n \text{ нм}$. Радиус углеродной нанотрубки типа (n, n) можно определить решая уравнение [72]: $r = 0,0678n \text{ нм}$. Ниже приведены значения диаметров углеродной нанотрубки для различных значений (n, m) , рассчитанные с помощью вышеприведённых формул [72]:

(n, m)	(3, 3)	(6, 0)	(5, 5)	(10, 0)	(10, 10)	(15, 0)	(15, 15)
$(d), \text{нм}$	0,4068	0,4704	0,6780	0,7830	1,356	1,176	2,034

Исследование структуры нанотрубок обычно выполняют методами, в основе которых заложены традиционные подходы, применяемые для исследования структуры нанометровых объектов. К ним относят рентгеновскую и нейтронную дифрактометрию, сканирующую и просвечивающую микроскопию, оптическую спектроскопию и спектроскопию комбинационного рассеяния (**КР**) света (её иногда называют **рамановская спектроскопия**). Следует отметить, что большинство из перечисленных методов может быть применено для исследования большого количества нанотрубок, обладающих не сильно отличающимися структурными параметрами.

Структура однослойных нанотрубок во многих отношениях отличается от идеализированной нанотрубки. В первую очередь это касается вершин нанотрубок, форма которых, согласно наблюдениям исследователей, далека от идеальной полусферы. Особое место среди одностенных нанотрубок занимают нанотрубки типа armchair с хиральностью $(10, 10)$. В нанотрубках указанного типа две из $C - C$ связей, входящих в состав каждого шестичленного кольца, ориентированы параллельно продольной оси нанотрубки.

Согласно расчетам, выполненным в работах [202-207], нанотрубки с указанной структурой должны обладать чисто металли-

ческой проводимостью. Наряду с этим, термодинамические расчёты, выполненные в работе [208] показали, что такие трубки обладают повышенной стабильностью и преобладают над трубками другой хиральности в условиях, когда преимущественно образуются однослойные нанотрубки. Измерения, выполненные авторами работы [208] с помощью ПЭМ и рентгеновского дифрактометра показали, что полученные однослойные нанотрубки на удивление одинаковые в диаметре, образуют кристалл подобный верёвке диаметром 50–200 Å, длиной в десятки сотен микрометров. Эти же измерения показали, что полученные нанотрубки преимущественно имеют хиральность (10, 10) и обладают металлической проводимостью, что позволило экспериментально подтвердить существовавшие ранее теоретические выводы о металлической проводимости нанотрубок с хиральностью (10, 10). Измерения хиральности нанотрубок, выполненные изменённым составом авторов были продолжены с использованием электронно-дифракционного микроскопа с чрезвычайно малым поперечным сечением пучка ($\approx 0,7$ нм), быстро сканирующего по участку диаметром 10–20 нм, заполненному жгутом из нанотрубок.

Результаты исследований описаны в работе [209]. На основании полученной таким образом дифракционной картины, авторами был сделан вывод о структуре нанотрубок, входящих в состав жгута. Были рассмотрены 35 жгутов диаметром от 3 до 30 нм. Все жгуты, за исключением двух, состояли из нанотрубок с хиральностью, близкой к (10, 10). При этом детальный анализ показал, что 44 % нанотрубок имели хиральность (10, 10), 30 % имели хиральность (11, 9) и 20 %, - (12, 8).

10.4. Дефекты нанотрубок

В углеродных нанотрубках отмечено три класса дефектов [72]: 1. топологические; 2. связанные с регибридизацией;

3. связанные с ненасыщенными связями.

Первые возникают при введении в стенки нанотрубок пяти- или семичленных циклов, вместо шестичленных. Зачастую наблюдаются спаренные пяти- и семичленные циклы, приводящие к изменению диаметра, искривлению и изгибу углеродных нанотрубок (рис. 60). Сдвоенные дефекты типа 5-7 и 7-5 **называют дефектами Стоуна-Уэльса**.

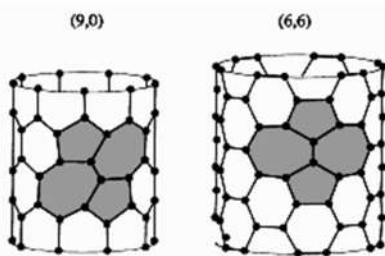


Рис. 60. Схематичное изображение структурных дефектов углеродных нанотрубок с различной хиральностью [210]

Считается, что во многих процессах синтеза углеродных нанотрубок, возникновение подобных дефектов неизбежно, по причине высоких скоростей образования трубок, а концентрация дефектов составляет несколько атомных процентов. Наличие таких дефектов в структуре нанотрубок приводит к нарушению их цилиндрической формы, при этом, если имеет место внедрение пятиугольника, то возникает выпуклый изгиб, если же внедрён семиугольник, то на цилиндрической поверхности нанотрубки имеет место появление вогнутого изгиба [210].

Здесь необходимо отметить, что однослойные нанотрубки, как правило, содержат меньше дефектов, а после отжига в инертной среде при высоких температурах, не содержат их совсем [211].

Образование изогнутых, разветвлённых, кольцеобразных, змеевидных, спиральных однослойных нанотрубок, а также трубок переменного диаметра (сочленённых с различными индек-

сами хиральности) может происходить только при наличии топологических дефектов.

Конические частицы также образуются по причине внедрения топологических дефектов, в частности, - пятиугольников. Дефекты других классов проявляются в появлении вакансий замещённых атомов углерода, дислокаций и др. Они могут быть точечными и протяжёнными (рис. 61).

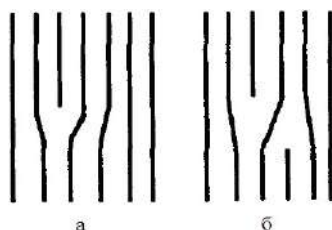


Рис. 61. Типы дислокаций в стенках УНТ на снимках, полученных на ПЭМ высокого разрешения [72]: а - с уменьшением числа слоёв; б - с сохранением числа слоёв

Концентрация атомов углерода, замещённых атомами других элементов, обычно редко превышает доли процента. Судя по данным ЭПР спектроскопии [ЭПР - спектроскопия электронного парамагнитного резонанса, известна также под названием спектроскопии электронного спинового резонанса], концентрация вакансий, в большинстве случаев также небольшая, и находится на уровне $10^{-4}\%$.

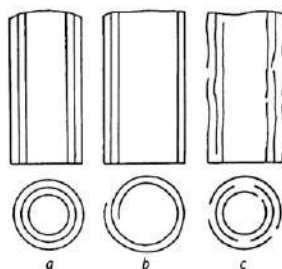


Рис. 62. Схема строения УНТ: а - «русская матрёшка»; б - «рулон» (свиток); в - «папье-маше» [72]

Дислокации возникают при образовании структур типа рулон (свиток) или папье-маше (рис. 62) и при изменении числа слоёв цилиндрических многослойных углеродных нанотрубок.

Дефектами можно считать и атомы C , к которым привиты функциональные группы. Дефекты возникают также при облучении электронами. Чем выше температура синтеза, тем, как правило, меньше дефектность углеродных нанотрубок. Следует отметить, что топологические дефекты углеродных нанотрубок могут «залечиваться» в инертной среде [72], при нагревании их до температуры $2500^{\circ}C$ и выше.

10.5. Виды нанотрубок

Как отмечено в работе [212], образующиеся при синтезе нанотрубки могут иметь вид твердого осадка из спекшихся нанотрубок; несколько менее твердого осадка из плотно уложенных нанотрубок; резиноподобного материала, состоящего из переплетенных между собой нанотрубок («бумага», «маты»); пространственной сетки из длинных нитей («кружевной воротник», «паутина»); текстурированного материала из параллельных или почти параллельных, но расположенных на расстоянии друг от друга нанотрубок на подложке («лес»). Описаны также образования в виде «морского ежа» и нанотрубки в виде спиралей.

Для нанотрубок характерно образование сравнительно прочных агрегатов (их называют также пучками, сростками, связками, «канатами»), в которых оси отдельных нанотрубок располагаются параллельно друг другу, а кратчайшее расстояние между ними составляет $\approx 0,32$ нм (рис. 63). Эти агрегаты возникают за счет Ван-дер-Ваальсовых сил.

Отдельные углеродные нанотрубки в сростках довольно прочно удерживаются силами Ван-дер-Ваальса, образуя двумер-

ную кристаллическую решётку. Эти межмолекулярные силы, как предполагается [72], основаны на механизме $\pi - \pi$ взаимодействия. Вероятно также, электростатическое взаимодействие.

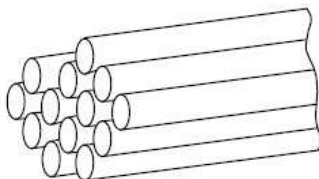


Рис. 63. Схема строения сростков однослойных нанотрубок [212]

С учетом того, что на примыкающих друг к другу углеродных нанотрубках могут быть, по меньшей мере, тысячи центров такого взаимодействия, межмолекулярные силы здесь вносят более значительный вклад, чем, например, взаимодействие между двумя относительно небольшими молекулами углеводов.

10.5.1. Однослойные углеродные нанотрубки

Ван-дер-Ваальсовы силы, как известно, являются слабыми силами: энергия связи не превышает 5 кДж/моль . Для случая однослойных углеродных нанотрубок, у которых отношение длины к диаметру может достигать $10^4 - 10^5$ [195], Ван-дер-Ваальсова энергия связывания составляет 500 эВ на каждый микрон контакта трубка-трубка. По другим данным, для однослойных углеродных нанотрубок с хиральностью (10, 10), она равна 950 эВ . Вместе с тем, сопротивление скольжению трубок относительно друг друга вдоль оси сростка гораздо меньше, чем у спутанных молекул линейных полимеров [72].

Однослойные углеродные нанотрубки в сростках обычно параллельны друг другу, но они могут быть и согласованно закру-

ченными относительно оси сростка.

При рассмотрении структурных особенностей однослойных нанотрубок, возникают вопросы о минимальном диаметре нанотрубки, о возможности получения таких трубок и стабильности их существования. Впервые этот вопрос возник вскоре после открытия нанотрубок [213]. Авторы указанной статьи сообщали, что диаметр нанотрубки находится в зависимости от соответствующей молекулы фуллерена, которая её замыкает. Такое предположение хорошо согласуется с тем фактом, что наиболее распространённая нанотрубка, обладающая повышенной стабильностью со структурой armchair (кресло), с индексами хиральности (10,10), имеющая диаметр около 1,36 нм, соответствует молекуле фуллерена C_{240} , закрывающей её, также обладающей повышенной стабильностью.

Не менее важным стало сообщение, опубликованное в работе [214]. Авторами сообщалось, что они синтезировали однослойную нанотрубку диаметром 0,33 нм, имеющую, по всей вероятности, индексы хиральности (4, 0).

Эта трубка входит в состав узла из нанотрубок с хиральностью (11, 11) - (4, 0) - (11, 11), который представляет собой наименьший из полученных на то время $p-n$ переходов. Нанотрубки были извлечены из тканеподобной сажи, синтезированной электродуговым методом. После очистки стандартным методом, полученный материал исследовался посредством ПЭМ высокого разрешения оснащённого автоэмиссионной пушкой (Phylips CV200/FEG) и фильтром изображения GATAN, а также с помощью КР-спектрометра. Согласно результатам измерений, образец содержал нанотрубки диаметром 0,5 и 1,55 нм.

На рис. 64 представлены два изображения, полученные на ПЭМ высокого разрешения в течение примерно одной минуты [214]. На рис. 64(а), расположенном с левой стороны видно, что две однослойные нанотрубки пересекаются в узле. Исследовате-

лями было установлено, что обе эти трубки имеют диаметр около 1,55 нм, что соответствует индексам хиральности (11, 11), и что они обладают металлическими свойствами, так как в соответствии с правилами, если сумма $(2n + m)$ кратна трём, то такие нанотрубки обладают металлическими свойствами [205]. Во всех других случаях, как предполагается, нанотрубки обладают полупроводниковыми свойствами с энергетической щелью порядка 0,5 эВ [197, 205, 215].

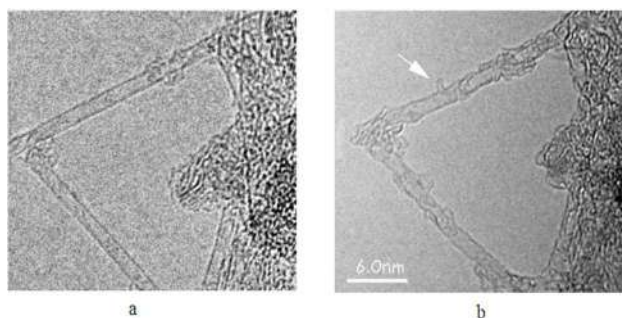


Рис. 64. Изображение ПЭМ высокого разрешения показывающее [214]: а - две пересекающиеся однослойные углеродные нанотрубки диаметром 1,5 нм; б - формирование однослойной углеродной нанотрубки диаметром 0,33 нм

При просвечивании узла электронным пучком ПЭМ в течение примерно десяти секунд, от родительской трубы, как считают авторы, образовался крошечный объект цилиндрической симметрии (на рис. 64, б, отмечен стрелкой). Более тщательный анализ контрастности изображения этого цилиндрического объекта показал, что этот цилиндр полый, т. е. представляет собой нанотрубку малого диаметра. Прямые измерения контрастного изображения показали, что диаметр нанотрубки составляет около 0,35 нм. Как отмечают авторы указанной работы, такая процедура определения диаметра нанотрубки, не обеспечивает точность измерения, и реальный размер, может оказаться немного меньшим.

Ближайшим размером объекта трубчатой формы при хиральности (4, 0), может быть трубка с диаметром 0,33 нм, в то время, как ахиральная трубка с индексами хиральности (5, 0), должна иметь диаметр 0,4 нм.

10.5.2. Двухслойные углеродные нанотрубки

Двухслойные нанотрубки (англ., **double-walled nanotubes - DWNTs**) состоят из двух однослойных нанотрубок, вложенных одна в другую по телескопическому принципу и удерживаемых в положении равновесия силами Ван-дер-Ваальса. Двухслойные углеродные нанотрубки (ДУНТ) могут быть подразделены на четыре основных типа [72]: зигзаг@зигзаг, кресло@кресло, зигзаг@кресло, кресло@зигзаг. По расчётам, радиусы трубок первых двух типов определяются выражениями:

$$r_{\text{зигзаг}} = 0,173 \cdot n_{\text{кресло}} + 0,878 \text{ нм},$$

$$r_{\text{кресло}} = 0,0578 \cdot n_{\text{зигзаг}} + 0,507 \text{ нм}.$$

Предполагается, что внешние слои ДУНТ представлены преимущественно полупроводниковыми трубками, а внутренние, - металлическими, или полупроводниковыми [72].

10.5.3. Многослойные углеродные нанотрубки

Многослойные нанотрубки отличаются от однослойных значительно широким разнообразием форм и конфигураций. Это разнообразие наблюдается как в продольном, так и в поперечном направлениях. Возможные разновидности поперечных структур многослойных нанотрубок представлены на рис. 65 [216].

Структура типа «**русская матрёшка**» [англ., **russian dolls**, рис. 65, (а), представляет собой совокупность вложенных друг в

друга коаксиально расположенных однослойных нанотрубок.

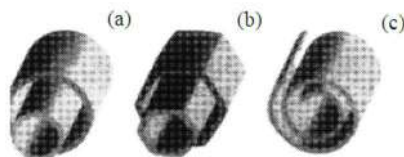


Рис. 65. Модели поперечных структур многослойных нанотрубок: (a) - русская матрёшка; (b) - шестигранная призма; (c) - свиток

Структура типа **шестигранная призма** [рис. 65, (b)] представляет собой вложенные друг в друга коаксиально расположенные призмы. И, наконец, структура, изображённая на рис. 65, (c), внешне напоминает скатанный **рулон** или **свиток** (англ., **scroll**). Во всех случаях межслоевое расстояние (Ван-дер-Ваальсова щель), близко к величине 0,34 нм [217, 218], как это имеет место между слоями кристаллического графита. У дефектных многослойных нанотрубок это расстояние может достигать 0,4–0,5 нм [72].

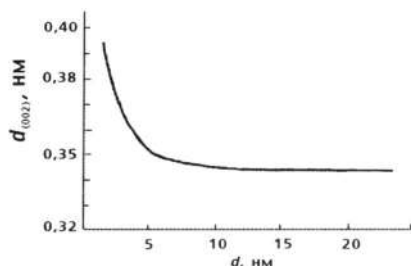


Рис. 66. Межслоевое расстояние в МУНТ, в зависимости от их диаметра [72]

Число слоёв многослойных углеродных нанотрубок может достигать нескольких десятков. Межслоевое расстояние (d_{002}) бездефектных многослойных углеродных нанотрубок зависит от диаметра трубок D (рис. 66) и уменьшается с ростом D от 0,39 до 0,34 нм, в соответствии с уравнением [72]:

$$d_{002} = 0,344 + 0,1e^{D/2}.$$

Многослойные нанотрубки обладают широким разнообразием форм и конфигураций.

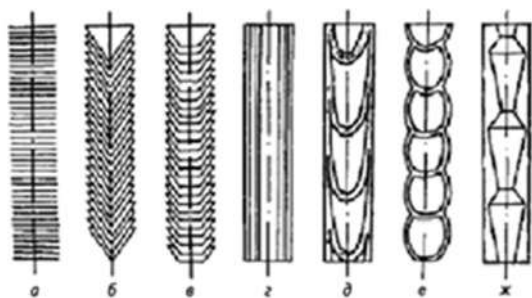


Рис. 67. Структура, формы и порядок расположения графеновых листов в некоторых МУНТ и углеродных нановолокнах [219]

Структура, формы и порядок расположения графеновых листов в некоторых МУНТ и углеродных нановолокнах (УНВ) изображены на рис. 67: а - нановолокно «столбик монет»; б - нановолокно «ёлочной структуры» (стопка конусов, «рыбья кость»); в - нанотрубка «стопка чашек» («ламповые абажуры»); г - нанотрубка «русская матрёшка»; д - «бамбуковое нановолокно»; е - нановолокно со сферическими секциями; ж - нановолокно с полиэдрическими секциями. Следует отметить, что структура углеродных нановолокон весьма разнообразна [220]. Графеновые слои в них могут быть расположены перпендикулярно оси волокна или под углом к ней («ёлочная структура», «рыбья кость», рис. 67, б). Типичная бамбукообразная структура, представляющая собой полые трубки с периодическими внутренними перегородками, изображена на рис. 67, д.

Одной из форм нитевидных углеродных наночастиц, полученных при испарении графита при высоком давлении газа, являются углеродные нановолокна со сферическими фрагментами [221]. Схематически они показаны на рис. 67, е. Наряду с указан-

ным, существуют переходные структуры, - вставленные друг в друга усечённые конусы или более сложные тела, так называемые «ламповые абажуры» (рис. 67, в).

Ещё известны булавообразные (рис. 68, а) и аморфные углеродные нановолокна. Аморфные углеродные нановолокна проявляют повышенную адсорбционную способность, легче диспергируются в полимерах, образуя более устойчивые дисперсии. Отдельное место занимают углеродные нановоронки или наноконусы (нанорожки), которые могут быть одно- или многослойными [72].



Рис. 68. Морфологические разновидности второго порядка [72]: а - булавообразные нановолокна с периодическим изменением толщины стенок; б - разветвлённые нановолокна; в - нанотрубки, покрытые слоем аморфного углерода; г - нановолокна, покрытые графитовыми чешуйками

Образование той или иной структуры многослойной нанотрубки в конкретной экспериментальной ситуации зависит от условий синтеза. Как отмечено в работе [198], анализ имеющихся экспериментальных данных показывает, что наиболее типичной структурой является структура типа «русская матрёшка» [рис. 65, а, 67, г], в которой трубки меньшего размера последовательно вложены в трубки большего размера.

Убедительным прямым подтверждением такой структуры стала работа [222], в которой авторам удалось посредством специального манипулятора вытянуть внутренние слои нанотрубки,

оставив внешние слои фиксированными. Нанотрубка удлинялась подобно телескопической антенне или удочке, приобретая коническую форму.

На рис. 69 представлены ПЭМ-изображения очищенных многослойных углеродных нанотрубок, один из концов которых, подвергся заострению.

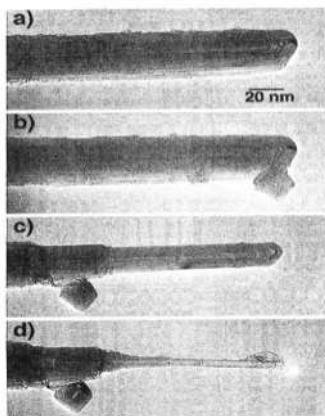


Рис. 69. ПЭМ-изображения очищенных МУНТ подвергшихся заострению [222]

На рис. 69, а, представлено ПЭМ-изображение оригинальной многослойной углеродной нанотрубки перед проведением эксперимента. На рис. 69, b, показано ПЭМ-изображение МУНТ после кратковременного контакта с формирующим электродом (на рисунке не показан). На рис. 69, с, показано ПЭМ-изображение после того, как на формирующий электрод, находящийся в контакте с вершиной МУНТ, было подано напряжение $2,9V$ с силой тока $200mA$.

В результате этого, с незафиксированного конца нанотрубки, вблизи её конца, были удалены несколько слоёв, при этом вершина МУНТ осталась неповреждённой. На рис. 69, d, показано ПЭМ-изображение после повторного воздействия электрическим

током на формирующий электрод, находящийся в контакте с МУНТ. В результате была получена подготовленная МУНТ с весьма желательными характеристиками, пригодными для проведения многочисленных экспериментов: выступающий (не зафиксированный) конец МУНТ состоял из трёхслойной электропроводящей нанотрубки с радиусом всего 2,5 нм.

На рис. 70 представлено схематичное изображение многослойной углеродной нанотрубки, один из концов которой подвергся заострению, с целью проведения эксперимента по вытягиванию внутренних слоёв.

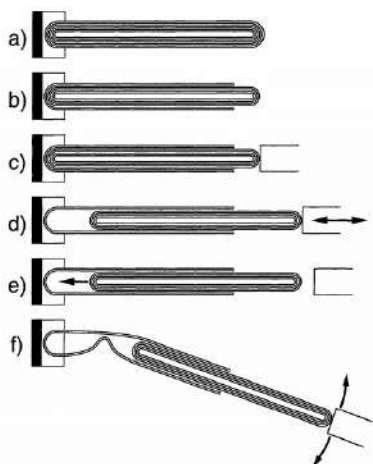


Рис. 70. Схема эксперимента по вытягиванию (удлинению) и заострению многослойной нанотрубки [222]

На рис. 70 приняты следующие обозначения: а - исходная нанотрубка; b - нанотрубка после процедуры электротермического удаления внешних слоёв с наконечника; с - нанотрубка с приваренным наноманипулятором; d - движения манипулятора, вызывающие обратимые перемещения внутренних слоёв нанотрубки относительно внешних; е - удаление манипулятора, приводящее к пружинному возврату внутренних слоёв нанотрубки в

исходное положение; f - поперечные перемещения манипулятора, приводящие к обратимому изгибу внешних слоёв нанотрубки.

Для проведения эксперимента, один из концов многослойной нанотрубки диаметром 35 нм закреплялся к заземлённому золотому электроду. Противоположный конец зафиксированной нанотрубки контактировал с другой нанотрубкой (на рисунке не показан), находившейся под варьируемым потенциалом, который играл роль формирующего электрода.

При подаче на этот электрод напряжения в несколько вольт ($2,9V$), возникал ток ($200mA$) под действием которого, с незафиксированного конца нанотрубки, вблизи её вершины, удалялись несколько слоёв, приводящих к заострению конца нанотрубки. Благодаря этому электрическому воздействию, на незафиксированном конце нанотрубки оставалось до трёх слоёв, а радиус внутреннего слоя становился равным 2,5 нм. Такая нанотрубка с заострённым концом становилась почти идеальным наконечником для исследования на атомном силовом микроскопе.

Указанная процедура, контролируемая на ПЭМ, могла повторяться многократно. Следует отметить, что в случае, если после вытягивания внутренних слоёв трубки с помощью манипулятора освободиться от последнего, то благодаря воздействию сил Ван-дер-Ваальса, происходит возврат слоёв внутрь нанотрубки подобно пружине (рис. 70, е). В случае если прикладывалась боковая нагрузка, происходил изгиб нанотрубки, который при превышении определённой величины, вызывал необратимый характер, оставляя нанотрубку в изогнутом состоянии (рис. 70, ф). По измерениям времени возвращения внутренних слоёв нанотрубок, после их освобождения от манипулятора, были определены значения силы статического ($2,3 \times 10^{-14} \text{ Н} \cdot \text{атом}^{-1}$) и динамического ($1,5 \times 10^{-14} \text{ Н} \cdot \text{атом}^{-1}$) трения одного слоя о другой. В процессе

проведения эксперимента было установлено, что изгиб и разрушение МУНТ при поперечной нагрузке происходят гораздо легче, если из неё извлечена внутренняя часть слоёв.

Наряду с указанным, в процессе проведения эксперимента, из нанотрубки, состоявшей из 60 графитовых слоёв с внешним диаметром 43 нм, был извлечен на длину 150 нм фрагмент, диаметром 29 нм, состоящий из 40 слоёв. При поперечном изгибе такой телескопической трубки на 5° , в центральной части секции, имеющей большой внутренний диаметр, наблюдалось образование дефекта (рис. 70, f). Увеличение нагрузки, приводящее к изгибу на $\approx 26^\circ$, вызывало разрушение трубки. При изгибах, составлявших менее 10° , извлечённая часть трубки могла быть возвращена внутрь в исходное положение, что приводило к сглаживанию деформированного участка. Изгибы более 10° , препятствовали возврату извлечённой части трубки в исходное положение.

Считаем необходимым отметить, что полученные в процессе проведения эксперимента характеристики статического и динамического трения одного слоя о другой позволяют считать, что многослойная углеродная нанотрубка может прекрасно работать как цилиндрический подшипник скольжения [223]. Если внутреннюю часть такой трубки оставить неподвижной, а внешнюю подвергнуть вращению, то можно получить почти идеальный подшипник скольжения, в котором поверхности скольжения атомно-гладкие, а силы взаимодействия между поверхностями весьма слабые (имеются в виду силы Ван-дер-Ваальса). При этом статическая сила трения на единице площади оказывается равной всего лишь $60 \text{ Н} \cdot \text{см}^{-2}$, а динамическая, - $45 \text{ Н} \cdot \text{см}^{-2}$. Как известно, трение при скольжении, есть отношение силы трения, к силе нормального давления. Если предположить, что последнее составляет 0,01 модуля сдвига, равное для многослойных трубок 25 ГПа , то коэффициент трения получится равным 10^{-5} , что на

два порядка меньше, чем у лучших пар трения в макроскопических твёрдых телах [224].

10.6. Отличительные особенности углеродных нанотрубок

10.6.1. Связь между структурными и электронными характеристиками

К числу отличительных особенностей углеродных нанотрубок следует отнести связь между структурными и электронными характеристиками. В первую очередь эта связь проявляется в зависимости от электронной структуры нанотрубки и её хиральности. Эту зависимость можно видеть, анализируя многочисленные теоретические работы [202-204, 206, 207, 225-227]. Указанные состояния формируются в результате делокализации $2s$ – и $2p$ – электронов атома углерода, при этом $2s$ – электроны при гибридизации заполняют области энергии ниже и выше уровня Ферми, в то время как $2p$ – электроны, – область вблизи уровня Ферми. При этом, с изменением хиральности, а соответственно, и радиуса нанотрубки, меняется также и ширина запрещённой зоны, которая, как следует из расчётов, оказывается монотонно спадающей функцией радиуса [198].

Как отмечено в этой же работе, для выявления фактора влияния хиральности на электронные характеристики нанотрубок, вместо известных индексов (m и n), удобно выбрать индекс $k = m - 2n$, где ($m > 2n$), который однозначно определяет электронные характеристики нанотрубки заданного радиуса [205]. Так, трубка с $k = 0$, что соответствует углу хиральности $\alpha = \pi/6$, обладает металлической проводимостью. При $k = 3(q+1)$ она представляет собой узкозонный полупроводник, а при $k = 3q + 1$

и $k = 3q + 2$, где $q = 0, 1, 2, 3, \dots$, - полупроводник с умеренным значением ширины запрещённой зоны.

Количественные соотношения, устанавливающие связь между индексами хиральности идеальной однослойной нанотрубки, её радиусом, и шириной запрещённой зоны, могут быть получены только на основании модельных расчётов, с использованием упрощающих предположений. Поэтому результаты расчётов, выполненных разными авторами [202-204, 206, 207, 225-228], в деталях несколько отличаются друг от друга, однако, характеризуются общими качественными тенденциями.

10.7. Электрические измерения нанотрубок

Считаем необходимым отметить, что по причине малых размеров нанотрубок, только в 1996 году удалось непосредственно измерить их удельное электрическое сопротивление (ρ). Как отмечено в работе [229], измерение это удалось выполнить посредством четырёхконтактного метода. Для того, чтобы представить себе трудность выполнения такого измерения, ниже приведены схема измерения электрического сопротивления нанотрубки четырёхконтактным методом (рис. 71) и краткое его описание.

На полированную поверхность оксида кремния в вакууме наносились золотые полоски (2). В промежутках между ними осаждались нанотрубки. Затем на одну из выбранных для измерения нанотрубок (4) с длиной поверхности ($\approx 2-4 \text{ мкм}$), используя сфокусированный ионный луч *FIB* [англ., **focused-ion-beam** (*FIB*)] установки серии 9100 (30 keV , ионы *Ga*, номинальный диаметр пятна - 10 нм), с помощью небольшого тока, равного 4 pA ($1 \text{ A} = 10^{-12} \text{ pA}$), при суммарной дозе облучения поверхности составлявшей 2×10^{14} ионов на см^2 , то есть два иона на 100 \AA^2 , на нанотрубку, из газа-носителя $W(\text{CO})_6$, осаждались

вольфрамовые провода (3). Каждый из вольфрамовых проводников имел контакт с одной из золотых полосок. Расстояние между контактами на нанотрубке составляло 0,3 и 1,0 мкм.

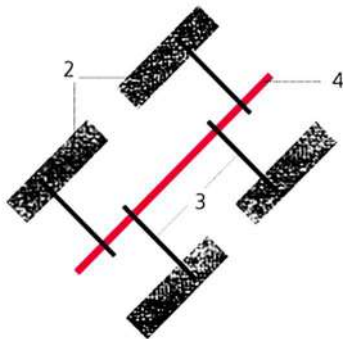


Рис. 71. Схема измерения электрического сопротивления нанотрубки четырёхконтактным методом: 1 - подложка из оксида кремния (на рисунке не обозначена); 2 - золотые контактные полоски; 3 - вольфрамовые провода; 4 - углеродная нанотрубка [224]

Для проведения исследований, нанотрубки получали электродуговым способом и затем подвергали отжигу при температуре 3120K в атмосфере аргона в течение 15 мин., что позволяло исключить многие дефекты. Исследователями было подтверждено, что с такими расстояниями между проводами, сопротивление (без нанотрубки) было больше, чем предел их измерения, и составляло 10 ГОм. На рис. 72, заимствованном из работы [229], изображена единственная нанотрубка, соединённая с четырьмя вольфрамовыми проводами шириной 80 нм, осаждёнными на нанотрубку с помощью системы сфокусированного ионного пучка *FIB*.

Результаты прямых измерений показали, что удельное электрическое сопротивление нанотрубок ρ изменяется в огромных пределах: от 5×10^{-6} до $0,8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, что на порядок ниже, чем у графита [224]. Указанный разброс значений ρ объясняется тем,

что нанотрубки (и однослойные, и многослойные) обладают как металлической, так и полупроводниковой проводимостью. С другой стороны, сопротивление индивидуальных нанотрубок оказывается значительно ниже, чем сопротивление подводящих дорожек и непосредственных контактных переходов.

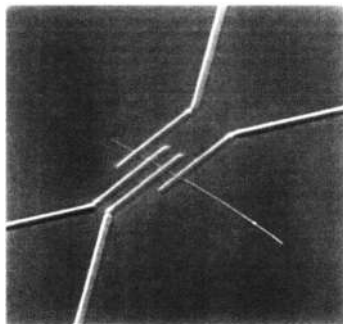


Рис. 72. Единственная нанотрубка, подключенная к четырем вольфрамовым проводам шириной 80 нм.

В 2001 году группе исследователей удалось провести измерения плотности тока, проводимого многослойными нанотрубками [230]. С этой целью порошок из нанотрубок был помещён в хлороформ и перемешивался в течение 15 минут с использованием ультразвука. Затем каплю этого раствора наносили на окисленную кремниевую пластину (SiO_2) толщиной ≈ 200 нм. Вольфрамовые провода, предназначенные для соединения с нанотрубками, осаждались литографическим (электронно-лучевым) способом с помощью сфокусированного луча *FIB*. Подготовленные таким образом двухконтактные и четырёхконтактные образцы устанавливались на операционную платформу, которая могла нагреваться.

И двухконтактные, и четырёхконтактные сопротивления были измерены на воздухе на различных нанотрубках, расположенных на установке. Установка, в свою очередь, была соединена с компьютером, с источником постоянного тока и мульти-

метром. Образцы были испытаны в режиме постоянного тока, сохраняя входное напряжение равное $25 В$ при двухконтактном измерении, а также в режиме постоянного тока, равного $10 мА$, поддерживаемого в четырёхконтактном режиме. В процессе эксперимента были проведены измерения образцов при температуре окружающей среды $250^{\circ}C$ на воздухе, в течение около 334 часов (\approx около двух недель).

Двухконтактная схема измерений показывала среднее сопротивление около $2,4 кОм$, в то время как четырёхконтактная схема имела среднее значение сопротивления около $1,7 кОм$. Наряду с указанным, измерения показали, что соединения, изготовленные с помощью сфокусированного луча *FIB*, всегда имеют очень маленькое сопротивление контакта, составляющее около $100 Ом$, а в основном, сопротивление контакта находится в диапазоне нескольких десятков $Ом$.

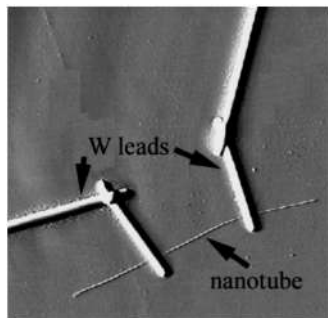


Рис. 73. Типичный снимок АСМ. На снимке изображены два вольфрамовых провода (W. Leads), полученные литографическим (электронно-лучевым) способом с помощью сфокусированного луча *FIB*, подсоединённые к индивидуальной МУНТ [230]

На рис. 73 представлено изображение многослойной углеродной нанотрубки, находящейся в контакте с двумя вольфрамовыми проводами. Изображение получено на атомном силовом микроскопе. Расстояние между двумя проводами составляло

2,5 мкм. Вольфрамовые провода, осаждённые литографическим способом с помощью сфокусированного луча *FIB*, имели толщину и ширину, соответственно: 200 и 100 нм. Расстояния между вольфрамовыми проводами при двухконтактном и четырёхконтактном измерениях были почти одинаковыми.

Из рис. 74 [230] видно, что в процессе проведения эксперимента, сопротивление углеродной нанотрубки было стабильно по времени.

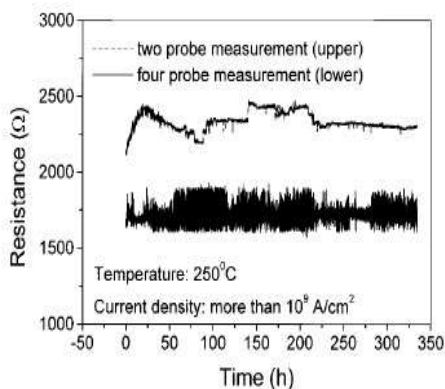


Рис. 74. Стабильность сопротивления углеродных нанотрубок [two probe measurement (upper) - двухконтактные измерения (вверху); four probe measurement (tower) - четырёхконтактные измерения (внизу); Current density: more than 10^9 A/cm^2 - плотность тока: более чем 10^9 A/cm^2 , Resistance (Ω) - сопротивление (Ом); Time (h) - время (ч)]

Наиболее важным результатом, полученным в результате проведения эксперимента, явилось то, что обе нанотрубки выдержали высокую плотность тока, равную более чем 10^9 A/cm^2 (для одной из нанотрубок, плотность тока была более чем 10^{10} A/cm^2) при высокой температуре, - 250°C на воздухе, в течение 334 часов (\approx две недели). При этом, каких-либо дефектов на поверхности трубок не наблюдалось, что говорило о том, что нанотрубки имеют высокую электрическую проводимость!

В таблице 5 приведены геометрические и электрические характеристики исследованных образцов.

Таблица 5. Геометрические и электрические характеристики исследованных образцов

Нанотрубка	I	II
Диаметр	8,6 нм	15,3 нм
Расстояние между вольфрамовыми проводниками	2,6 мкм	2,5 мкм
Способ измерения	Постоянный ток, двухконтактный	Постоянный ток, четырёхконтактный
Напряжение	25 В (значение поддерживается источником пост. тока)	17 В среднее значение результатов измерений)
Ток	10,4 мА (среднее значение результатов измерений)	10 мА (значение поддерживается источником пост. тока)
Сопротивление	2,4 кОм	1,7 кОм
Плотность тока	$1,8 \times 10^{10} \text{ А/см}^2$	$5,4 \times 10^9 \text{ А/см}^2$
Рассеиваемая мощность	260 мВт	170 мВт
Удельная мощность	100 мВт/мкм	68 мВт/мкм

Всё указанное позволяет сделать вывод, что **многослойные нанотрубки могут проводить высокую плотность тока** (до $10^9 - 10^{10} \text{ А/см}^2$) и остаются стабильными, пребывая в течение длительного периода времени (около двух недель) при высокой температуре воздуха (250°C) без изменения сопротивления, что указывает на sp^2 – связи, которые доминируют в углеродных нанотрубках, обеспечивая высокую стабильность, по сравнению с небольшими металлическими конструкциями (считаем необходимым отметить, что высокопроводящие проводники чистых металлов, такие как *Au*, *Ag*, *Cu*, при пропускании через них элек-

трического тока плотностью 10^6 A/cm^2 разрушаются, по причине джоулева нагрева и электромиграции атомов [224]).

10.8. Инкапсулирование нанотрубок

Сразу же после открытия нанотрубок, у исследователей появилась заинтересованность в проведении экспериментов по заполнению внутренней полости различными материалами (**инкапсулирование**), которые должны были изменить их свойства и характеристики, т. е. позволили бы создать множество новых наноматериалов различных классов и назначений, в т. ч. материалов с особыми электронными, магнитными, оптическими или механическими свойствами, катализаторов, сорбентов и т. п. Рассматривалась также возможность применения таких нанотрубок в качестве «квантовых проволок» (электропроводящих материалов диаметром в несколько нанометров) в нанотехнологических устройствах. Но с учётом того, что в своём большинстве кончики нанотрубок, полученные при различных способах синтеза бывают закрытыми, возникла проблема открытия этих кончиков, которая в дальнейшем была успешно решена.

10.8.1. Открытие кончиков нанотрубок

Суть метода по открытию кончиков нанотрубок включает в себя термическую обработку нанотрубок в окисляющем газе (в сухом воздухе или кислороде) или, обработку нанотрубок окислителями, в качестве которых используются концентрированные кислоты, в т. ч. HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HNO_3/H_2SO_4 , а также перекись водорода H_2O_2 , перманганат калия $KMnO_4$, тетраоксид осмия OsO_4 или смесь HF/BF_3 [231, 232]. Обычно эти же реагенты

применяют для удаления каталитических частиц, загрязнений аморфным углеродом, полиароматическими оболочками и частичками графита. Однако, для открытия нанотрубок, процедуры очистки недостаточно и требуется дополнительная обработка окисляющими реагентами.

10.8.2. Капиллярные явления в нанотрубках

К числу одной из первых работ после открытия нанотрубок, следует отнести работу по изучению **капиллярных явлений** в нанотрубках [231]. С этой целью, как отмечено в работе [233], для получения нанотрубок, авторы работы [231] использовали электрическую дугу, которая зажигалась между графитовыми электродами диаметром 0,8 и длиной 15 см при напряжении 30В и токе, равном 180–200А. Осадок, образующийся на поверхности катода в результате термического распыления материала анода составлял слой, высотой 3–4см, в котором содержались нанотрубки с бесшовной структурой диаметром от 0,8 до 10 нм, с головками правильной формы. Для проведения эксперимента, полученный осадок извлекался из камеры, помещался в поток углекислого газа, где выдерживался в течение пяти часов при температуре 850°C, что приводило его к очистке от частиц аморфного углерода, содержавшегося в осадке и к раскрытию нанотрубок. Указанная процедура приводила к потере примерно 10 % от общей массы извлечённого осадка. Затем, с целью отделения нанотрубок друг от друга и для облегчения доступа жидкого материала к их открытым кончикам, оставшаяся часть осадка помещалась в этанол и подвергалась ультразвуковой обработке. После этого раствор сушили над перфорированной сеткой углерода. Наблюдения на просвечивающем электронном микроскопе показали, что обработка осадка углекислым газом по вышеуказанной

технологии приводила к раскрытию кончиков примерно у 10 % нанотрубок. Кроме указанного обнаружилось, что часть слоёв вблизи кончиков большинства многослойных нанотрубок оказались повреждёнными. На следующем этапе, на предназначенные для наблюдения нанотрубки, наносился полученный в вакууме (10^{-6} торр) в процессе испарения облучённый электронным лучом свинец. Наблюдения показали, что на поверхностях каналов нанотрубок видны частицы свинца размером порядка 1–15 нм. После этого, нанотрубки отжигались на воздухе при температуре 400°C в течение 30 мин., т. е. при температуре, превышающей температуру плавления свинца. Наблюдения, проведённые после отжига показали, что часть нанотрубок оказалась заполненной твёрдым материалом. Аналогичный эффект заполнения нанотрубок наблюдался при их облучении пучком быстрых электронов. При достаточно высокой интенсивности пучка, материал, находящийся вблизи открытого кончика нанотрубки плавился и проникал внутрь канала. Наличие свинца внутри трубок устанавливалось методами дифракции рентгеновского излучения и электронной спектроскопии. Диаметр самого тонкого свинцового «проводочка», полученного описанным способом, оказался равным 1,5 нм.

Результаты детальных исследований характера капиллярного заполнения углеродных нанотрубок жидкими материалами различной природы, полученные в последующих работах, указывают на связь между величиной поверхностного натяжения материала и возможностью его капиллярного втягивания внутрь нанотрубки. Так, в работах [234–236] экспериментально установлена возможность капиллярного втягивания различных жидких материалов внутрь углеродных нанотрубок, в зависимости от величины поверхностного натяжения этих материалов. При этом отмечено, что капиллярные свойства углеродных нанотрубок проявляются только в отношении материалов, обладающих до-

статочно низким значением поверхностного натяжения: менее $200 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$.

Некоторые из полученных результатов приведены в таблице 6, заимствованной из работы [236], где экспериментально установленная возможность капиллярного втягивания различных жидких материалов внутрь нанотрубок соотносится с величиной поверхностного натяжения этих материалов.

Таблица 6. Смачивающие свойства нанотрубок

Вещество	Поверхностное натяжение, ($\text{мН} \cdot \text{м}^{-1}$)	Смачивание
HNO_3	43	Да
S	61	Да
Cs	67	Да
Rb	77	Да
V_2O_5	80	Да
Se	97	Да
оксиды Pb	($PbO \approx 132$)	Да
оксиды Bi	($Bi_2O_3 \approx 200$)	Да
Te	190	Нет
Pb	470	Нет
Hg	490	Нет
Ga	710	Нет

Примечание: смачивающие свойства нанотрубок указаны для отдельных веществ, находящихся в процессе проведения эксперимента в жидком состоянии. Стехиометрия оксидов свинца (Pb) и висмута (Bi) в процессе проведения эксперимента была не известна [236].

Исследования капиллярных явлений в нанотрубках, проведённые экспериментаторами показали, что необходимо особое внимание обратить на роль кислорода, присутствие которого может коренным образом изменить результаты эксперимента. Так, попытки заполнения канальцев нанотрубок свинцом и висмутом в вакууме, не дали положительных результатов, в то время как

аналогичные эксперименты, проведённые в присутствии атмосферного воздуха, привели к капиллярному эффекту. Полученный результат можно легко объяснить. Дело в том, что поверхностное натяжение расплавленных оксидов свинца и висмута значительно ниже, чем чистых (не окисленных) расплавленных металлов. Поэтому, наличие кислорода, приводящего к образованию оксидов, способствует протеканию капиллярных эффектов.

Следует отметить, что для заполнения углеродных нанотрубок жидкими материалами с коэффициентом поверхностного натяжения выше значения $\sigma_0 \approx 200 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$, необходимо приложить внешнее давление, величина которого находится в зависимости от величины превышения поверхностного натяжения материала σ_0 [237]. При этом, на заполнение углеродных нанотрубок несмачивающим материалом затрачивается работа, пропорциональная величине внутренней поверхности каналцев. Тем самым оказывается, что материал находящийся внутри нанотрубок, может использоваться в качестве аккумулятора механической энергии, удельная плотность которой (W), пропорциональна величине внутренней удельной поверхности углеродной нанотрубки (S_i), умноженной на превышение коэффициента поверхностного натяжения (σ) над значением $\sigma_0 \approx 200 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$:

$$W = (\sigma - \sigma_0) S_i.$$

С учётом оценок внутренней удельной поверхности однослойных нанотрубок $S_i \approx 1000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, а также данных о коэффициентах поверхностного натяжения металлов, приведённые в таблице 6, можно прийти к заключению, что материал, содержащий углеродные нанотрубки, может использоваться в качестве аккумулятора механической энергии с удельной плотностью энергии W на уровне нескольких сотен $\text{Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ [233]. Это в десятки раз ниже, чем соответствующая характеристика таких традиционных источников химической энергии, как пороха и углеводородного топлива, однако, сопоставимо с величиной удель-

ного энергетического запаса в электрохимических конденсаторах. Так как рассматриваемый способ накопления механической энергии, наряду с практическим удобством использования, обладает высокой степенью обратимости, это ставит накопители механической энергии на основе углеродных нанотрубок в один ряд с электрохимическими аккумуляторами и топливными элементами.

Другой способ введения материалов в каналцы нанотрубок основан на использовании растворителей, имеющих низкое поверхностное натяжение, которые способствуют проникновению материалов внутрь нанотрубок, обеспечивая им явление капиллярности [238, 239]. В качестве растворителя авторы эксперимента эффективно использовали концентрированную азотную кислоту, поверхностное натяжение которой, относительно невелико: $43 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$ (см. табл. 6). Сажу, включающую в себя нанотрубки, исследователи получали электродуговым распылением графита, что приводило к образованию приблизительно 15 грамм катодного осадка в час, который наряду с углеродными наночастицами, содержал до 25 % углеродных нанотрубок. Два грамма такого осадка вводили в азотную кислоту с концентрацией 68 % и выдерживали при температуре $T = 240^\circ\text{C}$ в течение 4,5 часов. Полученный после сушки нерастворимый порошок подвергали ультразвуковой обработке и вновь сушили в вакууме. Последующие наблюдения, выполненные с помощью туннельного электронного микроскопа, показали, что 89 % нанотрубок оказались раскрытыми. Более длительная обработка в азотной кислоте приводила к раскрытию практически всех нанотрубок. В дальнейшем, для заполнения нанотрубок металлом, растворённым в азотной кислоте, приготавливалась суспензия, включавшая в себя 0,4 г закрытых нанотрубок и 20 г раствора азотной кислоты, содержащего 1 г гидрированного нитрата никеля. Суспензия в течение 4,5 ч выдерживалась при температуре $T = 140^\circ\text{C}$. Образец, полу-

ченный после фильтрации и просушивания суспензии, в течение 5 ч отжигался в потоке гелия при температуре $T = 450^{\circ}\text{C}$. Как показали наблюдения и соответствующие измерения, всё описанное приводило к раскрытию приблизительно 80 % нанотрубок, 60-70 % из которых, содержали кристаллики окиси никеля (NiO), длиной до 30 нм и диаметром 3-6 нм. Как правило, кристаллики располагались достаточно далеко от раскрытых концов нанотрубок. Такой же материал наблюдался на внешней поверхности нанотрубок и наночастиц.

Интерес исследователей к проблеме заполнения углеродных нанотрубок металлами и другими веществами связан и с возможностью направленного воздействия на электронные характеристики нанотрубок в результате допирования. Так, у атома металла, внедрённого во внутреннюю полость нанотрубки, проявляется тенденция к переходу некоторой части валентного электрона на внешнюю поверхность нанотрубки, где имеются незаполненные электронные состояния. В результате, возникает дополнительный механизм проводимости, связанный с движением электрона по этим состояниям. Согласно сообщению, изложенному в работе [240], заполнение нанотрубок калием или Br_2 , приводило к увеличению проводимости образца при комнатной температуре в 20-30 раз. Таким образом, как отмечено в работе [233], **заполнение углеродных нанотрубок различными веществами, является эффективным средством управления их электронными характеристиками.**

10.9. Эмиссионные свойства углеродных нанотрубок

К числу наиболее перспективных направлений использования углеродных нанотрубок следует отнести полевые эмиссионные катоды для вакуумных электронных устройств. В таких

устройствах эффективная полевая эмиссия электронов наблюдается при полях значительно меньших, чем в случае эмиссионных катодов на основе традиционных материалов. Подобная особенность нанотрубок обусловлена спецификой их структуры и их хорошей электронной проводимостью, благодаря которым, усиление электрического поля вблизи головки нанотрубки достигает трёх порядков. В связи с тем, что углеродные нанотрубки представляют собой свёрнутую в цилиндр графеновую поверхность, то можно ожидать, что характерное значение их проводимости в продольном направлении по порядку величины соответствует значению проводимости вдоль графеновой плоскости. Однако, как следует из анализа опубликованных источников, значения проводимости индивидуальных однослойных нанотрубок, измеренных разными исследователями, могут отличаться друг от друга в пределах нескольких порядков [198]. Это обусловлено различиями структур однослойных нанотрубок, вызванных различиями в их хиральностях. Наряду с указанным, определённое влияние на проводимость могут оказывать дефекты поверхности нанотрубок, вызванные не только возможным отклонением от идеальной гексагональной структуры, но и наличием присоединённых радикалов (OH , CO и т. п.), изменяющих положение валентной зоны и зоны проводимости. Также на проводимость могут оказывать влияние способы получения нанотрубок в зависимости от конкретной экспериментальной установки и поверхности участков, с которых они были извлечены. То же можно сказать и о температурной зависимости проводимости нанотрубок, которая обычно служит источником информации о механизме проводимости материала.

Следует отметить, что автоэлектронная эмиссия возникает при наложении сильного электрического поля, которое не только снижает потенциальный барьер на границе с вакуумом, но и уменьшает его толщину. При достаточно сильном электрическом

поле потенциальный барьер на границе с вакуумом становится таким тонким, что появляется возможность туннельного прохождения электронов сквозь потенциальный барьер и выход их в вакуум без сообщения им дополнительной энергии, т. е. происходит автоэлектронная эмиссия. Для анализа эмиссионных характеристик автоэлектронных эмиттеров, как правило, используют теорию Фаулера-Нордгейма, которая была создана для проводников с плоской поверхностью макроскопических размеров [241]. Согласно этой теории, плотность автоэмиссионного тока (j), при наложении электрического поля (E), определяется по формуле:

$$j \approx \frac{1,56 \cdot 10^{-6} \cdot E^2}{\varphi} \cdot \exp\left(-\frac{6,83 \cdot 10^7 \cdot \varphi^{3/2}}{E}\right); \quad (10.8)$$

здесь j - плотность автоэмиссионного тока, A/cm^2 ; E - локальное электрическое поле у поверхности эмиттера, B/cm ; φ - работа выхода, эВ.

Оценка эмиссионного тока, проведённая для типичной величины работы выхода $\varphi = 4 \div 5 \text{ эВ}$ показывает, что для получения заметного автоэмиссионного тока, необходимо существование вблизи поверхности автоэлектронного эмиттера очень сильного электрического поля $E \approx (3 \div 4) \cdot 10^7 \text{ В/см}$. Получить такое поле на плоской поверхности довольно таки трудно. Поэтому на практике, для получения столь сильного поля используют автоэмиттеры в виде тонких острий, с радиусом острия менее 1 мкм . Многочисленные эксперименты подтвердили справедливость теории Фаулера-Нордгейма для эмиссии острий указанных размеров. Для этих эмиттеров, локальное электрическое поле вблизи кончика острия определяется по формуле:

$$E = \frac{V}{r \cdot \ln R/r}; \quad (10.9)$$

здесь V - напряжение между анодом и эмиттером; R - расстояние между анодом и эмиттером; r - радиус острия.

Из формулы (10.9) следует, что электрическое поле

$E = 3 \cdot 10^7 \text{ В/см}$ может быть получено для острия с радиусом $r = 50 \text{ нм}$, при напряжении $V = 2 \text{ кВ}$.

С площади около 1 мм^2 , при напряжении около 500 В , был получен ток эмиссии порядка $0,5 \text{ мА}$. Эти данные находятся в хорошем соответствии с известным выражением Фаулера-Нордгейма:

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

здесь C и K , - постоянные; φ - работа выхода электронов; E^* - напряжённость электрического поля в местах выхода электронов (для исследуемого материала, это вершины нанотрубок, из которых происходит эмиссия электронов).

С учётом материалов, изложенных в работе [242], грубую оценку E^* можно получить, зная, что $E^* \approx U/r$; здесь U - напряжение между катодом и анодом; r - радиус закругления верхней части нанотрубки. Считая, что $r \approx 10^{-6} \text{ см}$, при $U = 500 \text{ В}$, получаем $E^* = 5 \times 10^8 \text{ В/см}$. Этой напряжённости электрического поля вполне достаточно для вытягивания электронов при работе выхода $\varphi = 5 \text{ эВ}$. **Полученный результат позволяет сделать вывод о том, что плёнки нанотрубок могут использоваться в электронике в качестве холодных эмиттеров.**

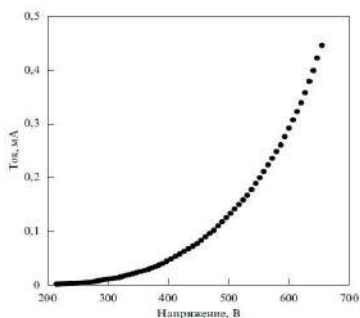


Рис. 75. Вольтамперная характеристика плёнки авто-электронной эмиссии нанотрубок, ориентированных перпендикулярно плоскости подложки. Площадь эмиттирующего участка составляет около 1 мм^2

Учитывая то, что углеродные нанотрубки имеют мизерный диаметр, и соответственно, весьма малый радиус кончика нанотрубки, остриё сильно концентрирует электрическое поле и поэтому, нанотрубки могут быть низковольтными автоэлектронными эмиттерами. Результаты измерения эмиссионных характеристик нанотрубок, ориентированных перпендикулярно плоскости подложки изображены на рис. 75 [194].

Как отмечено в работе [224], эмиссионные свойства нанотрубок зависят от легирования, адсорбции газов из окружающей среды и других факторов, влияющих на работу выхода электронов. В этой же работе отмечено, что многие фирмы разрабатывают электронные приборы с холодными катодами на основе нанотрубок. Этот класс приборов включает в себя электронные дисплеи, источники рентгеновского излучения, люминесцентные источники света и т. п., отличающиеся от традиционных аналогов меньшей массой, низкими источниками питания, меньшей потребляемой мощностью и меньшими поперечными размерами. Холодный катод, используемый в качестве генератора электронов, как известно, должен иметь высокую стабильность тока, достаточную яркость источника, малый разброс электронов по энергиям, хорошую поверхностную однородность эмиссионных характеристик. Катоды на основе нанотрубок хорошо удовлетворяют этим требованиям и, судя по всему, в ближайшее время найдут широкое применение в инженерной практике и в быту, в том числе при изготовлении плоских крупногабаритных телевизионных экранов.

10.10. Физико-химические свойства углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки, обладая миниатюрными размерами, имеют уникальные физико-химические характеристики.

Именно благодаря этому, нанотрубки привлекают к себе особый интерес со стороны инженеров и исследователей, разрабатывающих технологии по изготовлению и получению новых типов устройств и материалов. Так, электронные свойства нанотрубки, такие как концентрация и подвижность носителей, ширина запрещённой зоны, проводимость и т. п., определяемые её геометрией, основными параметрами которой служат диаметр и хиральность, т. е. угол ориентации графитовой поверхности относительно оси трубки, представляют класс миниатюрных объектов с варьируемыми электронными характеристиками и рассматриваются как возможные элементы будущей наноэлектроники.

Уникальные сорбционные свойства углеродных нанотрубок, обусловленные рекордным значением удельной поверхности, достигающей величины, равной $2600\text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, а также наличие внутри них естественной полости, диаметр которой лишь в 2-3 раза превышает характерный размер молекулы, позволяет использовать нанотрубку в качестве капиллярного устройства, способного подобно пипетке, поглощать жидкие и газообразные вещества в нанометровом масштабе [233].

Представляя собой однослойную или многослойную цилиндрическую оболочку диаметром от одного до нескольких десятков нанометров, имея при этом длину от одной десятой, до нескольких десятков микрон [243], нанотрубки обладают чрезвычайно большой жесткостью и упругостью.

Методика расчета модуля упругости (Юнга) заключалась в следующем. Сначала рассчитывали оптимальную геометрию модельной нанотрубки, затем ее длину увеличивали на 3 % и жестко закрепляли концевые атомы кислорода. После этого рассчитывали оптимальную геометрию для растянутой модели. Модуль Юнга вычисляли по формуле [244]:

$$Y = (\Delta E / S) \cdot (L / \Delta L^2);$$

здесь S - площадь сечения ОУНТ, по которой распределено дей-

ствие растягивающей силы; L - длина деформируемой ОУНТ; ΔL - изменение длины ОУНТ; ΔE - изменение энергии ОУНТ.

Следует отметить, что в опубликованных работах параметр S определяется тремя различными методами.

Первый, и наиболее широко используемый метод основывается на том, что однослойная углеродная нанотрубка представляется как полая труба с толщиной стенок, равной межплоскостному расстоянию в графите (3.4 \AA). Площадь, на которую действует сила, вычисляют по формуле для площади кольца.

В расчетах по второму методу, однослойная углеродная нанотрубка рассматривается в виде стержня, а площадь её сечения S , вычисляется по формуле для площади круга.

Третий метод аналогичен первому, однако, в работе [245], Якобсон с сотрудниками предложили считать толщину стенок однослойной углеродной нанотрубки равной 0.66 \AA . Исследователи исходили из результатов собственных вычислений методом молекулярной динамики и двух формул. Первая связывает жесткость при изгибе с модулем Юнга, коэффициентом Пуассона и толщиной стенок однослойной углеродной нанотрубки, а вторая - жесткость при растяжении с модулем Юнга и толщиной стенок однослойной углеродной нанотрубки. Полученные последним способом значения модуля Юнга очень велики и достигают $5,5 \text{ ТПа}$. Данное отличие значений модуля Юнга, как от результатов экспериментов, так и от других теоретических результатов получило название «парадокс Якобсона».

Ниже, мы приводим описание метода для анализа упругих свойств нанотрубок, изложенного в работе [243].

Как отмечено в указанной работе, наиболее простым может считаться случай, когда рассматривается однослойная нанотрубка. В этом случае можно считать, что механическое поведение углеродной нанотрубки не зависит от её хиральности, и поэтому, при анализе упругих свойств нанотрубки, такая зависи-

мость учитываться не будет. Как объект теории упругости, однослойная нанотрубка может быть рассмотрена как тонкая цилиндрическая оболочка [246, 247]. При этом трудно ожидать полного подобия в поведении макроскопических цилиндрических оболочек и углеродной нанотрубки, которая, в отличие от макроскопической системы, во-первых, не имеет сплошной стенки, а во-вторых, характеризуется мизерной толщиной, имеющей размер, ориентировочно соответствующий размеру атома.

Упругие механические свойства протяжённой цилиндрической оболочки характеризуются набором параметров (модулей упругости), представляющих собой коэффициенты пропорциональности между напряжением и деформацией такой оболочки в определённом направлении. Модули упругости определяются при условиях, когда имеют место малые нагрузки, а деформация носит упругий, обратимый характер.

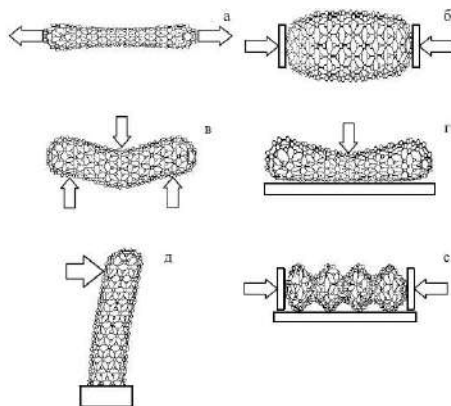


Рис. 76. Основные типы деформации нанотрубки [243]:
 а) осевое растяжение; б) осевое сжатие; в) симметричный изгиб; г) радиальное сжатие; д) упругое отклонение; е) эйлеровская деформация

На рис. 76, представлены основные типы деформации однослойной нанотрубки. Наряду с изображёнными типами деформации

ции следует упомянуть также кручение оболочки относительно своей оси.

Основным параметром нанотрубки, характеризующим её прочность на растяжение (рис. 76, а), является продольный модуль Юнга E , который может быть определён по формуле:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{N}{2\pi R h \varepsilon}; \quad (10.10)$$

здесь σ - продольное напряжение, представляющее собой отношение продольного растягивающего усилия N , приложенного к нанотрубке, к площади поперечного сечения; ε - относительное растяжение (изменение длины) нанотрубки при таком напряжении; R - радиус нанотрубки; h - толщина стенки нанотрубки.

Уравнение (10.10) является одним из частных формулировок закона Гука. Растяжение цилиндрической оболочки, как правило, сопровождается уменьшением её поперечного сечения. Это свойство характеризуется коэффициентом Пуассона ν , величина которого определяется как отношение относительного поперечного сжатия ε' к относительному продольному растяжению ε .

$$\nu = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon}. \quad (10.11)$$

Анализ, выполненный в работе [243] показывает, что величина параметра ν , не может превышать 0,5.

Аналогично определяется модуль упругости, соответствующий осевому сжатию нанотрубки (рис. 76, б). Атомная природа упругого растяжения и сжатия углеродной нанотрубки одина, и обусловлена характером зависимости потенциала взаимодействия атомов углерода от межъядерного расстояния. Поэтому, модули упругости, соответствующие сжатию и растяжению цилиндрической оболочки, выражаются через вторую производную от этой зависимости в точке минимума, и с хорошей точностью равны друг другу [243]. Здесь следует отметить, что растяжение и сжатие углеродной нанотрубки являются симметричными про-

цессами только при бесконечно малых нагрузках, которые не нарушают её структуру. При достаточно большом сжимающем усилии, происходит резкое изменение структуры оболочки, которая сжимается, превращаясь в «гармошку» (рис. 76, е). Такое сжатие, сопровождающееся изменением структуры, носит название «эйлеровской деформации» и имеет характер неустойчивости. Порог данной неустойчивости характеризуется величиной предельного сжимающего усилия.

Модули упругости, соответствующие поперечным (изгибным) деформациям протяжённой цилиндрической оболочки (рис. 76, г - рис. 76, е) выражаются через указанные выше модуль Юнга E и коэффициент Пуассона ν . Это объясняется тем обстоятельством, что изгибная деформация оболочки сопровождается растяжением её внешней и сжатием внутренней поверхности, что вызывает соответствующие локальные напряжения, пропорциональные величине локального растяжения (сжатия). Так, согласно классической теории [246, 247], жёсткость полого цилиндра по отношению к изгибу, определяемая как энергия, расходуемая для изгиба цилиндрической трубки на единичный угол (рис. 76, д), задаётся следующей формулой:

$$D = \frac{Eh}{12(1-\nu^2)}; \quad (10.12)$$

здесь h - толщина стенки цилиндра.

Способность такого цилиндра противостоять боковому усилию выражается параметром:

$$C = Eh. \quad (10.13)$$

Иногда, для характеристики механических свойств материалов, используют объёмный модуль упругости B , определяемый соотношением:

$$p = -B \frac{\Delta V}{V}; \quad (10.14)$$

здесь p - однородное давление, которому подвергается объект;

$\frac{\Delta V}{V}$ - вызванное этим воздействием относительное изменение объёма.

Для изотропных материалов, связь между объёмным модулем упругости и модулем Юнга, имеет следующий вид:

$$B = \frac{E}{3(1-2\nu)}. \quad (10.15)$$

Отклонение от указанной зависимости служит указанием на наличие пространственной анизотропии в структуре оболочки.

Оценка величины модуля упругости однослойной нанотрубки может быть выполнена на основе микроскопического подхода, с учётом упругих сил, действующих между атомами углерода, которые составляют гексагональную поверхность. Предполагается, что атомы, составляющие нанотрубку, расположены вдоль нитей, параллельных её оси и взаимодействуют друг с другом в соответствии с модельным потенциалом Морзе:

$$U(R) = U_0 [1 - \exp(-2\beta\xi)]^2; \quad (10.16)$$

здесь U_0 - глубина потенциальной ямы, в которой находятся атомы углерода; $\xi = (R - R_0)/R_0$ - безразмерное межъядерное расстояние; R_0 - межъядерное расстояние, соответствующее потенциальному минимуму; $\beta \approx 1$ - безразмерный параметр, характеризующий степень резкости потенциала взаимодействия.

В этом случае, полагая, что растяжение нанотрубки есть малая величина ($\xi \ll 1$), получаем следующую оценку модуля Юнга для рассматриваемой системы:

$$E = \frac{\partial^2 U}{\partial R^2}(R_0) \frac{nR_0}{n \cdot \pi \cdot r_0^2} = \frac{8 \cdot U_0 \cdot \beta^2}{\pi \cdot r_0^2 \cdot R_0}; \quad (10.17)$$

здесь n - эффективное число нитей, пропорциональное диаметру нанотрубки; r_0 - величина, порядка радиуса углерода.

Подставляя в уравнение (10.17) характерные значения: $r_0 \approx 0,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, $R_0 \approx 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, $U_0 \approx 6 \text{ эВ}$, $\beta = 1$, получаем оценку [243]:

$$E \approx 6 \cdot 10^{12} \text{ Па}.$$

Результат выполненной качественной оценки показывает, что величина модуля Юнга длинной цилиндрической оболочки не зависит от её диаметра, однако, критическим образом зависит от толщины стенки цилиндра $2r_0$. Неопределённость в значении этого параметра по порядку величины, равной радиусу атома, является основным источником погрешности в оценках подобного рода. Как отмечено в работе [243], оценка (10.17) модуля упругости углеродной нанотрубки находится в качественном соответствии с результатами прямых измерений. Для сравнения отметим, что характерная величина модуля Юнга для большинства металлов, подвергаемых растяжению, в т.ч. для стали, молибдена, меди и т. п., находятся в диапазоне $10-30 \text{ ГПа}$ [243]. Это показывает, что прочность на растяжение углеродной нанотрубки примерно на два порядка превышает аналогичную характеристику для всех известных материалов.

Такое различие объясняется в первую очередь наличием дефектов в кристаллической структуре макроскопических материалов. Именно дефекты, присутствие которых резко снижает величину энергии взаимодействия соседних атомов в кристаллической решётке по сравнению с характерным значением, использованным в оценке (10.17), определяет величину прочности на растяжение макроскопических образцов материалов. Структура углеродной нанотрубки зачастую свободна от дефектов. Поэтому, её прочность на растяжение приближается к предельно возможному значению (10.17). В соответствии с результатом выполненной оценки (10.17), значения модуля Юнга для однослойной и многослойной нанотрубок, должны быть одного порядка, если полагать, что их структура бездефектна, а растягивающее усилие распределено равномерно по всем оболочкам многослойной нанотрубки.

В таблице 7, заимствованной из работы [243], приведены

экспериментальные значения модуля упругости углеродной нанотрубки, полученные различными авторами.

Таблица 7. Экспериментальные значения модуля упругости углеродной нанотрубки, полученные различными авторами

№	$E, \text{ТПа}$	Литература	Объект	Метод измерений	Примечание
1	$1,3 \pm 0,45$	[248]	ОУНТ	Частота колебаний	
2	$0,81 \pm 0,41$	[249-251]	МУНТ синтезированные электродуговым методом	Упругая деформация	
3	0,027	[249-251]	МУНТ синтезированные методом <i>CVD</i>	Упругая деформация	Сильно разупорядоченная структура
4	$1,8 \pm 0,9$	[252]	МУНТ	Тепловые колебания	$300 \leq T \leq 1100 \text{K}$; отмечена тенденция роста E с уменьш. диам. УНТ
5	$1,28 \pm 0,59$	[253]	МУНТ диам. 26...76 нм	Частота колебаний	
6	1...1,2	[254]	МУНТ		
7	$0,45 \pm 0,23$	[255]	Жгуты длиной 2мм, $\varnothing 10$ мкм, содерж. УНТ с внутр. диам. 12 нм и нар. диам. 30 нм	Прямое измерение	
8	3,5	[256]	МУНТ диам. 10....100 нм	Обработка результатов измерений изгибной деформации	Отмечена тенденция роста E с увеличением степени кристалличности УНТ
9	0,01	[257]	ОУНТ, выращенные методом <i>CVD</i>		
10	$1,23 \pm 0,09$	[258]	МУНТ с внутр. диам. 3,2 нм и нар. диам. 14,3 нм, выращенные методом <i>CVD</i>		

Не менее интересными нам представляются данные, приведённые в таблице 8, заимствованные из работы [72]. В таблице 8 приведены сравнительные данные механических характеристик некоторых материалов, в том числе многослойных углеродных нанотрубок. Из таблицы видно, что многослойные углеродные

нанотрубки уступают однослойным по ряду прочностных показателей. При этом отмечается, что многослойные углеродные нанотрубки типа «ламповые абажуры» (рис. 67, в), с малой длиной и малой величиной угла конусности, по расчётам, могут преобладать над механическими свойствами и однослойных, и многослойных углеродных нанотрубок, имеющих цилиндрические стенки. С увеличением длины и угла конусности, наблюдается обратная ситуация.

Таблица 8. Механические свойства материалов

Характеристика	Графит	Углер. волокна	МУНТ	ОУНТ	Сталь
Прочность на растяжение, ГПа	100	3...7	300...600	300...1500	0,4
Модуль упругости, ГПа	1000	200...800	500...1000	1000...5000	2000
Удельная прочность, ГПа	50	2...4	200...300	150...750	0,05
Удельный модуль упругости, ГПа	500	100...400	250...500	500...2500	26
Предельное растяжение, %	10	1...3	20...40	20...40	26

Согласно информации, изложенной в работе [259], у углеродных нанотрубок обнаружилась способность испытывать осевую эйлеровскую деформацию, сопровождающуюся существенным сокращением их высоты, что придаёт этому материалу необычные свойства. Так, было обнаружено, что вертикально ориентированный слой нанотрубок, ведёт себя как пенообразный материал, способный под действием нагрузки обратимым образом многократно менять свою плотность. Плёнки пенистого материала из нанотрубок площадью от 0,5 до 2 см² были выращены на подложках из оксида кремния методом газофазного химического осаждения (ГФХО) с использованием в качестве прекурсоров ферроцена и ксилола.

Вертикально ориентированные нанотрубки были высотой от 100 мкм до 2 мм, средний диаметр нанотрубок составлял приблизительно 40 нм, время их выращивания составляло от 10 мин. до 2-х часов. Образцы, как показано на рис. 77, многократно подвергались вертикальному сжатию. Измерения показали, что плёнка пенистого материала из углеродных нанотрубок, сжатая до толщины, составляющей примерно 15 % от исходной величины, практически полностью восстанавливает свою первоначальную толщину в конце каждого цикла. Так, за 1000 циклов, толщина плёнки материала уменьшалась с 860 до 720 нм. Скорость возвратного движения головок углеродных нанотрубок при снятии нагрузки составляла около 120 *мм/мин.* или 2000 *мкм/с.*

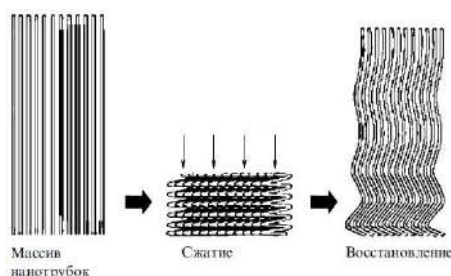


Рис. 77. Иллюстрация характера вертикального сжатия массива углеродных нанотрубок [243]

Это существенно превышает характерное значение скорости восстановления, соответствующее обычным полимерным пенистым структурам. На микроизображениях сжатых слоёв углеродных нанотрубок различаются волнообразные изгибы с длиной волны, зависящей от исходной толщины слоя. Так, для слоя толщиной 860 мкм, длина волны составляла 12 мкм, а при толщине слоя 1200 мкм, длина волны была равна 25 мкм. Чем ближе к основанию углеродных нанотрубок, тем более явно были выражены изгибы. Это указывает на изменение механических характеристик углеродных нанотрубок по длине.

Типичные зависимости относительного осевого сжатия массива углеродных нанотрубок от нагрузки представлены на рис. 78. Как видно из рис. 78, характер зависимостей указывает на наличие трёх стадий, имеющих место в процессе сжатия. Первая стадия, при которой степень сжатия $\varepsilon < 22\%$, соответствует модулю упругости несколько выше 50 МПа . На второй стадии (плато), область изменения степени сжатия находится в диапазоне $22\% < \varepsilon < 79\%$, что соответствует значению модуля упругости, приблизительно равному 12 МПа . Третья стадия соответствует быстрому росту нагрузки при максимальной степени уплотнения плёнки ($\varepsilon = 85\%$). Наличие гистерезиса указывает на значительный эффект поглощения энергии при сжатии, которая по всей вероятности обусловлена трением между нанотрубками или движением воздуха через пористые массивы нанотрубок. Так как нанотрубки занимают около 13 % объёма массива нанотрубок (пористость составляет 87 %), реальная нагрузка на них в несколько раз превышает номинальную.

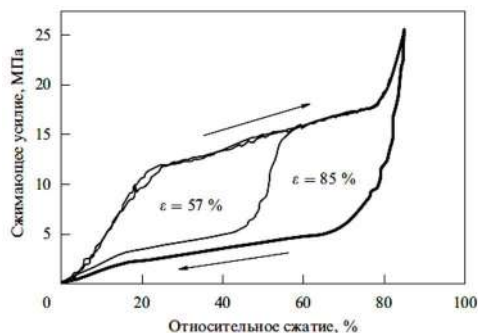


Рис. 78. Гистерезисный характер зависимости относительного осевого сжатия массива УНТ от нагрузки [243]

Таким образом, модуль упругости, соответствующий критической нагрузке $\sigma_{\text{крит}}$, имеет значение, равное $12 \text{ МПа} / 13\% \approx 92 \text{ МПа}$. С другой стороны, в соответствии с тео-

рией Эйлера, максимальная сжимающая нагрузка, превышение которой вызывает необратимые изменения структуры углеродных нанотрубок (неустойчивость), выражается соотношением:

$$\sigma_{\text{крит.}} = E_{\text{УНТ}} \cdot \left(\frac{\pi \cdot R}{L} \right)^2 ;$$

здесь $E_{\text{УНТ}}$ – модуль Юнга углеродной нанотрубки; R – её радиус; L – половина длины волны изгиба вдоль нанотрубки.

Подставляя в это выражение значения $E_{\text{УНТ}} = 1 \text{ ТПа} = 10^6 \text{ МПа}$, $R = 20 \text{ нм}$ и $L = 6 \text{ мкм} = 6000 \text{ нм}$, получим:

$$\sigma_{\text{крит.}} = 10^6 \cdot \left(\frac{3,14 \cdot 20}{6000} \right)^2 \approx 110 \text{ МПа} ,$$

что хорошо согласуется с результатами измерений.

При изгибе, углеродные нанотрубки проявляют исключительную эластичность, образуя своеобразные узлы, способные упруго распределяться. Это свойство отличает углеродные нанотрубки от большинства других материалов, имеющих сопоставимую прочность, но являющихся весьма хрупкими [260]. Нанотрубки могут упруго растягиваться до 10 % [261], а неупруго - до 280 % [262].

Согласно данным, приведённым в работе [263], теплопроводность при температуре окружающей среды: многослойных углеродных нанотрубок - более $3000 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$; однослойных углеродных нанотрубок - $1750\text{-}5800 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$.

10.11. Способы получения углеродных нанотрубок

10.11.1. Дуговой способ

Известно, что в электрической дуге температура может достигать 4000°C , а в процессе её «горения» происходит перенос образовавшегося между электродами вещества. Так, в 1990 году,

электродуговой синтез в атмосфере инертных газов с применением графитовых электродов впервые был использован для получения фуллеренов в относительно больших количествах [58]. А в 1991 году, С. Ииджима, используя термическое распыление графитового электрода в плазме дугового разряда, горящего в атмосфере гелия, обнаружил углеродные нанотрубки [186]. После этого, во многих научно-исследовательских лабораториях мира, началось усовершенствование дугового метода, с целью повышения качества и увеличения количества производимых нанотрубок, необходимых как для проведения научных исследований, так и для получения на их основе специальных материалов, обладающих новыми, значительно улучшенными характеристиками.

Существует большое количество различных типов устройств, используемых для синтеза нанотрубок, но, как отмечено в работе [260], вакуумная камера из ненапряженной стали с окнами наблюдения остается, судя по всему, наилучшим устройством. Типичная схема установки по дуговому синтезу феллеренов и нанотрубок приведена на рис. 79. На этом рисунке не показано всегда используемое охлаждение электродов.

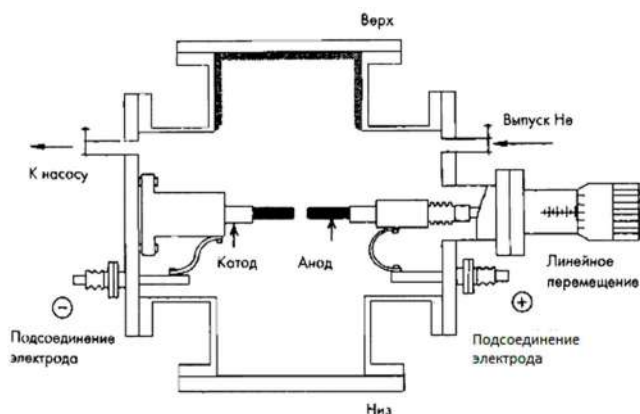


Рис. 79. Схематическое изображение установки по дуговому испарению для получения фуллеренов и нанотрубок [264].

Стеклянная колпаковая камера, использовавшаяся в экспериментах Кратчмера - Хаффмана, не могла быть идеальной, так как не позволяла легко управлять электродами во время их испарения. Наряду с этим, камера должна быть связана как с устройством для обеспечения вакуума, - с диффузионным насосом, так и с гелиевой установкой. Непрерывный поток гелия при заданном давлении является предпочтительным перед статической атмосферой газа.

Электроды представляют собой два графитовых стержня, в большинстве случаев высокой чистоты, хотя не обязательно необходим исключительно чистый графит. Типично то, что анод выбирается в виде длинного стержня диаметром 6 мм, а катодный стержень, - много короче, и диаметром более 9 мм. Как отмечено во многих работах, в т. ч. и в работе [260], для получения нанотруб хорошего качества, важно обеспечить эффективное водяное охлаждение катода, и желательно, чтобы анод также охлаждался. Позиция анода должна регулироваться извне камеры так, чтобы постоянно поддерживался зазор между электродами во время дугового испарения. Для поддержания разряда обычно используется энергия стабилизированного напряжения в 20 вольт. Сила тока зависит от диаметра стержней, промежутка между ними (зазор), давления газа и т.д., но обычно она (сила тока) выбирается в диапазоне 50-100 А. Напряжение должно включаться, когда давление в камере стабилизируется. В начале эксперимента электроды не должны касаться друг друга, чтобы не было никакого тока. Затем анод постепенно перемещают ближе к катоду до того момента, пока не загорится дуга. После установления стабильной дуги, расстояние между стержнями должно составлять около 1 миллиметра или немного меньше. Стержень обычно сгорает со скоростью несколько миллиметров в минуту. Как только стержень выгорит, энергия должна быть отключена, а камеру не открывают до полного её охлаждения.

Считаем необходимым отметить, что целый ряд факторов влияет на получение нанотрубок высокого качества. Наиболее важным из них, что было отмечено в 1992 году в работе [265], является давление гелия в испарительной камере. При этом было отмечено, что с увеличением давления (эксперименты проводились при давлении 20, 100 и 500 *torr*), имело место поразительное увеличение числа труб. В этой же работе было отмечено, что при давлении выше 500 *torr* не наблюдалось никакого явного изменения качества полученного образца, однако имел место спад получаемой продукции в общем выходе. Таким образом, было установлено, что 500 *torr* есть оптимальное давление гелия для получения нанотрубок.

К другому важному фактору в дуговом методе следует отнести силу тока, о чём было отмечено в работах [266, 267]. В этих работах указано, что очень большой ток приводит к образованию твёрдого спечённого материала с небольшим количеством отдельных нанотрубок. В связи с этим, необходимо поддерживать ток как можно более низким, способным только поддерживать стабильную плазму. Было также показано, что для получения нанотрубных образцов хорошего качества и для избежания шлакообразования, необходимо обеспечивать эффективное охлаждение электродов и камеры.

Известно, что первый синтез нанотрубок в относительно больших количествах был выполнен авторами работы [265]. Об этой работе и основных характеристиках процесса получения нанотрубок, сообщалось в статье Э. Ракова [212] в 2000 году. Согласно описанию, изложенному в этой статье, электродуговой синтез выполнялся в атмосфере гелия с использованием графитовых электродов электролитического класса (чистота > 99%): диаметр анода, - 8 мм, диаметр катода, - 12 мм. Сила тока в дуге достигала 100 А (плотность тока, $\approx 150 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$), напряжение, 10–35 В. Скорость роста осадка на катоде составляла $\approx 1 \text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$. Одна часть

испаряющегося с анода графита превращалась в сажу и копоть, которые осаждались на стенки реакционной камеры, а другая часть осаждалась на катоде. Внешняя твёрдая серая оболочка катодного осадка содержала спекшиеся нанотрубки и наночастицы, которые невозможно было разделить. Чистота и выход нанотрубок зависели от давления гелия. Так, нанотрубки начинали образовываться при давлении 13 кПа , а при давлении $66\text{--}332 \text{ кПа}$, образовывался катодный осадок, полностью состоявший из нанотрубок и наночастиц. Оптимальным оказалось давление, равное 67 кПа , при котором $\approx 75\%$ израсходованного электродного материала осаждалось на катоде в виде осадка. Выход нанотрубок, накапливавшихся во внутренней чёрной, сравнительно мягкой части осадка, составлял около 25% . В токе аргона, выход нанотрубок был существенно ниже, чем в токе гелия.

Как отмечено в этой же работе, анализ результатов многочисленных исследований, проведённых Т. Эббесеном, позволил ему отметить следующее: образующийся материал имеет иерархическую структуру, в которой десятки или сотни индивидуальных многослойных нанотрубок диаметром $2\text{--}20 \text{ нм}$ почти одинаковой длины (микроны или десятки микрон) объединяются в правильно организованные сростки, напоминающие канаты. Эти канаты соединяются в волокна диаметром $\approx 50 \text{ мкм}$, а волокна, в свою очередь, соединяются в нити, видимые даже невооружённым глазом. Чем больше размер сростка, тем он может быть более разупорядоченным.

Стремление к производству нанотрубок в граммовых количествах требовало от исследователей создания специально спроектированных установок. В одной из таких установок большое внимание было уделено организации эффективного отвода тепла от электродов. С этой целью электроды были помещены в медные вставки, охлаждаемые с помощью многоканальной системы прокачки воды (рис. 80).

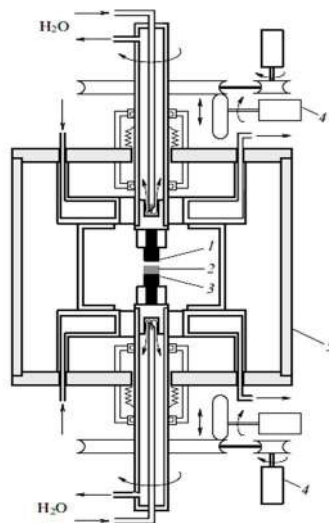


Рис. 80. Схема электродуговой установки для получения нанотрубок в граммовых количествах [194]: 1 - графитовый анод; 2 - осадок, содержащий нанотрубки; 3 - графитовый катод; 4 - устройства для автоматического поддержания межэлектродного расстояния на заданном уровне; 5 - стенка камеры. Стрелками показаны направления прокачивания воды, используемой для охлаждения

Наряду с этим, конструкция установки включала в себя специальное автоматизированное устройство, обеспечивающее поддержание фиксированного межэлектродного расстояния, что способствовало увеличению стабильности параметров дугового разряда, которые, как, оказалось, являются необходимым условием для получения относительно высокого выхода нанотрубок [235, 236]. Здесь необходимо отметить, что максимальный выход нанотрубок наблюдался при минимально возможном токе дуги, необходимым для её стабильного горения. Случайное повышение тока лишь на несколько минут, превращало сажу с высоким содержанием нанотрубок в бесполезный твёрдый кусок спекшегося графита.

В работе [268] использовались вертикально расположенные цилиндрические электроды диаметром 12,5 мм, при этом напряжение дуги составляло 17–20 В, а ток изменялся в диапазоне 110–130 А.

При использовании электродов диаметром 19 мм, значения указанных параметров соответственно составляли: 17–20 В и 250–300 А, при этом плотность тока в начале процесса была ниже обычной, и составляла $70\text{--}80\text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$. С помощью этой установки, управляемой компьютером, с поверхности катода удавалось собрать $\approx 90\%$ всей массы углерода, выделившейся с поверхности анода в результате его термического распыления, в которой в дальнейшем были обнаружены высококачественные многослойные углеродные нанотрубки.

Как показали наблюдения, выполненные с помощью сканирующего электронного микроскопа, образующиеся многослойные нанотрубки длиной до 40 нм вырастают на катоде перпендикулярно его плоской поверхности. Они собраны в пучки, регулярным образом покрывающие поверхность катода, образуя при этом сотовую структуру, в которой пространство между пучками заполнено смесью неупорядоченных наночастиц, также содержащих нанотрубки. В оптимальных условиях, выход нанотрубок из прикатодной сажи достигает 60 % [194].

Следует отметить, что обычно, увеличение диаметра электродов вызывает спекание образующихся нанотрубок и их растрескивание. Вместо легко извлекаемого чёрного осадка, в центральной части катодного налёта накапливается плотный сероватый продукт [212]. Первоначально, такое явление объясняли недостаточно высокой температурой синтеза [269], однако, правильное, по-видимому, связывать его, наоборот, с излишне высокой температурой [268].

Согласно мнению авторов работы [269], используемый для синтеза нанотрубок разряд является квазинепрерывным, и имеет

характеристическую частоту прерывности $\approx 8 \text{ Гц}$. Разряд зажигается между ближайшими друг к другу участками электродов, и после испарения с анода некоторого количества графита (что удлиняет разряд), «перепрыгивает» на его соседний участок, и укорачивается. Считается, что блуждание дуги по поверхности электродов меняет места локализации нанотрубок. Авторы работы [270] полагают, что дуговой разряд между графитовыми электродами имеет два режима работы: шумный и тихий, причём переход от одного режима работы к другому, происходит при изменении плотности тока. При повышении плотности тока и низком давлении инертного газа (шумный режим), образуются преимущественно фуллерены. При относительно малой плотности тока и высоком давлении инертного газа (тихий режим), образуются наночастицы и нанотрубки.

Исследования, выполненные с помощью электронного микроскопа высокого разрешения, показали, что осадок, образующийся на катоде в результате горения дуги между графитовыми электродами, имеет сложную пространственную структуру. Так, в работе [271], в которой использовались графитовые электроды диаметром 12,5 мм (анод) и 25 мм (катод), при давлении гелия 100 *торр*, разрядном токе 180–200 *А* и напряжении 20–30 *В*, на поверхности катода осаждалась сажа в форме цилиндра, состоящего из серого стержня, покрытого чёрным кольцом, окружённым серой оболочкой. Чёрное кольцо содержало множество нанотрубок разного диаметра, длиной в несколько микрометров. Переходная область между чёрным кольцом и внешней оболочкой содержала частицы углерода, заключённые в графитовую оболочку. Наряду с трубами, в катодном осадке обычно наблюдаются многообразные наночастицы, имеющие форму многогранников и других фигур. Наличие подобных примесей сильно затрудняет проведение исследований нанотрубок. Поэтому, существуют специальные методы выделения нанотрубок из катодного осадка.

Один из наиболее распространённых методов основан на использовании ультразвукового диспергирования осадка, помещённого в суспензию. Так, в работе [272], образцы катодного осадка, полученные при напряжении дуги 18 В и давлении гелия 500 торр, диспергировались с помощью ультразвука в метаноле, что приводило к отделению нанотрубок друг от друга и от наночастиц. Полученная в результате этой процедуры суспензия, к которой добавлялось некоторое количество воды, обрабатывалась в центрифуге. Затем, плавающие в суспензии нанотрубки промывались в азотной кислоте, просушивались и окислялись в потоке O_2/H_2 (1:4) при температуре 750°C в течение 5 мин., что способствовало дополнительной очистке материала от наночастиц. В результате получался материал, состоящий из многослойных нанотрубок длиной около 10 мкм, диаметром 20 нм.

Как отмечено в работе [212], исследование поперечных разрезов сростков, получаемых дуговым методом показало, что нанотрубки, как правило, имеют цилиндрическую форму. Сечения нанотрубок выглядят как полиэдры или эллипсы с большим числом дефектов, включая краевые дислокации. Сами нанотрубки представляют собой нечто промежуточное между моделью «русской матрёшки» (коаксиальные бесшовные цилиндры) и моделью «свёрнутого ковра» или «рулона». В ранних работах предпочтение отдавалось какой-либо одной модели, хотя используемые для исследования методы не позволяли выявить различия между ними. Больше того выяснилось, что по отношению ко многим нанотрубкам, модель «рулона» является слишком правильной и в ряде случаев следует принимать для исследований модель «папье-маше» (наложенные друг на друга отдельные куски; см. рис. 62).

Интересным представляется метод получения углеродных нанотрубок, изложенный в работе [273]. Схема и описание этого метода заимствованы из работы [198]. Авторами работы была

применена установка (рис. 81), в которой вертикально расположенные электроды погружены в камеру с жидким азотом, где и происходит дуговой разряд постоянного тока.

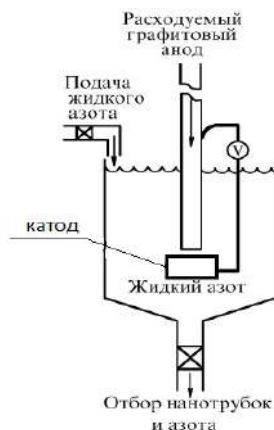


Рис. 81. Схема установки с использованием жидкого азота

В камере автоматически поддерживается фиксированное межэлектродное расстояние и уровень жидкого азота. В качестве анода авторами использовался длинный графитовый стержень диаметром 6 мм, а в качестве катола, графитовый стержень диаметром 12 мм. Синтез нанотрубок выполнялся при токе дуги 60 А и напряжении 20–25 В. В результате горения дуги материал анода преобразовывался в осадок, состоящий из многослойных (4–8 слоёв) нанотрубок, который покрывал дно камеры.

При этом полный выход материала, содержащего нанотрубки, составлял $44 \text{ мг} \cdot \text{мин}^{-1}$ (в расчёте на 1 см^2 поверхности анода), а расход жидкого азота составлял $0,2 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$. Как показали наблюдения, выполненные с помощью туннельного электронного микроскопа, а также методом спектроскопии потерь энергии электрона, полученный материал характеризовался высоким содержанием нанотрубок и практически не требовал последующей очистки. Преимущества описанного метода синтеза

нанотрубок заключаются в простоте его реализации, а также в возможности масштабирования установки, с целью увеличения её производительности.

10.11.1.1. Влияние каталитических добавок

Свойства нанотрубок, образующихся в результате электродугового распыления графита, в существенной степени определяются наличием или отсутствием частиц катализатора в области их роста. Так, на начальной стадии исследований нанотрубок, когда не использовался катализатор, сажа, образующаяся на поверхности катода в результате горения дугового разряда, содержала наряду с фуллеренами и многоугольными графитовыми частицами нанометровых размеров, многослойные нанотрубки. Такая сажа внешне выглядит либо как хлопья, либо как порошок.

Как показывают наблюдения, выполненные с помощью просвечивающего электронного микроскопа, эти нанотрубки имеют длину порядка 1 мкм и содержат от нескольких единиц до нескольких десятков концентрических графитовых слоев, расположенных друг от друга на расстоянии 0,34 нм, которое представляет собой расстояние между слоями в кристаллическом графите. В зависимости от числа слоёв, нанотрубки имеют внутренний диаметр от 1 до 3 нм, в то время как наружный диаметр изменяется в пределах от 2 до 25 нм.

Присутствие частиц катализатора существенно влияет на геометрические и другие характеристики синтезируемых нанотрубок. Как отмечено в работе [212], введение в графитовый анод небольших (1-2 %) добавок переходных металлов, таких как *Fe*, *Co*, *Ni* или их смесей, сильно влияет на форму и выход нанотрубок, а иногда и на локализацию содержащего нанотрубки продукта в реакционной камере.

Согласно данным, изложенным в работах [274-278], были испытаны добавки *Li, Cu, Ag, Zn, Cd, B, Al, In, Y, La* и многих лантаноидов: *Si, Ge, Sn, Ti, Hf, Pb, Sb, Bi, S, Se, Cr, W, Mn, Ru, Pd, Pt*, смеси двух металлов или металла и неметалла, ряд карбидов и оксидов [274, 275, 278]. Было найдено, что при испарении анода, в который были введены добавки *Co, Co – Ni, Co – Y, Co – Fe, Ni, Ni – Y, Ni – Lu, Ni – Fe*, вокруг катодного осадка образуются осадки в виде кружевного воротника или мягкого пояса. В этом осадке содержались однослойные нанотрубки, смешанные с аморфным углеродом и частицами металлов, причём нанотрубки имели диаметр 1,2-1,4 нм, которые объединялись в более или менее упорядоченные сростки. Концы однослойных нанотрубок были закрыты и не содержали частиц металлов. При испарении графитовых анодов с добавками *Ni – Y* и *Co – Y*, содержание однослойных нанотрубок в осадках достигало 70-90 % [278]. Выход нанотрубок значительно увеличивался при использовании смеси *Co – Pt* [279].

Некоторые катализаторы (*Cu, Cu – Ni, Pt, Y*, или *Fe, Ni, Ni – Y, Lu*,) вызывали образование «паутины», висящей между катодом и стенками камеры. В ней, как и на стенках камеры, содержались фуллерены, аморфный углерод, плоские частицы графита и небольшое количество однослойных нанотрубок. Иногда, на стенках камеры, наблюдали образование резиноподобного осадка, который можно было снять в виде отдельных кусков или лент [280].

Добавление к *Co* – катализатору серы, также приводило к росту количества паутинообразного продукта, повышало выход нанотрубок и вызывало весьма заметный разброс в значениях их диаметра: от 1 до 6 нм [281]. Испарение одновременно с графитом *Co* и *S* приводило к изменению формы образующихся продуктов и выделению многослойных нанотрубок в центре катодного осадка, многослойных и однослойных нанотрубок с множе-

ством других частиц в резиноподобном осадке вокруг катода и однослойных нанотрубок в паутиноподобном материале [280].

Авторы работы [281] полагают, что механизм образования и многослойных, и однослойных нанотрубок различен, причём Co и S , вызывают формирование однослойных нанотрубок непосредственно в газовой фазе и предотвращают закрытие их концов. В связи с тем, что сама сера не является катализатором образования нанотрубок, её роль предположительно сводится к стабилизации висячих связей.

Добавки Bi и Pb также способствуют увеличению диаметра нанотрубок. Предполагается, что в механизме образования однослойных нанотрубок большое значение имеют кольцевые углеродные структуры, формирующиеся в газовой фазе. Наиболее стабильными являются кольцевые структуры, содержащие от 10 до 40 атомов углерода, которые вместе с Co , образуют кластеры Co_mC_n . Эти кластеры и играют роль катализаторов, а S , Bi и Pb стабилизируют кольцевые структуры [282].

Особое место в процессах дугового синтеза нанотрубок занимает бор, введение которого в виде B , B_2O_3 или BN вызывает образование большого количества хорошо графитизированных длинных (до 20 мкм) нанотрубок с «шапочками», содержащими бор [212]. При этом наряду с углеродными нанотрубками образуются кристаллы B_4C , большие фуллерены и нанотрубки BC_3 .

Наиболее распространённый способ введения металлических частиц катализатора в электроразрядную плазму, осуществляется с помощью специально подготовленного для этой цели анодного стержня. С этой целью, в торце анодного стержня высверливается отверстие, которое затем заполняется специально подготовленной смесью мелкодисперсных частиц металла с порошкообразным аморфным углеродом. Эта смесь впрессовывается в подготовленное отверстие. Изготовленный таким образом анод устанавливается так, чтобы торец с заполненной смесью,

был обращён в сторону торца катода.

Так, в работе [283], образцы материала, содержащего однослойные нанотрубки, были получены в электрической дуге при давлении гелия $0,66 \text{ атм}$. Анодом служил графитовый стержень диаметром 6 мм, в высверленном с торца отверстии которого, была размещена смесь CeO_2 , мелкодисперсного Ni (диаметр частиц менее 100 нм) и графита, в мольном отношении 1:4:95. Перед проведением эксперимента, анодные стержни в течение 2 ч выдерживались в атмосфере аргона при 200°C . Разрядный ток составлял 100 А при напряжении 50 В . Осадок, содержащий однослойные нанотрубки, образовывал на катоде воротничок (мат), который очищался в течение 0,5–2 ч в концентрированной азотной кислоте, а затем промывался в дистиллированной воде и высушивался в потоке аргона, после чего в течение часа подвергался отжигу при 1000°C , для удаления летучих оксидов, покрывавших поверхность образца. В процессе кислотной обработки, наблюдалось заметное уменьшение размеров образцов. Исследование спектров КР (спектры комбинационного рассеяния света) образцов, выполненное до и после очистки показали, что очистка повышает содержание нанотрубок в саже, однако, не приводит к сколько-нибудь заметным изменениям спектров КР. Спектры радиальных дышащих мод указывали на наличие однослойных углеродных нанотрубок диаметром 0,79 нм. Катодный осадок, образующийся при использовании катализатора, содержал наряду с однослойными и многослойными нанотрубками, однослойные графитовые и металлические наночастицы, заключённые внутри одной или нескольких графитовых оболочек. Наиболее высоким содержанием однослойных нанотрубок отличалась внешняя цилиндрическая область катодного осадка.

При достаточно длительном горении электрической дуги, материал, содержащий нанотрубки, образовывался не только на внешней поверхности катода, но и на водоохлаждаемых участках

стенок газоразрядной камеры. Этот материал образовывал плотную гибкую структуру, напоминающую лист бумаги или резины, который легко отделялся от стенок камеры и обладал достаточно высокими механическими характеристиками. Подобную структуру иногда называют **buckypaper** (маркерная бумага, или бумага, обладающая повышенной упругостью). Содержание нанотрубок в такой структуре может достигать 20-25 % [198].

Не менее интересной является работа [284]. Авторы указанной работы, после проведённой модернизации типовой электродуговой установки, достигли высокой производительности процесса, которая составила $1,24 \text{ г/мин}$. Синтез углеродных нанотрубок осуществлялся в электродуговой камере при токе разряда $50\text{--}100 \text{ А}$ и давлении гелия, $400\text{--}700 \text{ торр}$. Катодом служил графитовый стержень диаметром 6 мм. В качестве анода, использовался стержень такого же диаметра, содержащий примеси $\text{Ni}(4\%)$ и $\text{Y}(1\%)$. Отличительной особенностью применённой установки являлось взаимное расположение электродов: они располагались друг относительно друга под углом, близким к 30° . Такое расположение электродов приводило к образованию в их окрестностях плазменной струи размером в несколько сантиметров, что способствовало удобному удалению сажи с поверхности катода и повышению выхода однослойных нанотрубок в продукте плазменного распыления графита. По причине горения разряда, на стенках камеры образовывался тканеподобный осадок, при этом на торцевой поверхности катода наблюдалось твёрдое образование по форме напоминающее хвост кометы, в то время как на его боковую поверхность, попадало небольшое количество мелкодисперсного осадка. Измерения показали, что максимальная скорость испарения анода достигалась при токе дуги 100 А , и составляла $1,24 \text{ г/мин}$. При этом, около 80 % всей теряемой анодом массы, приходилось на долю тканеподобного осадка. Исследования, выполненные методом сканирующей

электронной микроскопии высокого разрешения с помощью просвечивающей электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния, показали, что осадок на боковой поверхности катода практически не содержит однослойных нанотрубок. Относительное содержание однослойных нанотрубок в твердом образовании на торцевой части катода достаточно велико, однако масса этого образования не превышает 6 % всей массы, теряемой анодом. Таким образом, становится ясным, что вклад указанной области в производство нанотрубок незначителен. Тканеподобный осадок, образованный на стенках разрядной камеры содержал до 50 вес. % связанных в жгуты однослойных нанотрубок диаметром от 1,28 до 1,52 нм, частицы металла, аморфного углерода и графита, а также отдельные чешуйки графитового слоя.

10.11.2. Абляция графита с помощью лазерного облучения

Наряду с дуговым методом термического распыления графита, для получения нанотрубок применяется также установка с лазерным облучением графитовой поверхности в атмосфере буферного газа [285-288]. Схема печи для получения нанотрубок с использованием лазерной абляции [**абляция, абляция (лат. *ablatio* - отнятие)** - многозначный физический термин, обозначающий процесс уноса вещества с поверхности твёрдого тела под воздействием излучений и обтекающего потока горячего газа] приведена на рис. 82 [286]. Ниже приведено краткое описание установки для лазерного испарения графита, с помощью которой впервые были получены нанотрубки [285].

Кварцевая трубка диаметром 25 мм и длиной 500 мм, с аксиально введённым в неё целевым графитовым (без содержания металлических частичек) стержнем диаметром 12,5 мм, устанавли-

ввалась внутри цилиндрической печи, в середине высокотемпературной зоны. Затем трубка герметично закрывалась, и в ней создавался вакуум до 10 мторр , после чего, температура в печи увеличивалась до 1200°C . Эта температура поддерживалась в печи в течение 4-5 часов для того, чтобы произошло обезгаживание мишени (торца графитового стержня). После этого, сквозь кварцевую трубку с введённой в неё мишенью пропусклся газ аргон высокой чистоты (99,99 %) со скоростью $0,2 - 2\text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$, при давлении 500 торр . Испарение поверхности мишени обеспечивалось с помощью неодимового лазера Nd:YAG , с длительностью импульса 10 нс , при частоте 10 Гц , при полной энергии излучения второй гармоники ($\lambda = 0,532\text{ мкм}$), составлявшей 250 мДж . Лазерный луч, с помощью круглых линз с фокусным расстоянием 75 см и 200 см , фокусировался на поверхность мишени в пятно диаметром 3 мм и 6 мм , соответственно. Для того, чтобы поддерживать гладкую, равномерную поверхность в процессе испарения мишени, сканирование лазерного луча поперёк её поверхности управлялось с помощью компьютера.

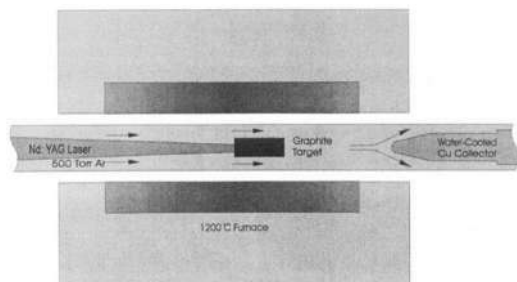


Рис. 82. Схема печи для лазерного испарения графита, с помощью которой были впервые получены нанотрубки (Nd:YAG Laser - неодимовый лазер Nd:YAG ; Graphite target - графитовая мишень; 1200°C Furnace - температура в печи 1200°C ; Water-Cooled - с водяным охлаждением; Cu Collector - медный коллектор)

Продукты термического распыления графита уносились из высокотемпературной зоны печи потоком газа-носителя аргона и

осаждались на водоохлаждаемой конической поверхности медного коллектора. Продукты термического распыления графита в процессе исследований наблюдались с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL 2010 (срабатывает при ускоряющем напряжении 100кВ). Эти продукты содержали наряду с фуллеренами и графитовыми частицами нанометровых размеров также многослойные нанотрубки с числом слоёв от 4 до 24, длиной до 300 нм. На рис. 83 изображены типичные образцы нанотрубок, выращенные с помощью лазерного испарения.

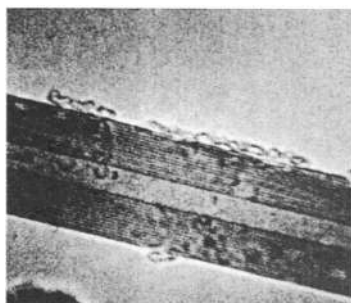


Рис. 83. Типичные образцы нанотрубок, выращенные с помощью лазерного испарения [285]

При введении в графитовый стержень металлических катализаторов, в качестве которых лучше всего использовать двойные сплавы, содержащие Ni , Co , Fe , Y и Pt , в результате лазерной абляции графита преимущественно образуются однослойные нанотрубки [289]. При этом оптимальное содержание материала катализатора в графитовой мишени составляет порядка 1-2 ат. %. В оптимальных условиях синтеза, содержание однослойных нанотрубок в осадке достигает 90 %. Наряду с нанотрубками, осадок содержал наночастицы и частицы аморфного углерода.

Считаем необходимым отметить, что характеристики углеродных нанотрубок, синтезированных методом лазерного испарения, находятся в прямой зависимости от параметров лазерного облучения. Эта зависимость наглядно продемонстрирована в ра-

боте [290], в которой обнаружена связь между пиковой мощностью лазерного излучения падающего на поверхность мишени, и средним диаметром образующихся нанотрубок. Для проведения эксперимента использовалась мишень, изготовленная из специально подготовленной смеси, включающей в себя графитовую пудру с размером частиц 4 мкм, легированную мелкодисперсным порошком *Co* и *Ni* с содержанием 0,6 ат. % каждого. Указанная смесь перемешивалась с 50 масс. % полиэтиленгликоля. Получившуюся смесь помещали в прессформу с установленным в ней танталовым держателем, придавая ей форму мишени диаметром 29 мм, которую затем на прессе под давлением 700 кг/см^2 выдерживали в течение трёх минут. После этого, мишень подвергалась термообработке в аргоне при температуре 1000°C в течение 4 часов. Полученную таким образом мишень с держателем из тантала аксиально введённую в кварцевую трубку диаметром 38 мм помещали в печь. В печи торцевая поверхность мишени спекалась с помощью инфракрасной лампы, и трижды очищалась аргонem при давлении газа от 1 до 750 торр , после чего температуру в печи поднимали до 1200°C . Затем поверхность мишени облучалась с помощью неодимового лазера *Nd:YAG* ($\lambda=1064 \text{ нм}$) с модулированной добротностью. Лазерный луч развёрнутый поперёк мишени фокусировался в пятно площадью $0,86 \text{ нм}^2$ (диаметр пятна $1,05 \text{ нм}$), что обеспечивало среднюю интенсивность облучения мишени до $3,5 \text{ кВт/см}^2$ в непрерывном режиме и пиковую интенсивность в импульсном режиме, в диапазоне 0,2 до $3,5 \text{ МВт/см}^2$. Интенсивность облучения мишени регулировалась варьированием длительности и частоты повторения импульсов. Изменение пиковой мощности было достигнуто за счет изменения ширины импульса и частоты, как показано в таблице 9 [290]. В качестве буферного газа был использован аргон при давлении 500 торр .

Материал, полученный в результате лазерного распыления

мишени, исследовался с помощью просвечивающего электронного микроскопа и спектроскопии комбинационного рассеивания. Результаты исследований, выполненных авторами работы [290], показали, что характер распределения углеродных нанотрубок по диаметру, сильно зависит от длительности импульса и пиковой интенсивности лазерного облучения.

Таблица 9. Рабочие характеристики неодимового лазера Q-Switched Nd: YAG, использованные в процессе эксперимента

Длительность импульса, нс	Пиковая мощность, MW/cm^2	Средняя мощность, kW/cm^2	Частота импульсов, кГц
175	3,5	1,8	3
250	1,5	2,3	6
300	0,9	2,8	10
575	0,2	3,0	24

Так, при длительности импульса 575 нс, которому соответствует пиковая интенсивность облучения $0,2 MW/cm^2$, в спектре КР преобладали нанотрубки диаметром 1,22 нм, имеющие индексы хиральности (9, 9) и диаметр 1,08 нм, для трубок, имеющих хиральность (8, 8). Рост пиковой интенсивности облучения до $0,9 MW/cm^2$, приводил к преобладанию нанотрубок с хиральностью (8, 8) и к появлению небольшого количества нанотрубок диаметром 1,35 нм с индексами хиральности (10, 10), содержание которых примерно вдвое меньше, чем содержание нанотрубок с индексами хиральности (8, 8) и (9, 9). При этом, средний диаметр нанотрубок несколько уменьшается. Указанная тенденция уменьшения среднего диаметра нанотрубок в зависимости от роста интенсивности лазерного облучения сохраняется при переходе к интенсивности $1,5 MW/cm^2$. В этом случае преобладают нанотрубки диаметром 1,06 нм, имеющие индексы хиральности (8, 8). Всё изложенное доказывает возможность направленного синтеза

углеродных нанотрубок с заданными структурными параметрами. В этом заключается одно из основных преимуществ лазерного метода синтеза углеродных нанотрубок. К недостаткам метода следует отнести его относительно невысокую производительность и трудность масштабирования.

10.11.3. Резистивное испарение

Как отмечено в работе [212], при нагревании в вакууме (10^{-6} Па) джоулевым теплом графитовой фольги толщиной 0,5 мм и охлаждении образующихся паров до (-30°C), на поверхности монокристаллического графита осаждались нанотрубки [291-294]. Скорость осаждения нанотрубок диаметром 1-4 нм составляла $0,5 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$; нанотрубки имели «шапочки» и были объединены в сборки. Метод позволяет синтезировать самые различные по форме частицы: однослойные и многослойные нанотрубки, сростки нанотрубок и наноконусы, при этом выход однослойных нанотрубок может меняться от нескольких процентов до 80-90 %.

10.11.4. Испарение электронным ионным пучком

Первые эксперименты по получению нанотрубок посредством электронно-лучевого испарения высокочистого (99,99 %) реакторного графита в вакууме (10^{-3} Па) и осаждению их на различные подложки (Si, кварц, графит, керамика, анодированный Al), были выполнены в России ещё в 1992 году [192]. Конденсат представлял собой плёнку толщиной 0,01-10 мкм, состоящую из нанотрубок диаметром ≈ 1 нм. Отдельные нанотрубки были объединены в волокна диаметром ≈ 5 нм, а волокна собраны в кабели диаметром 10-30 нм. Трубчатая структура сохранялась по всей толщине плёнки, причём, при изменении угла между направле-

нием потока углеродных наночастиц и поверхностью подложки, удалось получить наклонные текстуры. Авторы работы [192] измеряли многие характеристики плёнки и отметили анизотропность её свойств. Бомардировка высокочистого графита в высоком вакууме ионами Ar^+ с энергией 60 кэВ при нормальном угле падения также вызывала образование нанотрубок [295]. Наряду с нанотрубками выделялись и полиэдрические наночастицы. При облучении электронами гексагонального BN (нитрид бора) образовывались нанотрубки [296], причём на начальной стадии, предполагалось формирование зародышей кубического нитрида бора. Облучения электронами с плотностью тока $10\text{--}20\text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$, при напряжении 300 кВ было достаточно для отжига большей части дефектов и почти полного упорядочения оболочек нанотрубок из BN [297]. Пучок электронов с плотностью тока $150\text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ при ускоряющем напряжении 400 кВ обеспечивал образование многослойных концентрических кластеров BN [298].

Облучение электронами борсодержащего углерода приводило к получению углеродных нанотрубок легированных бором [299].

10.11.5. Испарение солнечным светом

Краткий обзор работ по использованию концентраторов солнечных лучей для получения нанотрубок приведён в работе [300]. Исследования по получению нанотрубок с использованием концентраторов солнечных лучей проводились во Франции, где была создана установка, позволяющая достигать в фокусе температуры около 3200 К . При испарении чистого графита образовывалось лишь небольшое количество сажи, в то время как испарение смеси графитового порошка с катализаторами, приводило к

получению нанотрубок. Суть данного метода основана на использовании сфокусированного солнечного излучения.

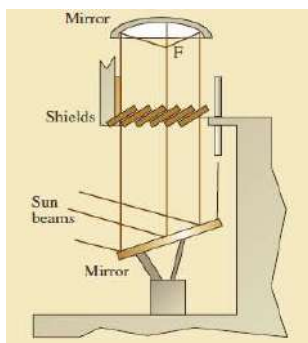


Рис. 84. Схема установки для использования солнечного излучения; сбор солнечных лучей, сосредоточенных в фокусе F (mirror - зеркало; shields - заслонки; sun beams - солнечные лучи)

На рисунках 84 и 85, заимствованных из работы [301] представлены схемы этой установки, разработанные сотрудниками PROMES-CNRS лаборатории (Франция).

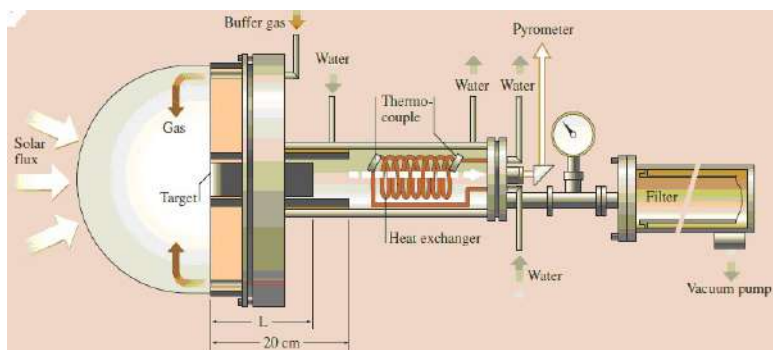


Рис. 85. Вид экспериментальной установки для использования солнечного излучения (solar flux - солнечный поток; target - мишень; thermocouple - термопара; pyrometer - пирометр; heat exchanger - теплообменник; water - вода; vacuum pump - вакуум насос; buffer gas - буферный газ)

Как видно из рис. 84, солнечные лучи собираются с помощью простого зеркала (смотри нижний участок рисунка) и отражаются к параболическому зеркалу (в верхней части рисунка), которое фокусирует лучи непосредственно на графитовую мишень (рис. 85), расположенную в контролируемой атмосфере. Графитовая мишень (рис. 85), включающая в себя металлические частички, выполняющие роль катализатора, помещена в печь, нагреваемую с помощью источника тока мощностью 2 кВт до температуры около 1200°C , облучается сфокусированным солнечным светом (температура около 3200 K).

Исследования, выполненные с помощью сканирующего и просвечивающего электронных микроскопов, а также КР спектрометра показали, что полученные в процессе эксперимента нанотрубки со средним диаметром $1,3\text{ нм}$ объединены в жгуты, диаметром $10\text{--}20\text{ нм}$, длиной в несколько микрометров. Эти особенности делают нанотрубки весьма похожими на углеродные нанотрубки, образующиеся в катодном осадке при электродуговом методе синтеза. Эффективность такого подхода связана с относительно низкими энергетическими затратами, по сравнению с лазерным облучением.

10.11.6. Магнетронный метод выращивания многослойных нанотрубок

На рис. 86 приняты следующие обозначения: 1 - вакуумная камера; 2 - магнетронный узел с мишенью; 3 - держатель нагревателя; 4 - нагреватель ленточный; 5 - подложка; 6 - блок питания нагревателя; 7 - блок питания магнетрона; 8 - натекаТЕЛЬ камеры; 9 - форвакуумный насос (ФН); 10 - натекаТЕЛЬ ФН; 11 - байпасный клапан; 12 - форвакуумный клапан; 13 - паромасляный насос; 14 - высоковакуумный затвор; 15 - вакуумноплотные трубки для подачи воды, с целью охлаждения мишени.

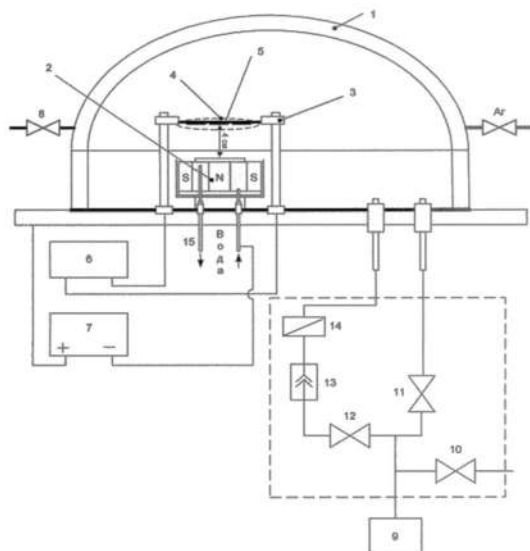


Рис. 86. Схема магнетронной установки для напыления нанотрубок [302]

Для приготовления графитовых пленок с нанотрубками можно использовать высоковакуумную установку, оснащенную магнетроном [302], работающим на постоянном токе (рис. 86).

На магнетрон, охлаждаемый проточной водой, с помощью легкоплавких материалов крепится мишень, изготовленная из реакторного графита высокой чистоты. Металлические катализаторы размещены на мишени таким образом, чтобы при распылении выполнялось соотношение $C : Y : Ni = 94 : 5 : 1$. После предварительной откачки воздуха до 10^{-6} торр , в камеру напускали аргон до давления $(2-5) \cdot 10^{-2} \text{ торр}$, после чего, зажигали плазму. Электрический режим разряда: ток питания мишени, - постоянный, сила тока, - $50-100 \text{ мА}$, напряжение разряда - $300-500 \text{ В}$. В качестве подложек может использоваться сапфир, Ni ; Zr_2O_3 , фторопласт, стекло.

Подложка закреплялась на расстоянии 30-50 мм от мишени.

В результате напыления получалась черная блестящая графитовая пленка, содержащая до 40 процентов многослойных нанотрубок различного диаметра (от 4 до 16 нм), с максимумом распределения 8 нм.

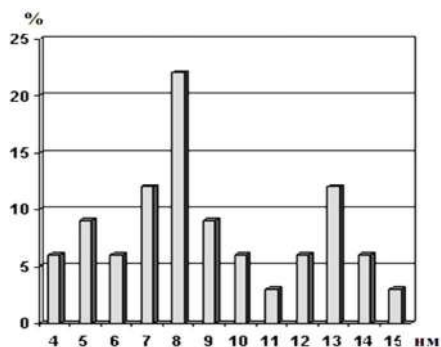


Рис. 87. Процентное содержание нанотрубок разного диаметра на образцах [302]

Гистограмма процентного содержания полученных углеродных нанотрубок в зависимости от их диаметра, изображена на рис. 87. Межплоскостное расстояние в нанотрубках составило 3,5 Å.

Для исследований на ПЭМ, полученную в процессе напыления плёнку соскабливали, измельчали и наносили на предметную ПЭМ-сетку. Иногда, полученные пленки соскабливали с подложки, измельчали и помещали в бензол. Далее взвесь обрабатывалась в ультразвуковой установке, после чего, образцы размещались на предметной ПЭМ-сетке. Наблюдения на ПЭМ показали, что длина нанотрубок составляла более 200 нм.

Помимо обычных нанотрубок, были получены кольцевые нанотрубки диаметром 8-10 нм. Средний диаметр колец составлял порядка 300 нм. Также наблюдались клубки нанотрубок, жгуты нанотрубок, «морские ежи», онионы, нанокристаллиты и т.д.

10.11.7. Пиролиз углеводородов и разложение СО

10.11.7.1. Каталитический пиролиз

Существенные достижения в технологии получения углеродных нанотрубок основаны на проведении реакций термохимического разложения углеродсодержащих соединений на поверхности металлического катализатора. Этот подход, иногда называемый методом химического осаждения в парах (**Chemical Vapor Deposition, CVD**), используется для промышленного производства тонких углеродных волокон. Схема установки для получения углеродных нанотрубок методом химического осаждения приведена на рис. 88.



Рис. 88. Схема установки для получения углеродных нанотрубок методом химического осаждения [198]

В данном процессе катализатор, представляющий собой мелкодисперсный металлический порошок, заполняет керамический тигель, установленный в кварцевую трубку.

Эта трубка помещается в печь, и уже в печи, при температуре 700-1000°С, продувается смесью газообразного углеводорода и буферного газа. Типичный состав смеси: $C_2H_2 : N_2$, принимается в соотношении 1:10. В результате описанной процедуры, которая может продолжаться от нескольких минут до нескольких часов, на поверхности катализатора образуются протяжённые углеродные нити, металлические частицы, заключённые в многослойную графитовую оболочку и многослойные нанотрубки длиной до не-

скольких десятков микрометров с внутренним диаметром от 1 нм; наружный диаметр может достигать 100 нм [198].

Синтез нанотрубок посредством каталитического пиролиза впервые был проведён в 1993 году [303]. Здесь необходимо отметить, что на процесс каталитического пиролиза влияют: температура, общее давление, выбор исходного углеводорода и его парциальное давление, природа катализатора и его характеристики (в первую очередь размер частиц, который может определять диаметр нанотрубок), а также природа носителя катализатора. Продуктами пиролиза могут быть слои аморфного углерода или графита вокруг катализатора, углеродные волокна, многослойные и однослойные нанотрубки [300]. Длина нанотрубок и степень их покрытия частицами аморфного углерода зависят от длительности процесса.

Чаще всего, для пиролиза используется ацетилен. Так, в работе [303], пиролиз ацетилена проводили при атмосферном давлении и температуре 500°C над графитовым катализатором, содержащим 2,5 % Fe . Концентрация ацетилена в газе-разбавителе (N_2), составляла 9 %. Авторы работы отмечали, что сначала вокруг частиц Fe образуются графитовые частицы и лишь затем, вырастают нанотрубки диаметром 5-20 нм, длиной до 50 мкм. В работах [304, 305], были испытаны различные катализаторы (Fe , Co , Ni , и Cu на трёх носителях: чешуйчатом графите, SiO_2 или цеолите HY) и изучено влияние скорости потока, температуры и длительности пиролиза на выход и качество нанотрубок. Как отмечено в работе [212], оказалось, что рост температуры в пределах от 500 до 800°C мало сказывается на длине нанотрубок, но повышает количество примеси аморфного углерода (даже в оптимальных условиях, до половины осадка состоит из аморфного углерода). С увеличением продолжительности пиролиза, относительный выход нанотрубок возрастает, увеличиваются их длина и диаметр. Замена инертного газа-разбавителя на H_2 по-

что не влияет на рост нанотрубок. Необходимо отметить, что во всех случаях, структура нанотрубок была дефектной. Вокруг частиц катализатора образовывалось графитовое покрытие, из которого как бы «экструдировались» многослойные нанотрубки. Как отмечено в работе [306], испытание Fe -катализаторов, приготовленных различными способами показало, что лучшим является Fe -катализатор, нанесённый на SiO_2 . Наибольший выход нанотрубок был достигнут при пиролизе C_2H_2 при $700^\circ C$. Внешний и внутренний диаметры нанотрубок в среднем, составляли соответственно 10 - 20 и 5 - 8 нм.

Продолжением исследований работы [306], можно считать работу [307], в которой исследователями был проведён пиролиз C_2H_2 на частицах Fe в мезопористом SiO_2 . Катализатор получали гидролизом тетраэтоксисилана $[Si(OC_2H_5)_4]$ в растворе $Fe(NO_3)_3$ с последующим восстановлением смесью H_2-N_2 при температуре $550^\circ C$. Диаметр нанотрубок (≈ 30 нм), полученных при $700^\circ C$ из газовой смеси ацетилена с азотом (9% C_2H_2), почти точно совпадал с диаметром пор SiO_2 . Авторы предполагают, что таким способом можно получать нанотрубки и меньшего диаметра. Каждая нанотрубка содержала 40-50 слоёв, находясь на расстоянии ≈ 100 нм от ближайших соседей. Осадок представлял собой как бы «лес», состоящий из параллельных друг другу «стволов» нанотрубок. Скорость роста нанотрубок была близка к $25 \text{ мкм} \cdot \text{ч}^{-1}$. На начальном этапе нанотрубки были свободны от примесей аморфного углерода. Но, по мере увеличения продолжительности пиролиза, а также длины нанотрубок (их длина за 2-5 часов пиролиза достигала 50-100 мкм), «стволы» искривлялись и на их поверхностях появлялся аморфный углерод. Следует отметить, что главным препятствием для увеличения масштабов процесса является трудность изготовления подложек больших размеров, так как они подвержены усадке и растрескиванию [212].

Усовершенствованный метод получения нанесенного Fe -катализатора был предложен в работах [308, 309]. Он включал осаждение пленки геля, содержащего $Fe(NO_3)_3$ на кварцевую пластинку толщиной 30-50 мкм, удаление избытка влаги и других растворителей, и высушивание при $80^\circ C$. Гель при этом растрескивался на кусочки площадью 5-20 $мм^2$. Затем эти кусочки прокачивали в вакууме и восстанавливали Fe , получая мелкие (5-50 нм) равномерно распределённые по поверхности частицы железа.

Пиролиз смеси $C_2H_2 - N_2$, содержащей 9 % ацетилена, при $600^\circ C$ и давлении 24 $кПа$ с использованием этого катализатора, позволял получать нанотрубки с очень большим выходом. Внешний диаметр нанотрубок составлял 30-40 нм, а внутренний, - 10-15 нм. Они состояли из 10-30 концентрических слоёв. Отдельные нанотрубки находились друг от друга на расстоянии ≈ 100 нм. Скорость роста нанотрубок достигала 30-40 $мкм \cdot ч^{-1}$, а длина (за 48 ч), - ≈ 2 мм. Наибольшая площадь, покрытая нанотрубками, составляла 15 $мм^2$. Примеси полиэдрических частиц отсутствовали. Слой нанотрубок легко отделялся от основы [212].

В работе [310] продемонстрирован селективный рост углеродных нанотрубок на островках плёнки $CoSi_2$, напылённой на кремниевую подложку. Краткое содержание указанного эксперимента описано в работе [198] согласно которой, на первой стадии процесса, в результате облучения кобальтовой мишени электронным пучком, на Si -подложку напылялась пленка Co толщиной 50 нм. После этого, для получения плёнки $CoSi_2$, образец отжигался в течение 20 мин при $800^\circ C$. Для нанесения шаблона на поверхность $CoSi_2$, использовалась стандартная фотолитография, с последующим ионным травлением. После удаления фоторезиста, высота ступеньки, измеренная от верхней поверхности слоя $CoSi_2$, до обнаженной подложки Si , составляла 160 нм. Таким образом, интерфейс $Si/CoSi_2$ проявлялся над поверхностью кремниевой подложки. Затем образцы вставлялись в кварцевую

трубку. Кварцевая трубка с образцами помещались в нагретый до 750°C реактор, после чего, через кварцевую трубку продувались азот ($300\text{см}^3\cdot\text{мин}^{-1}$) и ацетилен ($40\text{см}^3\cdot\text{мин}^{-1}$) в течение 60 мин. По окончании процесса, углеродные структуры отделялись от подложки, обрабатывались ультразвуком в толуоле, а затем, после просушивания, исследовались с помощью туннельного электронного микроскопа. Рост углеродных тубулярных структур наблюдался только на интерфейсе Si/CoSi_2 и не проявлялся ни на Si , ни на CoSi_2 поверхностях. Средний продольный размер таких наноструктур оценивался в 500 нм. Увеличение температуры реактора на 50°C способствовало образованию нанотрубок. Результаты описанного эксперимента открывают возможность создания технологии селективного выращивания углеродных нанотрубок на избранных участках поверхности подложки, соответствующих структуре шаблона.

Из описанного видно, что процедура получения хорошо ориентированных нанотрубок на большой поверхности довольно сложна и включает в себя несколько стадий, наиболее трудной из которых в технологическом отношении, является приготовление подложки. Удачная попытка существенного упрощения такой процедуры предпринята авторами работ [311-313]. В результате термokatалитического разложения ацетилена или CO , исследователи получили не только многослойные, но и однослойные нанотрубки. При этом в качестве катализатора использовалось железо, носителем которого служил карбонил $\text{Fe}(\text{Co})_5$.

При синтезе однослойных углеродных нанотрубок, CO с примесью $\text{Fe}(\text{Co})_5$, и (в ряде случаев) H_2 , вводились через водоохлаждаемый инжектор в печь, нагретую до 1100°C . Термическая диссоциация $\text{Fe}(\text{Co})_5$ сопровождалась образованием кластеров железа, служащих катализаторами роста нанотрубок. В результате, на поверхности керамического тигля образовывались однослойные нанотрубки, а также частицы железа, заключенные

в графитовую многослойную оболочку. Выход однослойных нанотрубок увеличивался при добавлении к смеси $Co/Fe(CO)_5$ небольшого количества H_2 . В связи с тем, что коммерческий CO , используемый в эксперименте уже содержал небольшую примесь $Fe(CO)_5$, то необходимости в специальном добавлении $Fe(CO)_5$, не было.

Вертикально ориентированные многослойные нанотрубки получали в присутствии аргона в процессе термokatалитического разложения ацетилена на кремниевой подложке, покрытой частицами железа, при температуре $750^\circ C$. Указанные частицы образовывались в результате разложения $Fe(CO)_5$ при температуре $200^\circ C$.

Как отмечено в работе [212], определённую каталитическую активность в процессе образования нанотрубок из ацетилена проявляют Ni и оксиды Mn , в то время как платиновые металлы оказались плохими катализаторами. Лишь из $Pt_5(CNC_8H_9)_{10}$ был получен катализатор, способствующий образованию очень длинных нанотрубок. В этой же работе отмечено, что частицы катализатора можно вводить в носитель путём пропитки его водным раствором солей, с последующим их разложением методом химического осаждения из газовой фазы, с использованием металл-органических соединений или электроосаждением. Размер частиц металла может составлять от нескольких нанометров до десятков нанометров. Хорошими носителями для катализаторов пиролиза ацетилена являются цеолиты, и особенно цеолит NaY [314].

В работе [314], посвящённой пиролизу ацетилена, отмечалось, что при замене ацетилена на метан, этилен или пропилен, нанотрубки или вообще не образовывались, или образовывались с низким выходом. Однако, как отмечено в работе [212], некоторым исследователям удалось получить нанотрубки из этих веществ. Так, на приготовленном из Ni и MgO катализаторе

$Ni_xMg_{1-x}O$, в котором часть атомов Ni находится в виде агрегатов на поверхности катализатора, при температуре $600^\circ C$ из CH_4 был получен осадок, на 90 % состоящий из нанотрубок.

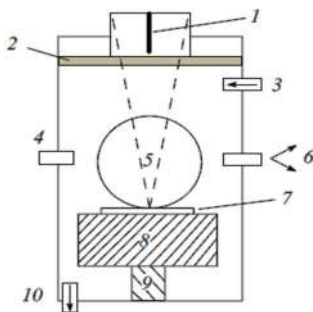


Рис. 89. Схема аппарата для активированного плазмой химического осаждения из газовой фазы [212]: 1 - микроволновая антенна; 2 - кварцевое окно; 3 - патрубок для подачи газов; 4 - смотровое окошко; 5 - плазменный разряд; 6 - к оптическому эмиссионному спектрометру; 7 - подложка; 8 - графитовый пьедестал, воспринимающий энергию; 9 - привод к шаговому двигателю; 10 - к вакуумному насосу.

Известен также синтез нанотрубок длиной > 20 мкм на частицах Fe из смеси $CH_4 - H_2$. При этом, как сообщает Э. Раков, была использована микроволновая установка, схема которой представлена на рис. 89. Давление смеси CH_4 и H_2 на входе было равно $0,13$ Па, температура подложки находилась в диапазоне $370-950^\circ C$. Указанная установка широко применяется для получения алмазных плёнок.

10.11.8. Установка для синтеза ОУНТ методом разложения паров ферроцена

Экспериментальная установка для синтеза ОУНТ, методом разложения паров ферроцена, изготовлена в виде вертикального

реактора, в котором для контролируемого роста каталитических частиц и ОУНТ поддерживается ламинарный режим (рис. 90) [315-317].

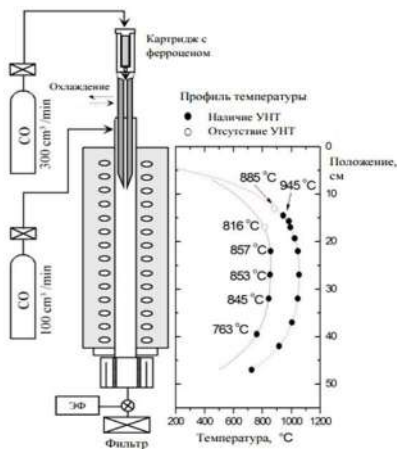


Рис. 90. Схема экспериментальной установки для синтеза ОУНТ методом разложения паров ферроцена в атмосфере СО [315]

Для проведения эксперимента по получению однослойных углеродных нанотрубок, картридж заполняется порошками ферроцена и диоксида кремния (SiO_2). Согласно разъяснению, приведенному в химической энциклопедии (ХиМиК.ru), {**ферроцен** $Fe(C_5H_5)_2$ - [бис (h η -циклопентадиенил) железа]}, оранжевые кристаллы; точка плавления, - $173^{\circ}C$, точка кипения - $249^{\circ}C$; плотность - $1,49 \cdot g/cm^3$ при $25^{\circ}C$; устойчив до $470^{\circ}C$; возгоняется при атмосферном давлении; растворяется в органических растворителях, не растворяется в воде; устойчив к действию воздуха, горячей концентрированной водной HCl и 10 %-ной водной $NaOH$. В кристаллическом состоянии, молекула ферроцена находится в заторможенной антипризматической конформации; в газовой фазе может существовать в заслоненной конформации. Молекула неполярна, диамагнитна, связи $Fe-C$ ковалентны. Ферроцен относится к небензоидным ароматическим системам.

Для него характерны три типа химических превращений: замещение водорода в C_5H_5 - кольцах без разрыва связей $Fe-C$, окисление по атому Fe и разрыв связи $Fe-C$.

При прохождении CO через картридж (с расходом $300\text{ см}^3/\text{мин}$), заполненный порошками ферроцена и диоксида кремния (инертный наполнитель), ферроцен испаряется при комнатной температуре. Поток, содержащий пары ферроцена (давление $0,7\text{ Па}$), поступает через охлаждаемый водой патрубок в керамическую трубу (внутренний диаметр 22 мм) в зону высоких температур и смешивается с дополнительным потоком CO ($100\text{ см}^3/\text{мин}$). Выход патрубка (24°C) находится в области трубы, стенки которой нагреты до температуры около 700°C , что обеспечивает большой температурный градиент, необходимый для быстрого нагрева парогазовой смеси. В целях сохранения условий образования ОУНТ, в поток добавлялись пары H_2O с концентрацией 100 частиц на миллион (ч/млн.). ОУНТ, синтезируемые таким методом, собирались либо пропусканием потока через пористый фильтр для макроскопических исследований, либо с использованием электрического фильтра (ЭФ) для последующих исследований на просвечивающем и сканирующем электронных микроскопах.

Эксперименты проводились с использованием двух различных профилей температуры. Профиль с более низкой установочной температурой ($T_{set}=800^\circ\text{C}$), имел максимальное значение $T=862^\circ\text{C}$, в то время как профиль с более высокой установочной температурой ($T_{set}=1000^\circ\text{C}$), имел максимальное значение $T=1054^\circ\text{C}$. Измерение профиля температуры проводилось с помощью термопары K - типа (SAB Bröckskes GmbH & Co. KG, Germany). Продукты синтеза собирались из газового потока непосредственно на ПЭМ-сетке (Lacey Carbon 400 Mesh Cu, Agar Scientific Ltd., UK) внутри реактора или электростатического фильтра на выходе из реактора. Для сбора продуктов внутри ре-

актора, использовался стержень из нержавеющей стали, к концу которого крепилась ПЭМ-сетка. При этом стержень с ПЭМ-сеткой быстро вставлялся в реактор на необходимую глубину и выдерживался в этом положении в течение 30 секунд. Продукты синтеза осаждались под действием термофоретической силы со стороны горячей области (внутри реактора) на ПЭМ-сетку, закреплённую на холодном стержне.

Для рентгеноструктурного анализа, макроскопические количества ОУНТ собирались путем фильтрации потока на выходе из реактора через нитроцеллюлозные дисковые фильтры (Millipore Corp, США) диаметром 245 мм.

Для регистрации широкоугольного рентгеновского рассеяния, использовался источник $Mo K\alpha$ (0,711 Å). Во избежание рассеяния в воздухе, измерение спектров проводилось в вакууме. Распределение аэрозольных частиц по размерам определялось с помощью дифференциального анализатора подвижности (ДАП) и счетчика частиц (СЧ). Степень разложения паров ферроцена, изученная методом газовой Фурье-спектроскопии, при общем расходе газа через реактор $410 \text{ см}^3/\text{мин}$, составила 87 % при 600°C .

При установочной температуре 800°C , продукты синтеза, собранные в области $T = 816^\circ\text{C}$ (на расстоянии 170 мм от верхней части реактора), не содержали ОУНТ. На ПЭМ-микрофотографиях были обнаружены только неактивные частицы катализатора. Такое положение соответствует предзародышевому состоянию нанотрубок. ОУНТ были обнаружены в продуктах реакции, собранных ниже по потоку, соответственно при температурах: 857°C (на расстоянии 220 мм от верхней части реактора), 853°C (на расстоянии 270 мм от верхней части реактора), 845°C (на расстоянии 320 мм от верхней части реактора) и 763°C (на расстоянии 395 мм от верхней части реактора). Многочисленные измерения образцов, собранных в реакционной зоне, позволили опре-

делить среднюю длину ОУНТ в различных точках реактора. Для каждого положения внутри реактора, из которого производилась выемка образцов, извлекалось около 50 ОУНТ. Длина отдельных ОУНТ, извлечённых из участка реактора, соответствующего температуре 857°C , равнялась 388 нм. Средняя длина отдельных ОУНТ, извлечённых из участков реактора, соответствующих температурам 845°C и 763°C , составляла соответственно 1225 и 1622 нм.

Аналогичные эксперименты были проведены и при установочной температуре $T_{\text{set}} = 1000^{\circ}\text{C}$. Было обнаружено, что продукты реакции, собранные из разных участков реактора состояли из однослойных нанотрубок, за исключением одного образца, собранного на участке, где температура равнялась 885°C (на расстоянии 130 мм от верхней части реактора). Этот образец показал наличие только частиц, что, по всей вероятности, соответствовало условиям предзародышевого образования нанотрубок. Здесь необходимо отметить, что длина нанотрубок, собранных на других участках реактора при высокой установочной температуре была одинакова, и равнялась 290 нм.

На основе длины ОУНТ, температуры и времени пребывания в реакторе, можно рассчитать среднюю скорость роста ОУНТ. Расчеты [317], проведенные в рамках вычислительной гидродинамики показали, что поток газа в реакторе является ламинарным, и тем самым, время пребывания может быть рассчитано с учетом пуазейлевского распределения скорости (скорость потока в центральной зоне в два раза выше, чем среднее значение по сечению). Согласно этим расчётам, при установочных температурах, находящихся в интервалах температур $816\text{--}857$, $857\text{--}845$ и $845\text{--}763^{\circ}\text{C}$, средняя скорость роста нанотрубок была соответственно равна: 1,01, 1,11 и 0,67 мкм/с. При установочных температурах, располагавшихся в диапазоне температур выше 885°C (до 945°C), на участках, с которых собраны нанотрубки длиной

290 нм, средняя скорость их роста составляла 2,7 мкм/с. В таблице 10 приведены экспериментальные условия и расчётные скорости роста нанотрубок на основе измерений в реакционной зоне.

Таблица 10. Экспериментальные условия и результаты расчета скорости роста ОУНТ на основе измерений в реакционной зоне

Интервал температур, $T, ^\circ C$	Средняя температура, $T, ^\circ C$	Средняя длина ОУНТ, $L, \text{нм}$	Время реакции, $t, \text{мс}$	Скорость роста, $dL/dt, \text{мкм/с}$	Стандартное отклонение, нм
885-945	915	290	107	2,71	69
816-857	837	388	383	1,01	153
857-845	851	1225	756	1,11	209
845-763	804	1622	592	0,67	276

10.11.9. Электролиз расплавленных солей

Синтез нанотрубок может быть выполнен и без участия газовой фазы, - он (синтез) может быть выполнен в расплаве ионных солей. Электролиз расплавленного $LiCl$ при температурах выше $600^\circ C$ в электролизере с угольным анодом и катодом вызывает сильную эрозию катода и появление в расплаве шлама, который после охлаждения расплава можно отмыть водой и толуолом [318]. В этом шламе, среди сфероидальных и полиэдрических частиц были обнаружены многослойные (2-10 слоёв) нанотрубки, диаметром 2-10 нм. Следует отметить, что плотность тока, сильно влияет на выход нанотрубок. Заметное влияние на выход и качество нанотрубок оказывают также температура расплава и природа используемых солей ($LiCl$, $NaCl$ или KCl) [319]. Электролиз нельзя проводить длительное время, так как шлам может замыкать электроды. Электролиз расплава $LiCl-SnCl_2$ поз-

волил получить нанотрубки, заполненные β -Sn, т.е. нанопроволоку [320]. Существуют ещё довольно много методов получения нанотрубок, описать которые в данном учебном пособии, не представляется возможным.

10.12. Очистка и раскрытие нанотрубок

Для проведения детальных исследований и для практического применения, необходимо иметь нанотрубки не содержащие примесей, индивидуальные, однородные, с открытыми концами. Однако на практике, их получают со значительным количеством примесей, к числу которых можно отнести в первую очередь, частицы графита или аморфного углерода нанометровых размеров, а также, в случаях, если нанотрубки получали с использованием металлических катализаторов, - частицы металла, которые обычно, бывают заключены в многослойную графитовую оболочку. Наряду с указанным, могут быть получены сростки, состоящие из нанотрубок разной длины, закрытые с одного конца «шляпочками». В связи с этим, приёмы очистки и раскрытия концов нанотрубок так же важны, как и способы производства нанотрубок.

В отличие от фуллеренов, ни индивидуальные нанотрубки, ни тем более их сростки, не растворяются ни в одном растворителе, что осложняет проблему их очистки. Тем не менее, существуют приёмы, позволяющие с большим или меньшим успехом выполнить такую очистку. Их основой могут служить следующие особенности нанотрубок.

Типичные примеси нанотрубок (фуллерены, полиэдрические графитизированные частицы, аморфный углерод) обладают большей, чем сами нанотрубки реакционной способностью, а некоторые из них, например, фуллерены, растворяются в органиче-

ских растворителях [212]. Участки нанотрубок с повышенной плотностью дефектов, также проявляют более высокую реакционную способность, по сравнению с бездефектными нанотрубками. Это относится, прежде всего, к «шапочкам», расположенным на концах нанотрубок, которые наряду с шестичленными, содержат ещё и пятичленные углеродные циклы. Атомы углерода здесь более активны. Аналогичными свойствами обладают также участки перегибов на боковых поверхностях изогнутых нанотрубок, так как перегибы невозможны без внедрения тех же пятичленных (положительная кривизна) или семичленных (отрицательная кривизна) углеродных циклов в сетку, состоящую из обычных шестичленных циклов. И, наконец, повышенной реакционной способностью обладают атомы краевых дислокаций нанотрубок (структура «рулона» или «папье-маше»), где сосредоточены висячие связи, а также дефекты, возникающие при замещении атомов углерода атомами других элементов.

Следует отметить, что многослойные нанотрубки, которые обычно более дефектны, чем однослойные, проявляют более высокую реакционную способность, в то время как отожжённые при высоких температурах (отжиг способствует устранению дефектов), они теряют реакционную способность. Нанотрубки, заполненные металлами или карбидами, а также пустые нанотрубки, различаются по плотности.

Различают три способа очистки нанотрубок [321]: 1 - химические; 2 - физико-химические; 3 - механические.

10.12.1. Химические способы очистки и раскрытия нанотрубок

Одним из самых простых способов раскрытия нанотрубок считают селективное окисление «шапочек», которое может быть

выполнено с помощью газов, расплавов и водных растворов.

В качестве газообразных окислителей применяют O_2 [322], воздух [323], CO_2 [238] и кислородную плазму [324]. Максимальная скорость окисления воздухом достигается у C_{60} при $420^\circ C$, у графита, - при $645^\circ C$, у нанотрубок и наночастиц, - при $695^\circ C$ [323]. Наиболее эффективно O_2 и воздух действуют при $650-750^\circ C$ [212]. Уже при $550^\circ C$ поток газа, содержащего 1 % O_2 , вызывает разупорядочение внешних слоёв нанотрубок и появление на их поверхности ямок, диаметром 2-10 нм, в результате чего, тонкие нанотрубки раздуваются [325]. При $750^\circ C$ легко протекает газификация в местах, где имеются трещины, дефекты и деформации. После раскрытия нанотрубок их окисление замедляется, в то время, как окисление наночастиц продолжается до их полного удаления [326].

Здесь необходимо отметить, что для полного удаления наночастиц, требуется окислить более 99 % исходного материала, в то время как уже при 95 %-ном окислении, в образце остаётся всего 10-20 % исходных нанотрубок. Объясняется это тем, что окислению подвергаются не только «шапочки», но и боковые стенки нанотрубок, при этом многослойные нанотрубки становятся тоньше, а некоторые из них газифицируются полностью.

Для очистки многослойных нанотрубок на воздухе можно использовать нагревание инфракрасным излучением (рис. 91). В частности, таким способом из продуктов дугового синтеза в токе H_2 была получена губчатая масса, состоящая из многослойных нанотрубок толщиной 0,1 мм, площадью $\approx 10 \text{ мм}^2$.

На рис. 92 представлены микроизображения, полученные с помощью ПЭМ: (а) - не очищенные многослойные нанотрубки; (b) - очищенные многослойные нанотрубки на установке с помощью ИК-излучения.

Следует отметить, что иногда простое нагревание на воздухе при температуре $500-600^\circ C$ в течение 30 минут бывает доста-

точным для очистки многослойных углеродных нанотрубок [328].

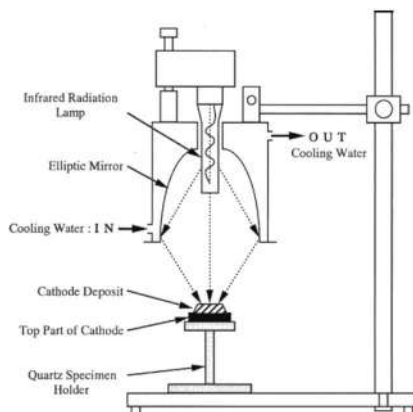


Рис. 91. Схема установки для очистки многослойных нанотрубок в токе H_2 с помощью ИК-излучения [327] (infrared radiation lamp - инфракрасное излучение лампы; elliptic mirror - эллиптические зеркала; cooling water : IN - вход охлаждающей воды; cathode deposit - катодный осадок; top part of cathode - верхняя часть катода; quartz specimen holder - кварцевый держатель образцов; OUT cooling water - выход охлаждающей воды)

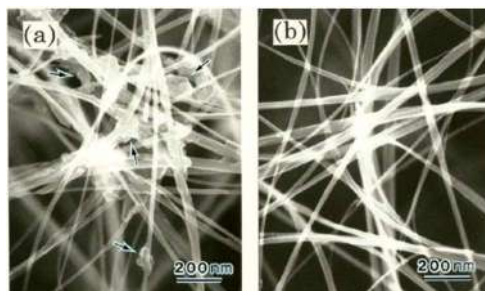


Рис. 92. ПЭМ-микроизображение многослойных нанотрубок [327]: (a) - до очищения; (b) - после очищения; стрелкой указаны наночастицы

Очистка может быть проведена и в водородной плазме [324]. Для очистки многослойных нанотрубок от аморфного углерода,

применяют их обработку в смеси $H_2 - N_2$ при $900^\circ C$ [314].

Метод окисления в расплавах [231, 329] не получил своего развития.

Как отмечено в работе [212], для однослойных нанотрубок наибольшее значение имеет окисление в водных растворах. С этой целью чаще всего, используют кипячение с обратным холодильником в концентрированной (60-70 %) азотной кислоте [238, 326, 330-333]. Продукты каталитического синтеза одновременно очищаются от неизбежных примесей металлов. Убыль массы материала, полученного дуговым методом после 4,5 часового кипячения, составила менее 2 %, при этом открытыми оказались 80 % нанотрубок [238].

Как отмечено в работе [198], однослойные нанотрубки, полученные методом лазерной абляции графита, промывались в азотной кислоте с концентрацией 2-3 М, с последующим центрифугированием. Остатки кислоты удалялись с помощью деионизованной воды, а также раствора $NaOH$ ($pH = 11$). Затем, полученный материал помещался в смесь, состоящую из 98 %-ной серной и 70 %-ной соляной кислот в соотношении 3:1, где подвергался перемешиванию в течение 20-30 мин при температуре $70^\circ C$. По завершении указанной процедуры, последние остатки примесей удалялись с помощью смеси, состоящей из 98 %-ной серной кислоты и 30 %-ного пероксида водорода в соотношении 4:1. Наблюдения, выполненные с помощью ПЭМ показали, что очищенные нанотрубки практически не содержали примесей.

Наряду с обработкой азотной кислотой или после неё, нанотрубки обрабатывают смесями HNO_3 с H_2SO_4 и H_2SO_4 с H_2O_2 [288]. В качестве окислителей были опробованы также H_2O_2 , $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, растворы хлоридов Ru и Os в $NaIO_3$ и т.д. Некоторые из окислителей (кислые растворы H_2O_2 и $K_2Cr_2O_7$) оказались значительно менее селективными и эффективными, чем HNO_3 , другие (растворы $KMnO_4$, содержащие MnO_2 или

CrO_3), проявляли среднюю активность, а третьи (растворы хлоридов Ru и Os в растворе $NaIO_3$) обладали очень высокой активностью и обеспечивали раскрытие до 80-90 % нанотрубок при $100^\circ C$ [334-335].

Окисление в растворах может сочетаться с заполнением нанотрубок. С этой целью в раствор вводят растворимую соль металла [238, 336]. Заполнение нанотрубок возможно осуществить также хемосорбцией металлов на их поверхности [337]. Хемосорбция обусловлена тем, что при кислотной обработке нанотрубок, их поверхность покрывается кислотными группами $COOH$, которые и взаимодействуют с ионами металлов. При этом наблюдалась четкая корреляция между количеством поглощенных ионов Pd^{2+} и концентрацией кислотных групп на закрытых или открытых нанотрубках [337]. Особенно высокая плотность кислотных групп достигается при использовании смеси H_2SO_4 с HNO_3 , причем эти группы способствуют осаждению на поверхности нанотрубки тонкодисперсных кластеров металлов (см., например, [338]).

Краткий обзор по смачиванию, заполнению, очистке и открытию нанотрубок содержится в работе [339].

Что касается удаления примесных частиц, то этот процесс может быть осуществлён с помощью органических растворителей, в том числе: толуола, сероуглерода и других, а удаление частиц металлов, - с помощью кислот.

Как отмечено в работе [212], весьма успешными можно считать предложения исследователей [340] по очистке нанотрубок посредством их химической модификации путём прививки дихлоркарбена по двойной связи к графеновой стенке. Отмечена также и работа [341] по получению растворимых нанотрубок. Авторы указанной работы, на место карбоксильных групп, расположенных на концах разрезанных однослойных нанотрубок, путём обработки их тионилхлоридом при $70^\circ C$ в течение 24 часов, и

затем, октадециламидом при 90–100°C в течение 96 часов, присоединили длинноцепочечный амид. Полученный продукт оказался хорошо растворимым в хлороформе, дихлорметане, ароматических производных и в сероуглероде (CS_2). И эти работы, и работа [342] позволяют выполнять относительно простые способы по очистке и разделению нанотрубок, по их изучению, описанию и применению.

10.12.2. Физико-химические и механические способы очистки

Наряду с перечисленными способами, для очистки нанотрубок используют также физико-химические и механические методы.

К физико-химическим методам относится хроматография.

Указанный метод, получивший название «размерная хроматография» (**Size Exclusion Chromatography**), впервые был реализован авторами работы [343], в которой в качестве стационарной фазы, использовалось пористое стекло. Эксперименты проводились как с материалом, содержащим многослойные нанотрубки (10 мг), которые были получены стандартным электродуговым методом, так и с материалом, содержащим однослойные нанотрубки, полученные методом лазерной абляции в присутствии Ni/Y катализатора. Этот материал вводился в 2 мл 1 % - ного водного раствора додецилсульфата натрия (ДСН, англ. **sodium dodecyl sulfate, SDS**), где в течение 5 минут с помощью ультразвукового наконечника подвергался ультразвуковой обработке. После отстаивания в течение 15 минут, суспензия разделялась на две фракции: черный супернатант и осадок некоторых недиспергированных частиц (согласно [344] **супернатант** - жид-

кость, располагающаяся над твердым слоем). Непосредственно поверхностный слой (взвесь), сохраняющий стабильность в течение нескольких дней, подвергали хроматографии.

Материал, содержащий многослойные нанотрубки очищался с помощью двух последовательно размещённых колонок. Первая колонка предназначалась для удержания большинства мелких частиц и фуллеренов. Эта колонка, имеющая рабочий объём $7\text{ см} \times 2\text{ см}^2$, заполнена пористым стеклом с контролируемым размером пор (англ. **controlled pore glass, CPG**), равным 140 нм. Колонка загружалась 1,5 мл взвеси (супернатант) и промывалась 0,25 % по весу водным раствором ДСН при $pH = 7$. Скорость потока доводили до 9 мл/ч . После того, как получали 16 мл раствора, отбирались две фракции объёмом по 6 мл каждая. Первую фракцию концентрировали до получения 1,5 мл путём добавления 100 мг полиакриламида, адсорбирующего геля, с последующим непрерывным встряхиванием в течение 30 мин. Затем концентрированную первую фракцию помещали во вторую колонку, имеющую рабочий объём $33\text{ см} \times 1\text{ см}^2$, заполненную пористым стеклом со средним размером пор, равным 300 нм и аналогично вышеописанному, промывали со скоростью потока 5 мл/ч . По получении 16 мл раствора, отбирали восемь фракций по 1,5 мл каждая. Для очистки однослойных нанотрубок использовалась только вторая колонка. После очистки, концентрация раствора ДСН доходила до 1 % по весу. Полученные фракции подвергали центрифугированию в течение 30 мин при 8000 об/мин на центрифуге Eppendorf Centrifuge 5417 C.

Как показали исследования, диспергированный материал, содержащий углеродные нанотрубки, практически полностью проходил через колонку. Исключением являлись крупные частицы, на долю которых приходилось 10 % массы материала, которые осаждались в верхней части колонки. Согласно результатам наблюдений, выполненным с помощью просвечивающего и

сканирующего электронных микроскопов, фракции, выделенные после промывания на второй колонке, существенно различались по составу. Так, первая фракция содержала агрегаты углеродных нанотрубок и другие частицы углерода, в то время как во фракциях 7 и 8 наблюдались в основном сферические частицы и несколько коротких трубок, длиной менее 0,1 мкм. Фракции 2-6 состояли из отдельных нанотрубок и некоторого количества сферических частиц, доля которых росла с увеличением номера фракций. Аналогичный состав фракций наблюдался и в случае с однослойными нанотрубками. Однако, в этом случае, центрифугирование хроматографически разделённых фракций приводило к удалению большей части углеродных нанотрубок с прикреплёнными к ним наночастицами катализатора, и к снижению общего выхода однослойных нанотрубок.

Наблюдения показали, что очищенный материал содержал около 50 % и многослойных, и однослойных нанотрубок. Часть однослойных нанотрубок представляла собой жгуты, а часть индивидуальных нанотрубок имела высоту между 1 и 2 нм. В зависимости от номера фракции, однослойные нанотрубки имели значительную разницу по длине: так, во фракции № 3, средняя длина трубок равнялась 1 мкм, а во фракции № 5, - 0,6 мкм. Аналогичный вывод был сделан и по многослойным нанотрубкам. Всё описанное позволяет сделать вывод, что **хроматография позволяет не только очистить нанотрубки, но и разделить их по длине.**

Хроматографический метод очистки нанотрубок получил дальнейшее развитие в работе [345], в которой исходный материал, содержащий однослойные нанотрубки, был получен стандартным электродуговым методом. Процесс очистки нанотрубок включал три стадии. Первоначально, исходный материал в течение 3 ч обрабатывался в 65 % растворе азотной кислоты (на 150 мл кислоты принималось 100 мг материала). В результате этой процедуры, материал терял в своей массе около 20 %. На следу-

ющем этапе, в течение 1 минуты материал подвергался ультразвуковой обработке. Данный процесс приводил к уменьшению размеров наночастиц и, хотя в меньшей мере, к укорачиванию жгутов и нанотрубок. На заключительном, третьем этапе, производилось хроматографическое разделение нанотрубок и наночастиц. В качестве стационарной фазы использовался полиакрилат калия, залитый дистиллированной водой. Для ускорения процесса, на выходе из колонки подключали вакуумную откачку, благодаря которой, частицы подобно губке сжимались до тех пор, пока не прекращалась экстракция. В ходе процесса, однослойные нанотрубки продвигались в пространстве между полимерными частицами и выделялись как первая фракция с выходом около 40 %. Оставшийся материал также содержал однослойные нанотрубки, которые могли быть извлечены на последующих стадиях, однако с более низким выходом. Побочные продукты в основном оставались внутри стационарной фазы. Процесс очистки контролировался методом КР.

Варианты механических методов очистки нанотрубок изложены во многих работах. Следует отметить, что большинство из этих методов являются трудоемкими, включают большое число стадий или применяются только в сочетании с химическими методами. Под действием ультразвука возрастает плотность дефектов, особенно у многослойных нанотрубок. Способность индивидуальных нанотрубок образовывать сростки («канаты») проявляется не только при синтезе, но и при очистке: в ряде случаев очищенный материал содержит сростки большего диаметра, чем исходный. При некоторых режимах ультразвуковой обработки в кислотах, сростки нанотрубок принимают форму колец диаметром 0,25-0,55 мкм [346].

Конкретные примеры комбинированных схем очистки однослойных нанотрубок приведены в работах [288, 332].

10.12.3. Раскрытие и разрезание нанотрубок

Раскрытие и разрезание нанотрубок могут выполняться двумя группами способов, включающих химические, электрохимические или механические воздействия. Чаще используются химические способы, включающие реакции газификации и растворения (деструкции). Раскрытие и разрезание нанотрубок неизбежно сопровождаются их функционализацией.

Выбор способа зависит от структуры и чистоты исходных трубок, а также от характера и свойств примесей. Нанотрубки, полученные пиролизом углеводородов, обычно содержат довольно большое количество связанного водорода и окисляются легче нанотрубок, полученных разложением CO или возгонкой графита [72].

Для раскрытия нанотрубок методом газификации, используют окисление такими реагентами как кислород и его смеси (в т. ч. воздух, смеси с инертными газами, парами воды, H_2S , OsO_4), озон, CO_2 , влажный Cl_2 , радикалы и ионы, образующиеся в кислородной или водяной плазме. Скорость окисления в кислороде и на воздухе сильно зависит от температуры и концентрации O_2 и может быть очень высокой, в связи с чем, температуру процесса и концентрацию реагента ограничивают. Так, температуру редко повышают выше $350-500^\circ C$. Давление воздуха понижают, а концентрацию O_2 в смеси с инертными газами, поддерживают на низком уровне: обычно 1-3 об. %. Это позволяет увеличить длительность процесса, обеспечивая более чёткое его управление.

Реакция окисления многих углеродных материалов имеет порядок по кислороду от 0,5 до 1 и энергию активации $100-300 \text{ кДж/моль}$. Окисление многослойных углеродных нанотрубок при температуре $200-900^\circ C$ на воздухе протекает с энергией активации от 122 до 225 кДж/моль , а окисление углеродных нановолокон при температуре $400-450^\circ C$ в токе воздуха - с энергией

активации равной 150 кДж/моль [72].

Основы электрофоретического способа очистки нанотрубок (суспензия в изопропиловом спирте), а также описание относительно экономичного и универсального способа получения и очистки плёнок, состоящих из нанотрубок на проводящих подложках, изложены в работах [334, 335].

Разрезание нанотрубок на частицы, длиной 100-300 нм изложено в работе [336].

10.13. Применение нанотрубок

В последнее время интерес к нанотрубкам постоянно увеличивается и связано это с тем, что они прочнее стали, способны выдерживать многократные изгибы, в т. ч. продольный изгиб и скручивание, способны проводить электричество и проявлять свойства полупроводников. Они способны передавать тепло лучше, чем любой из известных на сегодняшний день материалов. Из нанотрубок можно изготовить суперпрочные кабели, провода для наноразмерных электронных устройств, устройства для хранения заряда в батареях, крошечные электронные пушки для телевизоров с плоским экраном и т. п. [337-342].

Области применения нанотрубок условно можно разделить на две группы [211]:

1 - применение в виде сравнительно массивных изделий или деталей (здесь участвуют множество нанотрубок);

2 - применение в миниатюрных изделиях и устройствах (здесь используют индивидуальные нанотрубки).

К первой группе следует отнести наполнители для различных композитов (лёгких, прочных, при необходимости, электропроводных и поглощающих энергию удара), а также материалы для химических источников тока и аккумуляторы газов.

Ко второй группе следует отнести электронные приборы и устройства, включая сверхминиатюрные и сверхбыстрые компьютеры, катоды полевых эмиттеров электронов, а также неразрушающиеся нанозонды для сканирующих электронных микроскопов, высокочастотные резонаторы, нанопипетки, предназначенные для введения в клетки живых организмов необходимых компонентов, с целью изучения их химической природы и т.п.

10.13.1. Получение ткани из нанотрубок

Подобно тому, как изготавливают ткань на основе шёлковых, шерстяных, хлопковых, льняных и т. п. нитей, из углеродных нанотрубок, представляющих собой тончащие нити, могут быть изготовлены ткани. Получение ткани из углеродных нанотрубок, - это многоступенчатая процедура, на первом этапе которой, получают пряжу из индивидуальных нанотрубок или из жгутов, состоящих из индивидуальных нанотрубок. Процесс изготовления пряжи из углеродных нанотрубок аналогичен стандартной процедуре, применяемой в прядильном производстве: массивы углеродных нанотрубок подвергаются кручению, что приводит к получению волокна макроскопической длины, имеющего диаметр порядка 1 мкм [343].

Механические свойства волокна такого типа, впервые полученного и описанного в работе [343], были детально изучены, а результаты исследований опубликованы в работе [344] согласно которой, для изготовления волокна на основе однослойных нанотрубок, использовалась процедура спиновой коагуляции [343, 344]. Как отмечено в работе [345], согласно этой процедуре, водная суспензия однослойных углеродных нанотрубок с добавлением поверхностно активных веществ, смешивается в гидродинамическом потоке с водным раствором поливинилового спирта.

Это приводит к ориентации нанотрубок в направлении потока и к образованию лент, которые затем вытягиваются и скручиваются в волокна, характеризующиеся высокой плотностью. Подобные волокна легко тянутся, изгибаются и даже связываются в узел, содержат разветвлённую сеть полимерных цепочек с внедрёнными однослойными нанотрубками.

Как отмечено в работе [346], для исследования механических свойств волокон использовались нити диаметром 10-50 мкм, полученные в результате ультразвуковой обработки водной суспензии, состоящей из нескольких десятых долей 1 мас. % однослойных нанотрубок и около 1 мас. % додецилсульфата натрия. Эта суспензия инжестировалась во вращающуюся кювету, заполненную раствором поливинилового спирта (ПВС), диаметр фильеры был около 0,5 мм. Скорость инжестирования (вспрыска) составляла 50 мл/ч^{-1} , скорость потока раствора ПВС, - $12,5 \text{ мл/мин}^{-1}$. Полученные описанным способом волокна промывались в чистой воде, с целью удаления остатков ДСН и ПВС, после чего, в течение 3 ч подвергались отжигу на воздухе при температуре 320°C . Это позволяло удалить до 95 % органических примесей, оставив волокна неповреждёнными.

Как показали наблюдения, выполненные на ПЭМ, волокна диаметром 10-50 мкм были составлены из собранных в плотные жгуты, которые в свою очередь, собирались из волосоподобных элементарных нитей диаметром 0,2-2 мкм. Эти нити, в свою очередь, состояли из жгутов диаметром 10-30 нм, которые составлены из однослойных нанотрубок диаметром 1-2 нм. При этом, внешняя часть волокна диаметром 1-5 мкм, выглядела значительно более плотной, чем центральная часть, - сердцевина. Сердцевина волокна состояла из мини-волокна неплотно упакованных пучков нанотрубок.

На рис. 93 показано как из массива нанотрубок, в результате кручения получается волокно макроскопической длины, имею-

щей диаметр порядка 1 мкм.

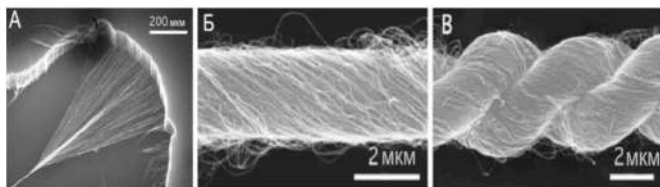


Рис. 93. Получение волокна макроскопической длины из массива углеродных нанотруб [347]

Как отмечено в работе [345], с 1 см^2 подложки, заполненной нанотрубками, удастся получить до 50 м такой нити. На последующих этапах, из этой нити скручивается более толстая пряжа, с диаметром скрутки вначале 20 и затем, 50 мкм. Установлено [345], что нить диаметром 5 мкм содержит до 100 000 индивидуальных нанотрубок, а это на 3-4 порядка превышает количество элементарных нитей в обычной шерстяной или хлопковой пряже. Линейная массовая плотность исходной нити диаметром около 1 мкм, оценивается значением $\approx 10\text{ мкг/м}$, что в тысячи раз меньше соответствующего показателя для типичных шерстяных и хлопковых нитей. Плотность скрученной пряжи составляет около $0,8\text{ г/см}^3$. Прочность на разрыв элементарных нитей находится в пределах между 150 и 300 МПа. Прочность пряжи, содержащей две скрученные элементарные нити, составляет 250–460 МПа. Смачивание поливиниловым спиртом повышает значение прочности на разрыв в 3-4 раза.

Отличительной особенностью нитей, скрученных из нанотрубок, является их способность к сохранению угла скручивания после снятия нагрузки и даже после разрезания нити. Эта особенность обусловлена действием сил трения между нанотрубками в нити, которые препятствуют раскручиванию индивидуальных нанотрубок.

Наряду с указанным установлено, что из нитей на основе нанотрубок могут быть связаны узлы (рис. 94, В), наличие кото-

рых не нарушает прочностных характеристик нитей.

Смачивание нитей на основе нанотрубок поливиниловым спиртом придает им высокие электрические характеристики. Так, нити диаметром от 2 до 10 мкм имеют удельное сопротивление около $0,003 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при комнатной температуре, которое характеризуется в этой области температур отрицательной температурной зависимостью с коэффициентом $\approx -0,1\%/K$ [345].

На рис. 94 А и 94 В, заимствованных из работы [343], изображены оптические микрофотографии нанотрубной ленты и связанные в узлы волокна, полученные из нанотрубок.

Обвязка узлов показывает высокую гибкость и устойчивость к кручению нанотрубок микроволокон. Волокно, показанное на рисунках, имеет радиус около 15 мкм.

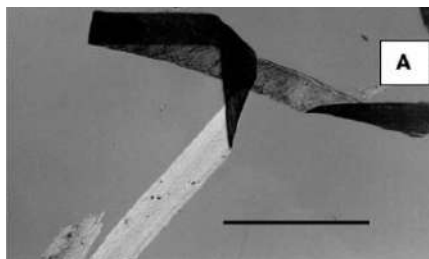


Рис. 94 А. Оптическая микрофотография нанотрубных лент: - на сложенной ленте горизонтальный и вертикальный участки, - тёмные, а самые яркие участки видны, когда лента повернута под углом 45° , по отношению к поляризатору (масштаб шкалы, - 1,5 мм);

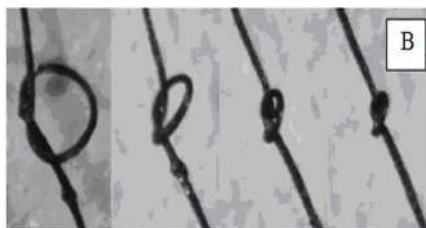


Рис. 94 В. Оптическая микрофотография нановолокон

Очередным этапом для исследователей стала разработка методики по использованию пряжи на основе нанотрубок для изготовления текстильных изделий, обладающих высокой удельной прочностью, в сочетании с пластичностью и электропроводностью.

Обычный способ получения ткани из углеродных нанотрубок основан на использовании старинного опыта по изготовлению высококачественной бумаги, и включает в себя недельную процедуру фильтрации нанотрубок диспергированных в воде, с последующей просушкой слоя, снятого с фильтра. Использование такого подхода привело к разработке высокопроизводительного способа изготовления широкого прочного прозрачного полотна из углеродных нанотрубок [348]. В качестве исходного материала использовались высокоориентированные многослойные нанотрубки диаметром около 10 нм, длиной от 70 до 300 мкм, синтезированные путём каталитического химического осаждения из паровой фазы, с использованием газообразного ацетилена, выбранного в качестве источника углерода. Массив нанотрубок, напоминающий траву высотой 245 мкм, с помощью клейкой ленты, со скоростью 1 м/мин, вытягивался вручную в метровый лист до 5 см в ширину. Несмотря на то, что вытянутый лист имел площадь 500см^2 , его поверхностная плотность составляла $\approx 2,7\text{мкг}/\text{см}^2$. Таким образом, массив («лес») нанотрубок высотой 245 мкм, длиной 1 см, фактически был превращён в лист (полотно) длиной 3 м, состоящий из многослойных нанотрубок. На следующем этапе, исследователи автоматизировали процесс изготовления полотна, применив вращающийся пластиковый цилиндр диаметром 1 см, на который наматывали вытягиваемый из массива нанотрубок лист, при этом скорость производства листа вначале была доведена до 5 м/мин, а затем скорость увеличили до 10 м/мин (рис. 95).

Процесс изготовления довольно прочного листа, при скоро-

сти производства до 5 м/мин , не вызывал никаких принципиальных ограничений по ширине и длине листа: полученная ширина листа, равная 5 см , равнялась ширине массива из нанотрубок. При скоростях вытяжки выше 7 м/мин , листы постепенно сужались, т. к. имел место разрыв волокон по краям полотна.



Рис. 95. Фотография получения (наматывания на цилиндр) листа шириной 5 см , вытягиваемого из массива («лес») углеродных нанотрубок [349]

Наблюдения, выполненные с помощью сканирующего электронного микроскопа показали, что толщина полотна определяется высотой нанотрубок в массиве. Для нанотрубок высотой 245 мкм , толщина листа составляла $\approx 18 \text{ мкм}$. Согласно измеренной толщине листа (18 мкм), при поверхностной плотности $2,7 \text{ мг/см}^2$, объёмная плотность равнялась $0,0015 \text{ г/см}^3$.

Если сложить два таких листа (полотна), то они легко удерживают каплю жидкости миллиметрового размера, масса которой в 50000 раз превышает массу поверхности листа, находящегося в контакте с каплей.

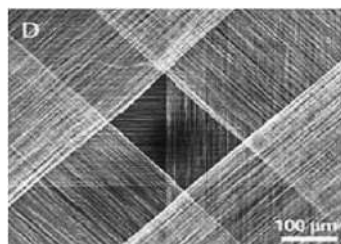


Рис. 96. Микрофотография двумерной упрочнённой структуры, изготовленной посредством наложения друг на друга под углом 45° четырёх слоёв ткани из углеродных нанотрубок [348]

Некоторое представление о свойствах такого полотна даёт микрофотография двумерной упрочнённой структуры, изготовленной посредством наложения друг на друга под углом 45° четырёх слоёв ткани из углеродных нанотрубок, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 96).

10.13.2. Композиты

Необходимо отметить, что **повысить механические характеристики полимеров за счёт добавления в них углеродных нанотрубок становится возможным только в случаях, когда обеспечиваются условия, в результате которых, нагрузки от полимерной матрицы, передаются к внедрённым в неё нанотрубкам.** В случаях, если взаимодействие поверхностей нанотрубок с молекулами полимеров имеют Ван-дер-Ваальсовую природу, то при передаче нагрузки на материал, включающий в себя добавленные нанотрубки, последние (углеродные нанотрубки), практически свободно будут перемещаться по всему объёму полимера. В этом случае, добавление нанотрубок в полимерный материал слабо влияет на его механические характеристики и даже может их ухудшить.

Реальное улучшение механических характеристик полимерного материала с внедрёнными в него нанотрубками может быть достигнуто только в случае, если их поверхность будет связана с молекулами полимера химическим взаимодействием, характеристическая энергия которой, в десятки раз превышает соответствующее значение энергии Ван-дер-Ваальсового взаимодействия. **Таким образом, становится ясно, что проблема повышения прочностных характеристик композиционных материалов (с внедрёнными в полимеры нанотрубками), сводится к проблеме обеспечения максимально эффективного химического**

взаимодействия поверхностей нанотрубок с молекулами полимера.

В работах [350-352] отмечено, что попытки упрочнить полимеры путём введения нанотрубок показали реальность создания композитов с улучшенными характеристиками. Потенциальные возможности и недостатки композитов с такими нанотрубками рассмотрены в работе [353].

Если для получения композиционных материалов использовать многослойные нанотрубки, то возникает ещё одна проблема, обусловленная наличием относительно слабого Ван-дер-Ваальсова взаимодействия между соседними слоями нанотрубок. По этой причине, реальное упрочнение композиционного материала может быть достигнуто только за счёт внешнего слоя многослойной нанотрубки, и только в том случае, если внешняя поверхность этого слоя, хорошо взаимодействует с полимерной матрицей. Таким образом можно сказать, что **эффект внедрения в полимер многослойных нанотрубок оказывается в N раз ниже, чем в случае, когда в полимер внедряются однослойные нанотрубки** (здесь N - число слоёв в многослойной нанотрубке).

В композитах, с матрицей любого химического состава, полимерной и неорганической (металл, керамика), нанотрубки смогут служить идеальными упрочняющими наполнителями, которые позволят получить новый материал, с качественно новыми рекордными характеристиками. Благодаря низкой плотности нанотрубок, использование их в качестве наполнителей, позволит создавать лёгкие композиты. Здесь необходимо ещё раз отметить, что свойства нанотрубок зависят от способа их получения. Так, жёсткость при изгибе у нанотрубок, полученных дуговым способом и хорошо графитизированных, составляет $\approx 1 \text{ ТПа}$, а у полученных химическим осаждением из углеводородов, она на 2 порядка ниже [354].

Эксперименты, выполненные авторами работы [355] под-

твердили возможность создания на основе нанотрубок устройств, способных быть аккумуляторами механической энергии. Сжатие очищенных неориентированных высококристаллических однослойных нанотрубок происходит с необычайно большим обратимым уменьшением объёма. Свойства углеродных нанотрубок напоминают свойства идеальной плоской пружины. Плотность нанотрубок быстро возрастает с увеличением давления, приближаясь к плотности графита, и полностью восстанавливается после снятия нагрузки. Реверсивная работа в процессе сжатия достигает до 29 кбар , что составляет $0,18 \text{ эВ/С}$ атом [355]. Как заявляют авторы исследования, этот эффект связан с изменением (уплощением) сечения трубки от круговой до эллиптической формы.

В работе [356] отмечено, что нанотрубки обладают необычайной прочностью. В этой же работе израильские и американские исследователи отметили, что нанотрубки примерно в 200 раз жёстче, чем любое другое волокно.

Как отметил Дэни Вагнер, научный сотрудник института Вейцмана в Реховоте (Израиль), - «это удивительно, но это правда! Давление, которое могут выдержать нанотрубки, соответствует почти миллиону атмосфер, или почти 100 ГПа , что на два порядка больше, чем любые сопоставимые волокна. Это открытие может привести к созданию композиционных материалов, армированных нанотрубками, из которых могут быть созданы исключительно прочные пуленепробиваемые жилеты» [356].

Не менее привлекательное свойство углеродных наноструктур связано с возможностью их использования для поверхностного упрочнения конструкционных материалов. Эксперименты, выполненные с металлами и сплавами различной природы показывают, что покрытие металлической поверхности наноструктурированным слоем углеродного материала (фуллерены, нано-

трубки и т. п.) с последующей термической обработкой приводит к повышению поверхностной микротвердости и износоустойчивости данного материала. Механизм такой модификации связан с образованием новых кристаллических поверхностных наноструктур, отличающихся повышенными механическими характеристиками. Подтверждением возможностей использования углеродных нанотрубок для упрочнения конструкционных материалов служит работа, выполненная сотрудниками Института физики и технического Университета г. Дрездена, Германия [357]. Согласно результатам наблюдений, выполненным на трансмиссионном электронном микроскопе высокого разрешения, образцы дамасской стали, взятые с музейного экземпляра сабли семнадцатого века, содержат углеродные нанотрубки и цементит. Такое наблюдение стало возможным после того, как небольшой образец металла был растворен в соляной кислоте. Материал, оставшийся нерастворенным, содержал многослойные нанотрубки с характерным расстоянием между слоями, близким к 0,34 нм. Внутренняя полость большинства нанотрубок была заполнена цементитом (карбидом железа Fe_3C), который, как известно, обладает повышенной твердостью и хрупкостью. Как отмечено в работе [345], можно предположить, что природа эффекта упрочнения дамасской стали подобна той, которая лежит в основе явления модификации металлов в результате введения фуллеренов с последующей обработкой давлением.

Что касается проводящих композиционных материалов с присадкой из углеродных нанотрубок, то они весьма привлекательны. Объясняется это тем, что они сочетают в себе лучшие механические качества полимерных материалов с хорошей электропроводностью, которая присуща нанотрубкам. В этой связи представляет интерес работа [358], авторы которой изучили электрические и оптические свойства тонких прозрачных пленок (толщина от 120 до 180 нм) на основе однослойных нанотрубок и про-

водящих полимеров, полипиррола (ПП) или полианилина (ПА). Пленки обладают прозрачностью от 70 до 95 %. Тонкая сетка однослойных нанотрубок, обладающая достаточно высокой электропроводностью, наносилась на прозрачную подложку, после чего, на нее электрохимическим способом осаждался слой проводящего полимера. В некоторые из образцов композита на основе полипиррола добавлялся тетраэтиламмоний *p*-толуолсульфоната (ПТС) или PF_6 . Содержание проводящего полимера в композите зависело от времени осаждения, которое изменялось от 7 до 60 минут. Авторы работы показали, что проводящие пленки могут быть подготовлены на гибкой подложке, с непрерывным способом осаждения.

10.13.3. Нанoeлектромеxанические системы на основе нанотрубок

Установлено, что между электрическими свойствами нанотрубок и приложенной механической нагрузкой существует связь, благодаря которой возникает возможность эффективного преобразования электрического сигнала в механическое движение и обратно. Указанная связь обусловлена зависимостью таких электрических характеристик нанотрубок, как ширина запрещенной зоны, концентрация и подвижность носителей и т. п., от величины и характера продольной и поперечной механических нагрузок. Обнаружение подобных эффектов позволило проводить исследования акустооптических явлений в нанометровом масштабе, что в свою очередь обеспечило проведение разработок сверхминиатюрных преобразователей механического сигнала в электрический, и электрического сигнала в механический. Подобные работы, в конечном счете, должны привести к созданию нового класса нанoeлектромеxанических систем (НЭМС), а

также точнейших современных приборов для исследования структуры поверхностей, подобных атомному силовому микроскопу.

Следует отметить, что углеродные нанотрубки, обладая нанометровыми размерами, высокой химической стабильностью, хорошими механическими и электрическими характеристиками, могут стать идеальными объектами для создания на их основе НЭМС. Не менее важным являются и структурные особенности многослойных нанотрубок согласно которым, взаимодействие между соседними слоями нанотрубок значительно меньше, чем взаимодействие атомов углерода, принадлежащих одному слою.

Простейшей наноэлектромеханической системой, содержащей углеродные нанотрубки, является генератор механических колебаний, действие которого основано на возможности обратимого продольного перемещения друг относительно друга нанотрубок входящих в состав жгута, либо определенных слоев многослойной нанотрубки [359, 360].

Динамическое поведение слоев многослойной нанотрубки, движущихся друг относительно друга под действием Ван-дер-Ваальсовых сил, исследовано методами классической механики в работе [361]. Согласно расчётам, энергия Ван-дер-Ваальсового взаимодействия между слоями многослойной нанотрубки диаметром 4 нм при начальном продольном смещении 330 нм, составляет $\approx 10^{-20}$ Дж. В этом случае, сила взаимодействия равна $4,4 \text{ нН}$, а частота механических осцилляций оценивается значением $0,15 \text{ ГГц}$. При этом, в связи с тем, что масса внутренней части пропорциональна ее длине, а величина возвращающей силы не зависит от длины, частота осциллятора растет с уменьшением длины нанотрубки. Так, в случае, если длина внутренней части составляет 100 нм, а начальное смещение равно четверти этой длины, то частота осцилляций возрастает до значения $1,4 \text{ ГГц}$ [243]. Еще выше частота осцилляции системы описана в работе

[360], которая отличается от рассмотренной выше тем, что один из концов нанотрубки зафиксирован.

Наряду с многослойной нанотрубкой, в качестве рабочего элемента генератора механических колебаний может использоваться жгут, состоящий из однослойных нанотрубок [362]. В этом случае некоторые нанотрубки, входящие в состав жгута, испытывают продольные колебания друг относительно друга, а роль упругой силы, играет Ван-дер-Ваальсовое взаимодействие между ними. Концепция подобного устройства изображена на рис. 97.

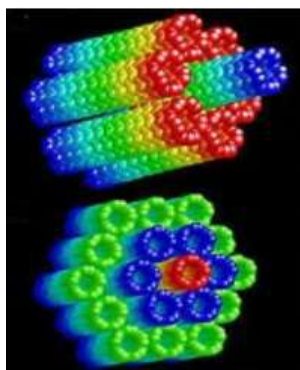


Рис. 97. Иллюстрация работы генератора механических колебаний на основе жгута, состоящего из однослойных нанотрубок [362]

На этом рисунке, верхняя её часть соответствует ситуации, когда осциллирующим элементом является центральная внутренняя нанотрубка, а в нижней части рисунка изображена ситуация, в которой осциллирующим элементом является вторая внутренняя оболочка, состоящая из шести нанотрубок. В обоих случаях, как показывают расчеты, зависимость энергии Ван-дер-Ваальсова взаимодействия подвижного элемента со своим окружением от положения, имеет форму, близкую к параболической и присущую гармоническому осциллятору. Характерное значение возвращающей силы составляет $5-10 \text{ эВ/нм}$.

Это приводит к осцилляциям с частотами в области десятков гигагерц, в зависимости от длины и структуры осциллирующего элемента. Расчеты показывают, что основные механизмы затухания колебаний связаны с трением осциллирующего элемента, а также с поперечной вибрацией этого элемента в области головок, фиксированных нанотрубок. С ростом температуры, затухание, обусловленное обоими механизмами, возрастает. По причине значительного уровня затухания, для постоянной работы рассматриваемых осцилляторов необходимо наличие вынуждающей силы, компенсирующей диссипацию энергии при колебаниях.

Практическая реализация описанной выше концепции осциллятора [362] включает в себя металлические электроды, напыленные на оксидный слой. Внутрь одного из электродов вводится жгут, содержащий некоторое количество однослойных нанотрубок. При этом внешние нанотрубки, принадлежащие жгуту, становятся прочно связанными с металлическим электродом, в то время, как одна или несколько внутренних нанотрубок, остаются подвижными, и способны выдвигаться из жгута под действием напряжения, приложенного к электроду. Методом травления, поверхность этого электрода зачищается до уровня нанотрубок. При отключении напряжения, эти нанотрубки под действием Ван-дер-Ваальсовых сил притяжения, действующих со стороны закрепленных трубок, возвращаются в исходное положение, и в случае использования переменного напряжения, могут испытывать осцилляции.

10.13.4. Сверхточный детектор массы и силы на основе нанотрубки

Исследователи из Университета Корнелла, США, изготовили электромеханический резонатор нанометровых размеров

(рис. 98), способный детектировать малые значения прикладываемой на него силы. В качестве «рабочего органа», - резонатора, исследователи применили нанотрубку, расположенную между двумя золотыми электродами [363]

На рис. 98 представлена геометрия устройства и диаграмма расположения нанотрубки на электродах. Масштабная метка - 300 нм. Металлические электроды (золото/хром) показаны желтым цветом, поверхность из оксида кремния - серым. Размеры канавки, через которую протянута нанотрубка: 1,2-1,5 мкм в длину и 500 нм глубиной (геометрия канавок вынесена пунктирными линиями). Обозначения: source - исток; drain - сток; gate - затвор.

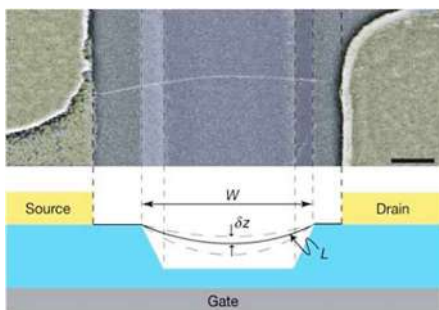


Рис. 98. Перестраиваемый наноразмерный резонатор [363]

Наноэлектромеханические системы такого типа могут быть полезны при конструировании различных ультрачувствительных масс-детекторов, детекторов силы. В таких устройствах «рабочий орган» сенсора изменяет свое положение в зависимости от воздействия на него внешней силы.

10.13.5. Полевой транзистор на основе нанотрубки

Известно, что стандартное производство кремниевых полупроводников ограничено техпроцессом в 10 нм. Ниже этого раз-

мера не позволяют пройти законы физики и технологические процессы изготовления, о чём заявлял самый крупный производитель микрочипов, компания Intel, которая штампует процессоры по техпроцессу в 22 нм [364]. С учётом требований технологического прогресса, уже в настоящее время востребованы технологические процессы и методики изготовления чипов, где единичные транзисторы будут ещё меньше. Объясняется это тем, что меньшая архитектура означает не только меньшие по размеру чипы, но и низкое энергопотребление. При этом, по утверждению исследователей IBM, уже имеющиеся полупроводники показали значительно лучшие результаты, чем предполагалось.

По всеобщим предположениям исследователей ведущих стран мира, работающих в области нанотехнологий, за нанотрубками должно закрепиться весьма успешное будущее, так как они, будучи меньше в размерах, показывают наилучшие результаты, по сравнению с классическими кремниевыми транзисторами. Но, учитывая то, что нанотрубки находятся на самых ранних стадиях исследования и производства, экспериментаторам приходится преодолевать ряд важных барьеров в т. ч. получение углеродных соединений без присутствия металла, надёжное размещение нанотрубки в общей схеме микрочипа и т. п.

Здесь необходимо отметить, что термин «**транзистор**» (англ. **transfer** - переносить и **resistor** - сопротивление) означает, что это трёхэлектродный полупроводниковый электронный прибор, обычно с тремя выводами, в котором ток в цепи двух электродов управляется третьим, т. е. это электронный прибор из полупроводникового материала, позволяющий входным сигналом управлять током в электрической цепи. Обычно этот прибор применяется для усиления, генерирования и преобразования электрических колебаний.

Известно, что 16 декабря 1947 года, в лабораториях Bell Labs, первый действующий транзистор создали американские

физики Уильям Шокли (англ. **William Bradford Shockley**, 13.02.1910, Лондон - 12.08.1989, Станфорд, - американский физик, исследователь полупроводников), Джон Бардин (англ. **John Bardeen**, 23.05.1908, Мадисон, Висконсин, США - 30.01.1991, Бостон, Массачусетс, США, - американский физик и инженер-электрик) и Уолтер Браттейн (англ. **Walter Houser Brattain**, 10.02.1902, Амой, Китай - 13.10.1987, Сиэтл, - американский физик). А спустя неделю, - 23 декабря 1947 года, состоялось официальное представление изобретения, и именно эта дата считается днём изобретения транзистора. В 1956 году ученые были награждены Нобелевской премией по физике «за исследования полупроводников и открытие транзисторного эффекта». Джон Бардин вскоре был удостоен Нобелевской премии во второй раз, - за создание теории сверхпроводимости.

Следует отметить, что параллельно с исследователями США, к созданию транзисторов в то время вплотную приблизились исследователи очень многих стран, и поэтому, можно считать, что «транзистор - дитя многих родителей».

В структуре любого транзистора, как отмечалось, есть три вывода (рис. 99): это база (затвор), эмиттер (исток) и коллектор (сток).

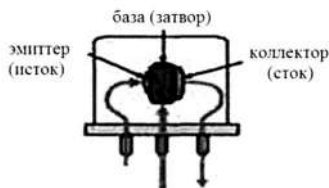


Рис. 99. Дискретный полупроводниковый транзистор [364]

Управление током в выходной цепи осуществляется или за счёт изменения входного тока, или за счёт входного напряжения. При этом даже небольшое варьирование входных величин, приводит к существенному изменению выходного напряжения или

тока. Принцип работы транзистора можно сравнить с принципом действия такого известного всем устройства, как рупор: достаточно какой-либо текст проговорить перед отверстием меньшего размера рупора, направив расширенную его часть в сторону другого человека, стоящего на расстоянии нескольких десятков метров, как голос говорящего, усиленный рупором, будет хорошо услышан вдалеке.

Вот так и в случае с транзистором: если пропустить через участок «база-эмиттер» слабый ток, то он будет усилен транзистором в десятки и даже в сотни раз, при этом усиленный ток, потечёт через участок «коллектор-эмиттер». Это явление связано с тем, что внешние электрические поля и токи могут изменять плотность носителей заряда в полупроводнике и оказывать существенное влияние на его электропроводность.

Это явление (усиливающая способность транзисторов) широко используется в аналоговой технике, например, в аналоговом телевидении и радио. Другое, не менее важное применение этого явления относится к цифровой технике (память, процессоры, компьютеры, цифровая связь и т. п.), где транзисторы исполняют роль переключателей, заменив вакуумные лампы в большинстве электронных устройств, тем самым совершив «революцию» в создании интегральных схем и компьютеров. **В настоящее время вся современная цифровая техника основана на так называемых МОП-транзисторах, изготовленных на основе слоёв металл-оксид-полупроводник.** При этом транзистор может работать как единичный (дискретный) прибор, и являться элементом интегральной схемы (рис. 100).

Изготавливаются подобные транзисторы в рамках планарной интегральной технологии на одном кремниевом кристалле, который называется чипом и составляет элементарный «кирпичик» для построения памяти, процессора и т. п. На одном чипе размером 1-2 см² размещаются десятки миллионов МОП-тран-

зисторов, размеры каждого из которых не превышают 45-60 нм (это размер базовой части транзистора).

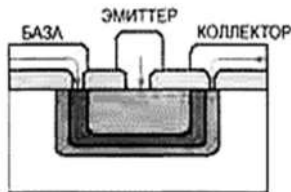


Рис. 100. Интегральный полупроводниковый транзистор [364]

На протяжении последних лет происходит стремительная миниатюризация МОП-транзисторов (уменьшение их размеров) и увеличение степени их интеграции (увеличение их количества на одном чипе). Однако, полупроводниковая кремниевая электроника фактически подошла к пределу своих возможностей, связанному с фундаментальными физическими ограничениями, не позволяющими в дальнейшем на её основе создавать всё более производительные и миниатюрные устройства. Традиционный затвор с диэлектриком из двуокиси кремния (SiO_2) имеет толщину всего в несколько атомных слоёв ($\approx 1,2$ нм). Дальнейшее уменьшение его толщины приводит к значительным утечкам за счёт туннельного тока (проявление квантовых эффектов) и, как следствие, к увеличению потребления энергии и тепловыделению транзистора. Поэтому качественным выходом из сложившегося положения может быть только переход к электронным приборам и схемам, построенным на совершенно иных принципах.

И здесь, в качестве новых «претендентов», выходят углеродные нанотрубки. Прототипы транзисторов на основе углеродных нанотрубок уже созданы [365]: при том, что они меньше своих кремниевых «предков», они значительно превосходят их по быстродействию.

С помощью углеродных нанотрубок можно создать полевой транзистор, принцип действия которого полностью эквивалентен

работе традиционного кремниевого полевого транзистора, за исключением того, что каналом переноса носителей заряда, становится нанотрубка. Простейшая схема такого транзистора изображена на рис. 101.

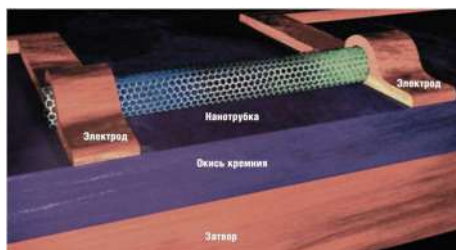


Рис. 101. Схема полевого транзистора на основе углеродной нанотрубки [366]

Изготавливают транзистор следующим образом. На кремниевую пластину наносят пару электродов: сток и исток, между которыми располагают нанотрубку. Сама пластина является затвором. В обычном состоянии канал закрыт, т.к. имеется потенциальный барьер для дырок. Зона проводимости и валентная зона разделены запрещенной зоной с шириной в несколько эВ [рис. 102 (а)].

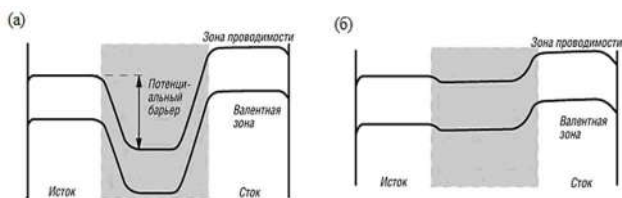


Рис. 102. Зонные диаграммы транзистора без внешнего поля (а) и в его присутствии (б) [366]

Но если на затвор подать напряжение, которое приведёт к возникновению электрического поля там, где находится углеродная нанотрубка, то её зонная диаграмма перестраивается, и она становится хорошим проводником [рис. 102 (б)]. Таким образом,

меня напряжение на затворе, можно управлять проводимостью нанотрубки и соответственно открывать или запирают транзистор.

Чем же транзистор на основе углеродной нанотрубки может быть лучше кремниевый?

Во-первых, скорость работы такого транзистора намного превосходит быстродействие кремниевых транзисторов. По некоторым оценкам, нанотрубка может работать на частоте 1 ТГц , что в сотни раз быстрее, чем скорости современных компьютеров. В настоящее время уже созданы устройства на основе нанотрубок, работающие на частотах до 30 ГГц , что на порядок больше тактовой частоты хорошего современного процессора [366]. Это достигается за счёт высокой подвижности электронов в нанотрубках (в кремнии этот параметр составляет $1400\text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, а в нанотрубках - около $100\,000\text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$).

Во-вторых, теоретический предел для миниатюризации кремниевых элементов составляет 12 нм. Для углеродных нанотрубок такого предела нет, так как размеры элементов на их основе могут достигать размеров молекулы. Уже созданы транзисторы размером $18\times 1\text{ нм}$, которые даже без существенной оптимизации технологии их изготовления, по многим параметрам работают не хуже кремниевых, больших по размерам. И это не предел миниатюризации.

В-третьих, процесс производства транзисторов на основе углеродных нанотрубок может быть значительно более простым, чем производство кремниевых элементов. Это возможно благодаря технологии печати транзисторов краской, состоящей из углеродных нанотрубок, разработанной компанией NEC. Кроме того, возможен синтез Y-образных нанотрубок, которые сами по себе уже могут выполнять функции транзистора, без каких-либо дополнительных элементов. ПЭМ-фотография и схема подобного транзистора изображены на рис. 103.



Рис. 103. Y-образный транзистор [366]

Для создания таких структур, на подготовленную углеродную нанотрубку наносят наночастицы каталитически активного титана, которые выступают в роли точки роста второй «ветви» на поверхности уже сформированной трубки. При приложении напряжения к «стволу» нанотрубки, перетекание электронов от одной ветви к другой прекращается. Как только восстанавливается нулевой потенциал «стволо» нанотранзистора, перетекание тока через «ветви» возобновляется.

Таким образом, подобная структура работает аналогично полевому транзистору. Поэтому из разветвлённых сетей нанотрубок возможно создание чипов для компьютеров, которые будут отличаться сверхкомпактностью и сверхбольшой скоростью работы [366].

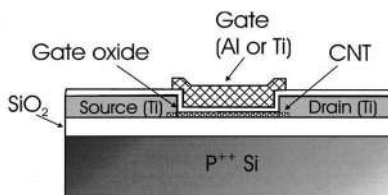


Рис. 104. Схематическое изображение МОП полевого транзистора на основе однослойной нанотрубки [365]

На рис. 104 представлено схематическое изображение МОП полевого транзистора на основе однослойной углеродной нанотрубки с управляемыми электродами, разработанного и изготовленного группой специалистов из исследовательского центра

IBM в 2002 году. На рисунке приведены следующие обозначения: source (*Ti*) - исток (*Ti*); drain (*Ti*)- сток (*Ti*); gate oxide - затвор из оксида; CNT - углеродная нанотрубка; gate (*Al* or *Ti*) - затвор (*Al* или *Ti*); SiO_2 - оксид кремния.

11. ГРАФЕН

11.1. Что такое графен?

Первые шаги по реализации синтеза графена

Известно, что графит очень хрупкое и сильно анизотропное вещество, состоящее из слабо взаимодействующих плоских слоев атомов углерода. О том, что в графите связь между атомными плоскостями слабая, можно судить, например, по такому факту: в процессе рисования карандашом на бумаге, слои легко смещаются друг относительно друга и, отделяясь от стержня, создавая иллюзию хрупкости графита, оставляют след на бумаге.

Если каким-то образом отделить от кристалла графита одну атомарную плоскость, то полученный единичный слой атомов и есть не что иное, как **графен**.

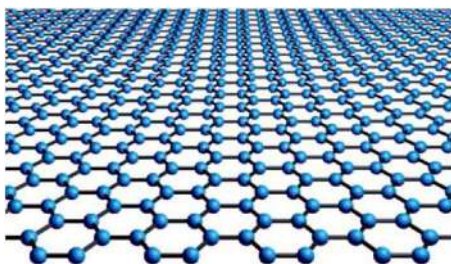


Рис. 105. Кристаллическая структура графена: атомы углерода, выстроенные в решётку «пчелиные соты» [367]

Атомы графена собраны в гексагональную решётку аналогично пчелиным сотам (рис. 105) в которых, расстояние между

соседними атомами равно $0,142\text{ нм}$. Из-за плоской формы, графен называют двумерной аллотропной формой углерода.

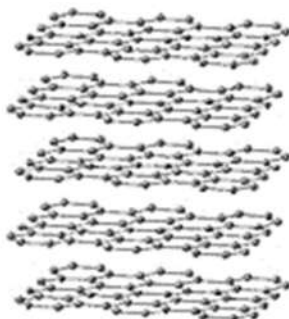


Рис. 106. Упаковка графена, образующая графит [368]

Таким образом, можно считать, что графит представляет собой пакет, состоящий из нескольких слоёв графена относительно слабо связанных между собой силами Ван-дер-Ваальса (рис. 106). Эта «упаковка» настолько плотная, что она не пропускает даже маленькие атомы гелия.

И графит, и фуллерен, и нанотрубки построены на основе графена. Так, бакиболы (полые сферические молекулы) и другие нетрубчатые структуры, состоящие из атомов углерода, можно представить себе в виде листов графена, обёрнутых вокруг шаров, вытянутых сфероидов и тому подобных фигур атомного масштаба. Углеродные нанотрубки представляют собой листы графена, свёрнутые в микроскопические цилиндры. Графит же, как отмечено выше, представляет собой трехмерную «стопку» листов графена, удерживаемых в стопке сравнительно слабыми силами притяжения (Ван-дер-Ваальсовыми силами). Именно благодаря слабой связи между слоями, и обусловлена способность графита легко расщепляться на миниатюрные чешуйки, - следы, оставляемые карандашом на бумаге.

Графен представляет собой двумерную структуру, составленную из атомов углерода, выстроенных в кристаллическую ре-

шетку типа «пчелиные соты», соединённых друг с другом ковалентными связями [рис. 107 (а)].

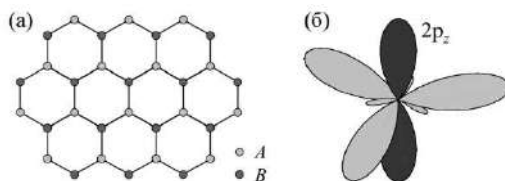


Рис. 107 [369]. Кристаллическая решетка графена типа «пчелиные соты», как совокупность треугольных под-решеток A и B (а); три sp^2 – гибридные орбитали атома углерода, формирующие направленные под углами 120° ковалентные связи с соседними атомами, и перпендикулярная им $2p_z$ – орбиталь (б)

Каждый атом углерода в графене окружен тремя ближайшими соседями и обладает четырьмя валентными электронами, три из которых образуют sp^2 -гибридизованные орбитали, расположенные в одной плоскости под углом 120° и формирующие ковалентные связи с соседними атомами. Четвертый электрон, представленный ориентированной перпендикулярно этой плоскости $2p_z$ -орбиталью, может перескакивать с одного атома на другой и формирует наполовину заполненную π -зону, ответственную за электронные свойства графена [рис. 107 (б)]. Квазиимпульс электрона, находящегося в поле кристаллической решетки графена, заключен в пределах первой зоны Бриллюэна, которая имеет форму шестиугольника.

Термин «графен» в качестве названия единичного слоя графита появился в 1987 году [370]. Теоретическое же изучение свойств графена началось примерно в 1947 году: канадский физик Филипп Уоллас, в своей работе «Зонная теория графита», опубликованной 01.05.1947 г. [371], рассчитал закон движения электронов в единичном слое графита и обнаружил, что в определенных его участках зависимость энергии электронов от их импульса является линейной (**Закон дисперсии**). В простом при-

ближении сильной связи, с учетом взаимодействия ближайших соседей, он показал, что углы первой зоны Бриллюэна графена являются точками, в которых происходит касание валентной зоны и зоны проводимости $2p_z$ -электрона, и вблизи которых, дисперсия электронов является линейной [рис. 108, (а) и (б)].

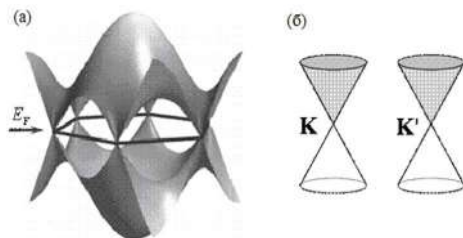


Рис. 108 [369]. Энергетические зоны $2p_z$ -электрона в графене, касающиеся в углах шестиугольной первой зоны Бриллюэна при энергии Ферми E_F (а); разложение дисперсионных зависимостей электрона в окрестности двух неэквивалентных дираковских точек K и K' (б)

Уровень Ферми химически чистого графена находится в точке касания зон, в связи с чем, графен может быть назван квазидвумерным полупроводником с нулевой щелью.

В связи с тем, что кристаллическая решётка графена не является решёткой Бравэ, но может рассматриваться как совокупность двух взаимопроникающих треугольных подрешёток [см. рис. 107, (а)], эффективная волновая функция электрона в графене может быть представлена двумя огибающими блоховских волн, построенных на этих подрешётках. Низкоэнергетическая динамика $2p_z$ -электронов определяется их поведением вблизи двух неэквивалентных точек касания зон в импульсном пространстве K и K' (в окрестности дираковских точек, или в двух долинах зоны проводимости), входящих в первую зону Бриллюэна [372]. Особенность зонной структуры графена, кардинально отличающая его от обычных металлов и полупроводников, заключается в том, что эффективное уравнение для огибающих

вблизи K и K' имеет вид двумерного аналога релятивистского уравнения Дирака-Вейля для частиц с нулевой массой [373], в котором роль скорости света играет фермиевская скорость $v_F \approx 10^6$ м/с [374]:

$$v_F = (\sigma \cdot p)\psi = E\psi ;$$

здесь $\sigma = \{\sigma_x, \sigma_y\}$ - двумерный вектор, составленный из матриц Паули, ψ - двухкомпонентная эффективная волновая функция электрона.

Было показано, что вышеописанное поведение электронов вытекает из характера группы симметрии кристаллической решётки графена вне зависимости от используемого приближения [372]. Впоследствии не только развивалась и уточнялась зонная теория графена и графита [375, 376], но и в связи с экспериментальным изучением интеркалированного графита [377], появился интерес к некоторым многочастичным аспектам электронных свойств графена (например, были рассмотрены экранирование примесей [378], свойства плазмонов [379], времена жизни квази-частиц [380]).

Как известно [381], графен начали изучать ещё до 1859 года. Наиболее широкое же исследование этого материала началось в начале XXI века, после того как был найден способ изготовления относительно больших изолированных образцов графена [382, 383].

До 2004 года получить графен не удавалось по причине того, что стабилизировать форму графена не представлялось возможным. Объясняется это тем, что по причине стремления свести к минимуму свою поверхностную энергию он сворачивался, превращаясь в разнообразные аллотропные модификации углерода, в том числе в фуллерены, нанотрубки и аморфный углерод. Нечто подобное можно наблюдать, если лист ватмана свёрнутый в рулон, попытаться распрямить [367]. Нельзя было пренебрегать и

существовавшим заявлением физиков-теоретиков Рудольфа Пайерлса и Льва Ландау о том, что двумерная форма кристаллов не может свободно существовать, так как смещения атомов под действием тепловых флуктуаций будут настолько велики, что это приведет к дестабилизации кристаллической решетки и ее распаду на отдельные участки [384-387]; [Рудольф Эрнст Пайерлс (англ. **sir Rudolf Ernst Peierls**; 05.06.1907, Берлин - 19.09.1995, Оксфорд) - английский физик - теоретик немецкого происхождения, член Лондонского королевского общества (1945), иностранный член Академии наук СССР (1988). **Лев Давидович Ландау**; 09 (22) января 1908, Баку - 01 апреля 1968, Москва - выдающийся советский физик-теоретик, основатель научной школы, академик АН СССР (1946). Лауреат Нобелевской премии по физике 1962 года].

Считаем необходимым отметить, что учёными многих стран предпринимались различные способы, чтобы расслоить графит на графен. Однако их усилия не увенчались успехом. Наиболее популярными были попытки исследователей раздвинуть атомные плоскости путём внедрения различных молекул между ними (метод химического отслоения). Несмотря на то, что на некоторых этапах процесса атомные слои углерода почти наверняка отделялись от графита, идентифицировать их, не представлялось возможным. Получалась каша из частичек графита похожая на сажу [388]. В связи с этим, интерес исследователей к химическому отслоению постепенно был забыт.

Затем появился другой подход: исследователи расщепляли кристаллы графита на тонкие чешуйки, скребя друг о друга их поверхностями. Подобные операции позволяли отщеплять графитовые плёнки толщиной менее 100 атомных плоскостей. Этот метод назвали методом микромеханического расщепления. Так, к 1990 году, немецкие физики из Высшей технической школы земли Северный Рейн-Вестфалия в Ахене (Германия) сумели по-

лучить почти прозрачные тонкие плёнки [388]. Через десять лет, Ф. Ким, бывший тогда аспирантом Колумбийского университета, совместно с Чжан Юаньбо (**Yuanbo Zhang**), усовершенствовав метод микромеханического расщепления, сумели получить «нанокарандаш». Чешуйки графита, получаемые при работе с таким карандашом, имели толщину в несколько десятков атомных слоёв. Это были тонкие слои графита, но не графен.

В 1999 году, группа американских учёных во главе с материаловедом Родни Руоффом из техасского университета пыталась отделить слои графена от графита посредством тончайшей иглы. Получить плёнку толщиной в один атом им не удалось. Другая группа учёных пыталась с помощью нанокарандаша воспроизвести точки толщиной в один слой графита, но и им не удалось получить плёнку толщиной в один атом. В связи с этим, совершенно неожиданным для ведущих учёных мирового сообщества стало сообщение, опубликованное в октябре 2004 года в журнале Science об успешной стабилизации графена [382]. В этой статье, группа учёных из Манчестерского университета и из Института проблем технологии микроэлектроники (ИПТМ) РАН в Черноголовке, под руководством Андрея Гейма, описали методику получения графена и его идентификации как действительно единичного слоя графита. Синтез графена ученые осуществили с помощью обычной ленты-скотча.

05 октября 2010 г., по решению Шведской Королевской академии наук, Нобелевская премия по физике за 2010 г. была присуждена Андрею Гейму (Университет Манчестера, Великобритания) и Константину Новосёлову (Университет Манчестера, Великобритания) «за новаторские эксперименты по исследованию двумерного материала графена».

Андрей Константинович Гейм - гражданин Нидерландов. Родился 21.10.1958 г. в городе Сочи (Россия). В 1976 году поступил в Московский физико-технический институт (МФТИ), кото-

рый окончил с отличием. После окончания МФТИ в 1982 году А. К. Гейм получил распределение в Черноголовку в Институт физики твёрдого тела РАН, в котором в 1987 году защитил кандидатскую диссертацию. После защиты диссертации он работал в Институте проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов (ИПТМ) РАН в Черноголовке. В 1990 году А.К. Гейм получил шестимесячную стипендию от Британского Королевского общества, которая позволяла ему поработать в одном из английских университетов. Лоренц Ивс (**Laurence Eaves**) и Питер Мейн (**Peter Main**) из университета в Ноттингеме согласились принять его в качестве визитёра [389]. В работе [389] А.К. Гейм писал: «...Темп исследований в Ноттингеме был столь стремительным и одновременно вдохновляющим, что возвращение в Россию было невыносимым. Возвращение к советской действительности для меня казалось равноценным растрачиванию впустую остатка моей жизни. Так, в тридцать три года, с индексом Хирша $h=1$ (последние работы тогда ещё в печати не появились), я вышел на западный рынок труда для постдоков [**индекс Хирша** (h - индекс) - наукометрический показатель, предложенный в 2005 г. американским физиком Хорхе Хиршем из университета Сан-Диего, Калифорния. Индекс Хирша является количественной характеристикой продуктивности учёного: индекс равен h , если у этого учёного есть h статей с цитируемостью выше h]. Последующие четыре года я переезжал с места на место между различными университетами: из Ноттингема (Великобритания) в Копенгаген, потом в Бат (University of Bath, Великобритания), потом обратно в Ноттингем». В 1994 году А.К. Гейм переехал в университет Неймегена (University of Nijmegen, Netherlands), где ему предложили должность доцента. В 2000 году А.К. Гейм переехал в университет в Манчестере. В работе [389] А. Гейм пишет: «...При поддержке гранта на 1,4 млн. фунтов стерлингов от фонда развития научной инфраструктуры,

управляемого тогдашним министром по науке Дэвидом Сейнсбери (**David Sainsbury**), Эрни Хилл (**Ernie Hill**) из Департамента компьютерных исследований, и я, организовали Манчестерский центр мезонауки и нанотехнологий (**Manchester Centre for Mesoscience and Nanotechnology**). Вместо того, чтобы вливать неожиданно свалившиеся средства в новое строительство, мы использовали уже существующие чистые комнаты ($\approx 250.m^2$). Университет помогал, но я особенно благодарен фонду Британского научного совета по инженерным и физическим исследованиям (the UK Engineering and Physical Sciences Research Council **EPSRC**). Эта система финансирования проектов демократична и лишена ксенофобии». Считаем необходимым отметить, что фонд EPSRC выделил научной группе А. Гейма финансирование на развитие работ с графеном.

А. Гейм - директор Манчестерского центра мезонауки и нанотехнологий в университете Манчестера занимает позицию профессора им. Лэнгуорти и исследовательскую профессорскую позицию, присужденную в 2010 г. в честь юбилея Королевского общества (Великобритания). **31 декабря 2011 года было объявлено о присвоении ему звания рыцаря-бакалавра указом королевы Елизаветы II «за заслуги перед наукой»** [Lenta.ru (31 декабря 2011)].

Константин Сергеевич Новосёлов - гражданин Великобритании и России. Родился 23.08.1974 года в городе Нижний Тагил (Россия). В 1997 году окончил с отличием МФТИ. Он работал в ИПТМ РАН, где изучал гетероструктуры. В 1999 году Новоселов начинает работать в Неймегене, а в 2001 году, в Манчестере. Учёную степень получил в Университете Св. Радбода (Неймеген, Нидерланды). Профессор и научный сотрудник Королевского общества в Университете Манчестера (Великобритания). **31 декабря 2011 года было объявлено о присвоении ему звания рыцаря-бакалавра указом королевы Елизаветы II «за заслуги перед**

наукой» [Lenta.ru (31 декабря 2011)].

Считаем необходимым здесь изложить выдержки из нобелевской лекции А.К. Гейма: Стокгольм, 8 декабря 2010 г. [389]. В этой лекции он рассказывает о своём научном пути, который привёл его к Нобелевской премии. Здесь же он подробно описал о проведённых работах, имеющих непосредственное отношение к графену, выполненных совместно с возглавляемой им группой исследователей. В своей лекции А. Гейм отметил, что «...Костя Новосёлов приехал в Неймеген (голландский университет) как аспирант в 1999 г. и участвовал во многих проектах. ...Я просчитал, что если нам повезёт и вместо *Bi*-плёнки удастся создать тонкие плёнки из графита, то в них уже смогут проявиться эффекты электрического поля и/или некоторые другие интересные свойства, похожие на те, что имеются у углеродных нанотрубок. При наихудшем сценарии, поскольку наши мезоскопические образцы представляли собой монокристаллы, это помогло бы прояснить дискуссионные вопросы, касающиеся графита. Почему бы, хотя бы на несколько месяцев, не углубиться в этом направлении».

Изготовить тонкие графитовые плёнки А. Гейм поручил манчестерскому аспиранту Да Цзяну (**Da Jiang**), для чего выдал ему таблетку пиролитического графита диаметром 2,5 сантиметра, толщиной несколько миллиметров, предложив использовать для этой цели полировальную машину. Через несколько месяцев Да Цзян показал А.Гейму крошечный кусочек графита покоящийся на дне чашки Петри, который, как оказалось, имел толщину ≈ 10 нм. Полученный образец оказался «слишком толстым» и в связи с этим, А. Гейм поддразнивал Да Цзяна. Как признал это А. Гейм: «...по ошибке я дал ему образец высокоплотного графита вместо высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ). Первый не так-то просто шлифовался, как ВОПГ. Олег Шкляревский, старший научный сотрудник из Харькова

(Украина), работал рядом и вынужденно услышал весь ход моих поддразниваний, на сей раз о горе, которую следует шлифовать до размера песчинки. Олег был экспертом по сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). ...Он вмешался, принес с собой кусок скотча - самоклеящейся ленты с графитовыми чешуйками, которую он только что извлёк из мусорной корзины. В самом деле, ВОПГ - это стандартно используемый материал для сканирующего туннельного микроскопа, где образец со свежей поверхностью обычно готовится путём отслаивания верхнего слоя графита с помощью липкой ленты. Мы годами использовали эту технику, но никогда внимательно не смотрели на то, что, же мы выбрасываем вместе с лентой. Я посмотрел в микроскоп на остатки графита (рис. 109) и обнаружил фрагменты намного меньшей толщины, чем та, что была у Да. Только тогда я осознал, как это было неразумно с моей стороны, - предложить полировальную машину. Полировка умерла, да здравствует скотч!..»

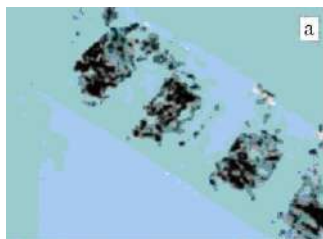


Рис. 109. Следы ВОПГ, оставшиеся на скотче [389]

«...Мы с Костей решили проверить электрические свойства графитовых чешуек, оставшихся на скотче, для чего он стал переносить их на предметное стекло микроскопа, вначале с помощью обычного пинцета. Через несколько дней, не забывая об изначальной идее (металлический транзистор), я принёс пластину кремния, покрытую тонким слоем оксида, чтобы использовать её в качестве подложки при измерении эффекта электрического поля (ЭЭП).

Неожиданно это принесло плоды. Тонкие фрагменты графита (чешуйки), помещённые на такие пластины, выглядели окрашенными в разные цвета вследствие интерференции, что указывало на то, что некоторые фрагменты оптически прозрачны. Более того, чешуйки разных цветов позволяли нам интуитивно судить о том, какие из них наиболее тонкие (рис. 110). Мы быстро обнаружили, что некоторые из чешуек были толщиной всего в несколько нанометров. Это был наш первый настоящий прорыв».

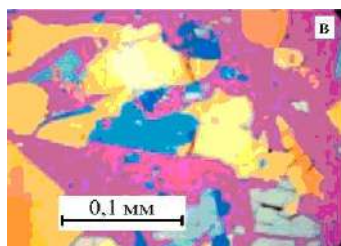


Рис. 110. На подложке из оксида кремния светопроницаемые кристаллики дают различные оттенки голубого цвета [389]

Здесь необходимо отметить, что именно выбор материала подложки обеспечил исследователям успех: при рассмотрении в оптический микроскоп, оксид кремния за счет интерференции слегка меняет свой цвет в зависимости от того, сколько слоев графита на нем находится. Далее А. Гейм пишет: «В течение пары дней после того, как Олег подсказал использовать скотч, Костя с помощью серебряной пасты уже изготавливал электрические контакты к графитовым плёнкам, перенесённым со скотча. К нашему удивлению, они обладали высокой проводимостью, а контакты на основе пасты имели приемлемо малое сопротивление... Несколько месяцев ушло на то, чтобы научиться идентифицировать монослои с помощью оптического и атомно-силового микроскопов. Что касается микроstructuring, то для формирования подходящих структур с топологией холловского мостика мы начали применять электронно-лучевую литографию, а для изго-

товления контактов использовать не серебряную пасту, а напыление металла».

Считается, что самый точный метод обнаружения графена, - это сканирующий туннельный микроскоп [389, 390]. Учитывая то, что у этого прибора слишком велико разрешение, с его помощью можно пересчитать количество слоёв графена на участках полоски, расположенной на подложке, отыскать участок с единичным графеновым слоем, чтобы на нём зафиксировать электроды, с целью изучения уникальных свойств этого материала. Таким образом, группа учёных-исследователей с помощью обычной ленты-скотча осуществили синтез графена.

К.С. Новосёлов в своей работе [367] пишет: «...Активное и целенаправленное исследование этого материала началось всего лишь несколько лет назад, после того как был найден простой и эффективный способ изготовления относительно больших изолированных образцов графена [382, 383]. ...Первоначальный метод «клеякой ленты» оказался настолько простым и эффективным, что исследования графена стали развиваться чрезвычайно быстро, и сейчас над разными его аспектами работают сотни лабораторий по всему миру. Метод клейкой ленты, известный также как метод микромеханического расслоения, не требует больших инвестиций или сложного оборудования, позволяет получать наиболее качественные образцы графена размером до 100 микрон и поэтому не создаёт серьёзных препятствий для начала исследований, что сильно способствует расширению географии исследований графена».

11.2. Синтез графена

В настоящее время разработано множество способов получения графена, которые можно разделить на три большие группы:

К первой группе относят механические методы получения графена, основным из которых считают метод механического отшелушивания слоёв графена от высокоориентированного пиролитического графита [ВОПГ, англ. **highly oriented pyrolytic graphite (HOPG)**] или киш-гафита [382, 391, 392]. На настоящий момент этот метод является наиболее распространённым для производства образцов с размером $\approx 10\text{ мкм}$, с подвижностью носителей заряда до значения $200000\text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ [393-395].

Ко второй группе получения графена относят методы химического расслоения в растворах. Эти методы отличаются большим процентом выхода материала, но получаемые при этом плёнки графена обладают малыми размерами: $\approx 10\text{--}100\text{ нм}$ [396-400].

И, наконец, **к третьей группе относят методы химического газофазного осаждения (метод CVD - Chemical Vapor Deposition) и метод термического разложения подложки SiC.**

Каждый из указанных способов получения графена имеет свои достоинства и недостатки, при этом в зависимости от метода получения графена, полученные образцы отличаются по свойствам, а, следовательно, и сферам применения.

11.2.1. Метод механического отшелушивания

Суть метода механического отшелушивания от слоёв ВОПГ или киш-гафита (первая группа), так называемого «скотч-метода», заключается в следующем: лента-скотч наклеивается на поверхность пластинки ВОПГ или киш-графита, а затем её аккуратно отклеивают. Отслоенный графит, оставшийся на липкой стороне ленты, с помощью пинцета прикладывается к другому куску ленты-скотча на липкую сторону. С этой целью лента складывается, накрывая графит «чистой» липкой стороной.

Прикладывая небольшое усилие с обеих сторон, сжимают сложенные участки ленты, после чего медленно раскрывают (отклеивают) скотч, наблюдая расслоение графита на обеих частях ленты. Процедуру повторяют несколько раз до тех пор, пока толщина графитовой плёнки достигнет размеров, необходимых для проведения исследований. Необходимо отметить, что чем тоньше получается остающийся на ленте графитовый слой, тем труднее становится операция расслаивания графита. По достижении момента, когда как предполагается, толщина графитового слоя достигла необходимых для исследования размеров, ленту-скотч с оставшейся на ней полоской графита осторожно укладывают на поверхность кремниевой подложки с естественным оксидом на поверхности (толщина подложки составляет 300 нм), предварительно очистив её (подложку) для этой цели. С целью очистки поверхности подложки используют раствор соляной кислоты и перекиси водорода в соотношении 1:3, в который помещают кремниевую подложку на 30 секунд. Через 30 секунд подложку извлекают из раствора и просушивают сжатым азотом. Перемещая весьма осторожно пинцет по поверхности ленты, её прижимают к подложке, удаляя воздушные пузырьки, которые могли возникнуть между лентой и поверхностью подложки. Затем, придерживая подложку, медленно снимают ленту. На поверхности подложки должны остаться тонкие фрагменты (чешуйки) графита. Если такой образец поместить на предметном столике микроскопа, то можно увидеть множество чешуек разных размеров и форм, окрашенных в различные цвета по причине интерференции. Следует отметить, что чешуйки разных цветов позволяют судить о том, какие из них наиболее тонкие. Оптически почти прозрачные чешуйки и есть графен, бесцветность которого, сильно отличается от ярких цветов «толстых» графитовых фрагментов. В дальнейшем, найденные с помощью оптического микроскопа участки плёнки подготавливают для измере-

ний. С помощью атомно-силового микроскопа определяют реальную толщину плёнки (для графена, она может варьироваться в пределах 1 нм).

Считаем необходимым отметить, что важным фактором, оказавшим существенное влияние на пути получения и идентификации образцов однослойного графена, стало использование оптического микроскопа. В работах [382, 383, 391, 401] показано, что однослойный графен расположенный на подложке кремния, покрытой тонким слоем SiO_2 создаёт интерференционную картину, которая однозначно свидетельствует о существовании на этой поверхности графена. При этом возможность получения такой картины зависит как от толщины оксидного слоя, так и от степени очистки его поверхности. Так, при использовании оксидного слоя толщиной 315 нм, а не 300 нм, как это должно быть, интерференционная картина полностью исчезает. Как отмечено в работах [402, 403], для идентификации взаимного расположения графена в графеновой структуре, а также для определения числа графеновых слоёв, хорошо зарекомендовал себя **метод комбинационного рассеяния (метод КР)** [метод КР, спектроскопия комбинационного рассеяния света (**или рамановская спектроскопия**)]. Графен также можно определить измерением квантового эффекта Холла [401, 404].

Для проведения электрофизических измерений, используя электронную литографию и реактивное плазменное травление, задают форму плёнке. Несмотря на то, что графен, получаемый описанным способом обладает наивысшим качеством, данная методика не может использоваться для его производства в промышленных масштабах. Объясняется это тем, что процесс получения графена весьма трудоёмок, необходим соответствующий опыт сотрудников, непосредственно занятых выполнением операций, обеспечивающих получение графена. При этом выход необходимого для исследований продукта, весьма незначителен [383]. Не-

смотря на это, графен, полученный описанным методом, незаменим для фундаментальных и прикладных исследований.

11.2.2. Химический метод получения графена

Вторая группа методов получения графена включает в себя химические методы, суть которых заключается в химическом расщеплении микрокристаллов графита различными кислотами [400, 405, 406]. В данных методах используется специфическая особенность слоистых кристаллов, а именно - сильная анизотропия свойств, в том числе резкое различие энергии связи атомов, принадлежащих различным слоям графита. Благодаря воздействию атомов и молекул кислот на графит, последние проникают внутрь кристалла, заполняя межслоевые пространства. При внедрении атомов и молекул в межплоскостное пространство кристалла графита, расстояние между соседними слоями увеличивается в несколько раз, что приводит кристалл к расслоению.

В одном из химических методов получения графена, микрокристаллы графита подвергались воздействию смеси серной и соляной кислот [407]. Графит окислялся, и на краях образца появлялись карбоксильные группы графена. Их превращали в хлориды при помощи тионилхлорида. Затем под действием октадециламина в растворах тетрагидрофурана, тетрахлорметана и дихлорэтана они переходили в графеновые слои толщиной 0,54 нм. Данный химический метод не единственный: меняя органические растворители и химикаты, появляется возможность получать нанометровые слои графена.

Указанный метод даёт возможность получать графен в относительно больших количествах, однако, воздействие кислот ухудшает свойства получаемого графена. Ниже, в качестве при-

мера приведено описание ещё одного из химических методов получения графена.

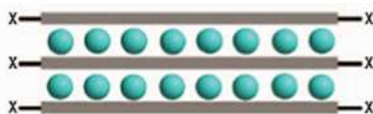


Рис. 111. Схема вспученного графита с внедрёнными молекулами серной кислоты между слоями [406]

Группа учёных из Стэнфордского университета, (Калифорния, США), [406] для того, чтобы получить высококачественные графеновые листы (**GS - graphene sheet**) внедряла серную и азотную кислоты между слоями графита (процесс интеркаляции), подвергая графит кратковременному (в течение 60с) нагреву до 1000°C . Взрывное испарение молекул-интеркалянтов производило тонкие (толщиной в несколько нанометров) графитовые «хлопья», которые содержали множество графеновых слоёв (рис. 111).

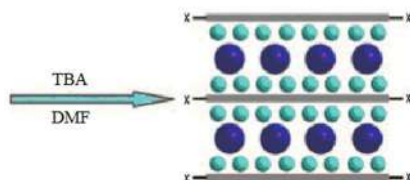


Рис. 112. Схема интеркалированного графена с внедрёнными (тёмные сферы) вставками тетрабутиламмония (ТБА) [406]

Затем смесь, содержащую мелкодисперсный порошок графита и микрокристаллический NaCl подвергали дальнейшему измельчению до образования серого порошка. С целью выделения из полученной смеси микрокристаллического графита, порошок заливался водой и фильтровался.

В расслоившийся (вспученный) графит химическим путём внедряли олеум (дымящая серная кислота с 20 % свободным SO_3).

Для удаления кислоты раствор фильтровали, а образовавшийся осадок помещали (рис. 112) в 40 % водный раствор гидроокиси тетрабутиламмония (ТВА) [**TBA, - tetrabutylammonium hydroxide**], содержащего *N*-диметилформамид [*N*-**dimethylformamide (DMF)**].

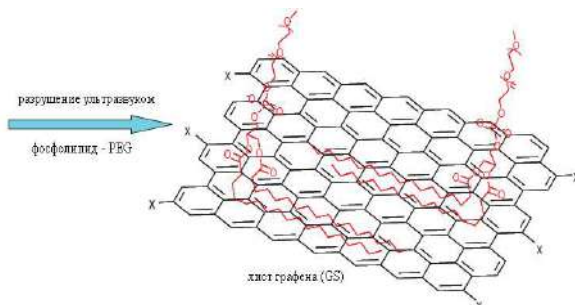


Рис. 113. Схема графенового листа (GS), покрытого молекулами DSPE-mPEG [406]

На следующем этапе интеркалированный графит обрабатывали ультразвуком в течение 60 минут в растворе диметилформамида (ДМФА) с 1,2 дистеаройл - глицерин - фосфоэтаноламин - *N*-[метокси (полиэтиленгликоля) - 5000] **distearoyl- sn- glycerol-3- phosphoethanolamine- N- [methoxy (polyethylene-glycol)-5000]** (DSPE-mPEG) до образования однородной суспензии.

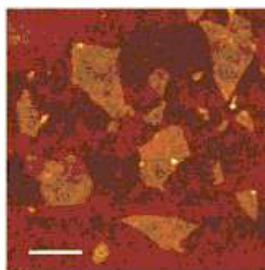


Рис. 114. Изображение типичного GS размером несколько сотен нанометров с топографической высотой 2 нм, полученное посредством АСМ. Масштабная линейка - 300 нм [406]

Считаем необходимым отметить, что ультразвуковые волны помогают проникновению жидкости между слоями графита, оксида графита или другого слоистого предшественника графена и способствуют его расщеплению [406]. Обработанный ультразвуком раствор содержал в большом количестве графеновые листы, взвешенные в ДМФА.

На завершающей стадии (рис. 113) применяли центрифугирование с целью выделения больших кусков графена из супернатанта. Как изложено в [409], **супернатант** - жидкость, располагающаяся над твердым слоем (осадком, седиментом) после центрифугирования или седиментации.

Для определения характеристик, полученных графеновых листов, исследователями использовался атомно-силовой микроскоп (АСМ). При этом было отмечено, что $\approx 90\%$ осаждённых на подложки из супернатанта графеновых листов были однослойные, имели различные формы и размеры (рис. 114). Из измеренных сотен графеновых листов оказалось, что средний размер однослойного графена (GS) равнялся 250 нм. Средняя топографическая высота составляла 1 нм.

11.2.3. Метод химического осаждения из газовой фазы (метод CVD)

Третья группа получения графена, позволяющая синтезировать качественные графеновые слои в большом количестве, - метод химического осаждения из газовой фазы (химическое парофазное осаждение), - так называемый метод CVD, один из химических процессов, специально разработанный для получения твёрдых неорганических покрытий, как правило, повышенной чистоты. Суть метода заключается в том, что конечный продукт (компоненты получаемой плёнки) образуется на

подложке-мишени, находящейся в наиболее нагретой зоне реактора благодаря взаимодействию газообразных веществ-прекурсоров в горячей зоне, или благодаря термолизации пара вещества-прекурсора [согласно разъяснениям, приведённым в Википедии, **прекурсор** (лат. **precursor** - предшественник) - вещество, участвующее в реакции, приводящей к образованию целевого вещества]. При этом вещества-прекурсоры могут представлять собой не только газы, но и твердые вещества или жидкости. В этом случае их возгоняют или испаряют в специальной зоне реактора, после чего транспортируют к подложке-мишени с помощью газаносителя, который может быть, как «инертным», так и участвовать в синтезе.

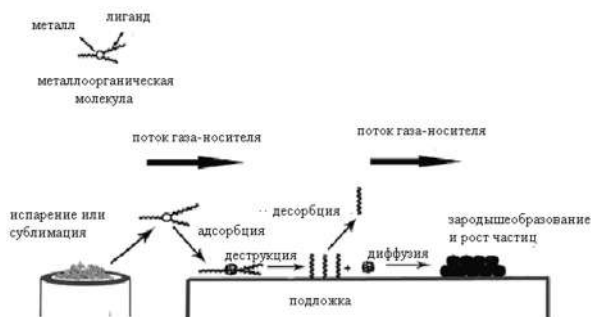


Рис. 115. Схема химического парофазного осаждения на примере MOCVD [412]

Данный процесс можно выполнять и без газа-носителя. В этом случае процесс выполняется под динамическим вакуумом. В случае, если в результате реакции образуются газообразные побочные продукты, то они удаляются из реактора потоком газаносителя или динамическим вакуумом. В качестве летучих соединений используют галогениды, гидриды или металлоорганические соединения. Такая разновидность метода обозначается *MOCVD*[410, 411]. Схема протекания химического парофазного осаждения на примере *MOCVD* представлена на рис. 115.

Имеется достаточно большое количество методов химического парофазного осаждения, которые отличаются друг от друга по аппаратному оформлению, по условиям проведения и типу прекурсоров. Так:

1. - методы *CVD*, различающиеся по виду давления, имеющего место в ходе протекания процесса. К ним относятся:

- атмосферный *CVD* [англ., **atmospheric chemical vapor deposition (APCVD)**]. Данный *CVD*-процесс проходит при атмосферном давлении;

- *CVD*-процесс низкого давления [англ., **low pressure chemical vapor deposition (LPCVD)**]. Данный *CVD*-процесс протекает при давлении ниже атмосферного в процессе которого, снижается вероятность нежелательных реакций в газовой фазе, что ведет к более равномерному осаждению плёнки на подложку;

- вакуумный *CVD* [англ., **ultra-high vacuum chemical vapor deposition (UHVCVD)**]. Вакуумный *CVD*-процесс проходит при очень низком давлении, - обычно ниже 10^{-6} Па ($\approx 10^{-8}$ миллиметров ртутного столба). Считаем необходимым отметить, что большинство современных *CVD*-установок работают или при низком давлении, - *LPCVD*, или при очень низком давлении, - *UHVCVD*.

2. - Методы *CVD* различающиеся по физическим характеристикам пара. К ним относятся:

- аэрозольно поддерживаемый *CVD*-метод [англ., **aerosol-assisted chemical vapor deposition (AACVD)**], - *CVD*-процесс, в котором прекурсоры транспортируются к подложке с помощью жидкогазового аэрозоля;

- *CVD*-метод, выполняемый посредством прямой инъекции жидкости [англ., **direct liquid injection chemical vapor deposition (DLICVD)**]. При этом *CVD*-методе прекурсор подается в камеру в состоянии жидкой фазы (в чистом виде, или растворенным в растворителе), т.е. жидкость впрыскивается в камеру непосред-

ственно через инжектор. Данный технологический процесс обеспечивает высокую производительность процесса формирования пленки.

3. - Плазменные методы:

- *CVD*-процесс, активированный микроволновой плазмой [англ., **microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD)**];

- *CVD*-процесс, в процессе которого используют плазму для увеличения скорости реакции прекурсоров [англ., **plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD)**]. *PECVD* работает при более низких температурах, что критично при производстве полупроводников;

- непрямой *CVD*, активированный плазмой [англ., **remote plasma-enhanced chemical vapor deposition (RPECVD)**]. Данный процесс близок к *PECVD*, но подложка расположена вне в области разрядки плазмы, что снижает температуру реакции до комнатной.

Кроме перечисленных методов *CVD*, существует целый ряд специфических методик проведения процесса химического парофазного осаждения, в том числе:

- атомно-слоевое *CVD* [англ., **atomic layer chemical vapor deposition (ALCVD)**]. Это *CVD* позволяет формировать последовательные атомарные слои различных материалов;

- *CVD* сгорания [англ., **combustion chemical vapor deposition (CCVD)**], - процесс сжигания прекурсоров в открытой атмосфере для осаждения высококачественных тонких плёнок и наноматериалов;

- *CVD* с горячей нитью [англ., **hot wire chemical vapor deposition (HWCVD)**], - метод также известен как каталитический *CVD* [англ., **catalytic chemical vapor deposition (Cat – CVD)**] или термическое *CVD* [англ., **hot filament CVD (HFCVD)**]. В этом методе в качестве горячего нагревателя используется нить для разложения исходных газов;

- металлоорганический *CVD* [англ., **metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD)**], - *CVD*- процесс, использующий в качестве прекурсоров металлоорганические соединения;

- гибридное физико-химическое парофазное осаждение [англ., **hybrid physical-chemical vapor deposition (HPCVD)**] - процесс, включающий как химическое разложение газообразного прекурсора, так и испарение твердого компонента;

- быстродействующее термическое химическое парофазное осаждение [англ., **rapid thermal CVD (RTCVD)**] - *CVD*- процесс, использующий для быстрого нагрева подложки лампы накаливания или другие методы. Нагрев подложки без разогрева газа или стенок реактора позволяет сократить нежелательные реакции в газовой фазе;

- парофазная эпитаксия [англ., **vapor phase epitaxy (VPE)**], - метод осаждения из газовой фазы монокристаллических пленок на монокристаллическую подложку.

Метод *CVD* имеет ряд существенных преимуществ [410], в том числе:

- возможность нанесения однородных по составу и толщине пленок на детали сложной конфигурации;

- возможность достижения высокой скорости осаждения с одновременным сохранением высокого качества пленки;

- химическая чистота продукта, осаждённого из газовой фазы существенно выше, чем при использовании других методов, в том числе и золь-гель технологии, так как вещества, используемые в качестве прекурсоров, очищаются от примесей при переходе в газовую фазу [согласно Википедии, **золь-гель технология** (гелевая технология, англ., **the sol-gel process**) - технология получения материалов с определенными химическими и физико-механическими свойствами, включающая получение золя и перевод его в гель];

- легкость управления процессом и гибкость на этапе от-

ладки технологического режима, в первую очередь, в отношении изменения химического состава покрытия;

- возможность перехода от высоковакуумной аппаратуры к установкам с разрежением $\approx 10 \text{ Па}$ или к проточной аппаратуре, работающей в интервале давлений $10^2 - 10^5 \text{ Па}$.

Считаем необходимым отметить, что *CVD*-метод изучался и применялся ещё до открытия графена. О формировании графеновых структур (тонкий графит) путём подготовки поверхностей переходных металлов, было известно более 50 лет тому назад [413]. Графитизация поверхности металлов осуществлялась для изменения их физических свойств и для предотвращения коррозии.

Что касается *CVD*-метода для получения графена, то особую значимость он приобрёл благодаря масштабируемости получаемых образцов. К трудностям этого метода следует отнести контроль роста единичного слоя, наличие дефектов в получаемом материале, а также необходимость переноса на целевой субстрат графеновой плёнки, выращенной на поверхности металла (подложке).

На практике, как правило, операция переноса единичного слоя на целевой субстрат необходима для использования графеновых материалов в технологии изготовления специальных устройств, в связи с чем, в большинстве случаев требуется их отделение от подложки. Во всех случаях, дополнительная операция, предназначенная для переноса синтезируемого графена, непосредственно на целевой субстрат, может вызывать много существенных проблем, в том числе:

1. во время процесса переноса на целевой субстрат пленка графена может быть повреждена;
2. выравнивание тонкой пленки и основания, на которое осуществляется перенос, является дополнительной технической проблемой;

3. эти процессы переноса часто выполняются в водных растворах, что вызывает проблемы при удалении жидкостей, оставшихся между графеном и подложкой.

Для выполнения переноса графеновой плёнки на целевой субстрат, используют вакуумное, химическое и электрохимическое травление металлических подложек [414].

CVD- метод считается наиболее перспективным, относительно недорогим и доступным для получения графена на поверхности монокристаллов таких переходных металлов, как *Ni*(111) [399]; *Co* [415]; *Pt* [416, 417]; *Ir* [418, 419]; *Ru* [420, 421] и др.

Процесс роста графеновой плёнки включает в себя две операции:

1) термическое разложение углеродсодержащих газов на поверхности металла (подложки);

2) растворение углерода в металле при высоких температурах и последующее его осаждение на поверхности при охлаждении.

Растворимость углерода в металле, кристаллическая решётка поверхности и условия процесса роста определяют структуру и количество слоёв графеновой плёнки. Рост на гексагональной решётке часто называют эпитаксиальным даже в случае, если нет значительного совпадения между решёткой и подложкой [414].

Одно- и двуслойный графен может быть выращен с помощью контролируемого осаждения углерода на поверхности тонких плёнок поликристаллического никеля методом *CVD* при атмосферном давлении. Технологический процесс получения графена на *Ni* подложке схематически изображён на рис. 116.

Контроль концентрации метана и скорости охлаждения подложки в течение процесса роста графена может существенно улучшить результат (рис. 116). В итоге одно- и двуслойным

графеном покрывается до 87 % плёнки, в том числе однослойным графеном покрывается около 5-11 % поверхности [422].

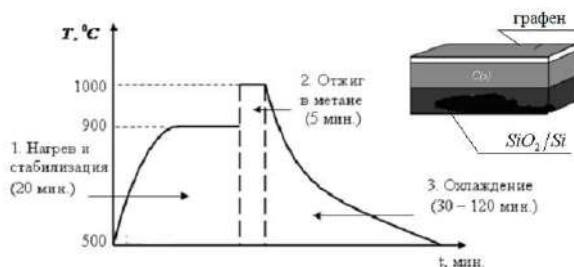


Рис. 116. Процесс получения графена на *Ni* подложке

В работе [423], для синтеза графена авторами был применён метод *CVD*, где в качестве подложки, играющей роль катализатора, применялась никелевая плёнка толщиной менее 300 нм, нанесённая на подложку SiO_2/Si электронно-лучевым напылением. Синтез графена проводился в кварцевой трубе, через которую при температуре $1000^{\circ}C$ прокачивалась смесь $CH_4 : H_2 : Ar$ в отношении 50:65:200. По завершении реакции синтеза образцы охлаждались в потоке аргона со скоростью $\approx 10^{\circ}C \cdot c^{-1}$ до комнатной температуры ($\approx 25^{\circ}C$). Такое быстрое охлаждение является важным фактором, препятствующим превращению графеновых листов в многослойные структуры. Кроме этого, быстрое охлаждение способствовало последующему отделению этих листов от подложки для дальнейшего их использования в зависимости от поставленных задач. Как отмечено в работе [423], при исследованиях графеновых листов, расположенных на никелевой подложке, на изображениях, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), были ясно различимы образцы графена с различным числом слоёв. Толщина плёнки также могла быть оценена с помощью просвечивающей электронной микроскопии. После переноса плёнки на кремниевую подложку, покрытую слоем SiO_2 толщиной 300 нм, были проведены оптиче-

ские исследования, а также исследования спектров КР образцов. Наблюдения показали, что среднее число графеновых слоев и степень покрытия подложки, в зависимости от их назначения, можно контролировать: они определяются толщиной никелевой плёнки и длительностью процесса роста графеновых слоёв. Так, плёнка графена, синтезированная на никелевой подложке толщиной 300 нм в течение 7 минут, содержала преимущественно двухслойные образцы графена. Анализ изображений, полученных с помощью АСМ, указывал на волнистую структуру поверхности графеновых листов. Хотя авторы работы [423] объясняют это различием коэффициентов теплового расширения никеля и графена, причиной возникновения такой структуры, как отмечено в работе [424], может быть неустойчивость чисто двумерной кристаллической структуры графена. Для удаления никелевой подложки, с целью выделения индивидуальных образцов графена, исследователями использовался водный раствор хлорного железа $FeCl_3(1M)$. Это позволяло проводить процесс травления подложки без дополнительного газовыделения или выпадения осадка. Через несколько минут такого травления графеновая плёнка легко отделялась от подложки и всплывала на поверхность раствора. После переноса графеновой плёнки на необходимую для дальнейших экспериментов подложку, остатки никелевой плёнки с подложки удалялись с помощью плавиковой кислоты.

Наряду с описанным подходом к переносу графеновых листов на необходимую для дальнейших экспериментов подложку, основанным на использовании кислотного травления, в работе [423] был также предложен метод, связанный с применением мягкой подложки, такой как штамп из полидиметилсилоксана (**polydimethylsiloxane - PDMS**). Согласно этому методу, вначале штамп PDMS прижимается к графеновой пленке, выращенной на никелевой подложке. После удаления никелевой подложки травлением с помощью $FeCl_3$ графеновая плёнка оказывалась при-

креплённой к подложке PDMS. Варьируя формой никелевой подложки, можно получить графеновые плёнки различного размера и формы, которые могут быть перенесены на произвольную подложку.

Как указано в работе [425], процесс синтеза на никелевой подложке принципиально отличается от процесса синтеза на медной подложке. Так, синтез графена с использованием в качестве катализатора подложки из поликристаллического никеля происходит благодаря тому, что на начальной стадии, в среде углеродородного газа при высокой температуре происходит растворение диссоциированного углерода в поверхностные слои никеля, а затем, в процессе охлаждения, происходит его выделение на поверхности. Получаемые на поверхности катализатора графеновые слои размером несколько десятков микрон располагаются неравномерно, имеют разную толщину, составляющую один или несколько слоёв, при этом количество слоёв трудно контролировать. Объясняется это тем, что выделение углерода из карбида металла (подложки) происходит быстро, в пределах зёрен никеля и гетерогенно, на границах зёрен.

При синтезе графена, когда в качестве катализатора используются подложки из поликристаллической меди, растворение углерода в металле подложки не происходит. Основными процессами, определяющими рост графеновых плёнок, являются диссоциация молекул газа на поверхности поликристаллической меди, в том числе на границах уже сформировавшихся графитоподобных структур, и поверхностная диффузия атомарного углерода. Как указано в работе [425], спектроскопические анализы показали, что 95% поверхности меди покрыты однослойным графеном, в то время как остальные участки покрыты графеном, толщиной в 2-3 слоя, независимо от времени роста, или нагрева и охлаждения. Следует отметить, что медная фольга стоит относительно недорого и при необходимости, может легко вытравляться

растворителями, имеющимися в большинстве лабораторий стран мира. Этим и объясняется наиболее широкое применение в качестве катализатора при синтезе графеновых структур, подложек из поликристаллической меди. Одна из методик эксперимента по получению графеновых плёнок *CVD*-методом на подложке из поликристаллической меди подробно изложена в работе [426]. Ниже приведено её краткое содержание.

При проведении эксперимента по получению графена, в качестве катализатора (подложки) использовалась медная фольга [Cu(110), (99,9% Cu)] сечением 30мкм. Перед началом эксперимента, для удаления загрязнений фольгу промывали в ультразвуковой бане, в лауритсульфате натрия, ацетоне и пропаноле по 10 минут, после чего, фольга промывалась в дистиллированной воде и сушилась в потоке газа *Ar*. Далее подложку помещали непосредственно в камеру, расположенную внутри термического реактора установки, схематично изображённой на рис. 117.

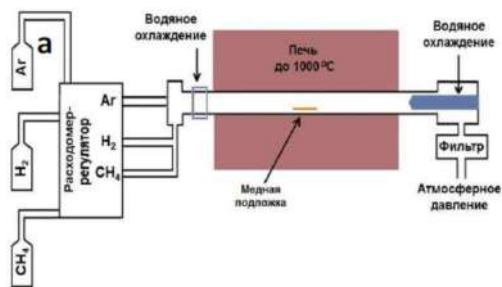


Рис. 117. Схематичное изображение установки для синтеза графена [426]

Установка состоит из расходомера-регулятора подачи газов CH_4 , H_2 , Ar , системы охлаждения и термического реактора. Термический реактор состоит из печи, представляющей собой термоизолированный корпус с нагревателем. В печи располагается камера, представляющая собой кварцевую цилиндрическую трубку с внутренним диаметром 19 мм, длиной, 1 м. Трубку имеет

возможность перемещаться внутри печи по вертикали в направлении вверх-вниз. Это необходимо для извлечения подложки из зоны синтеза (зоны нагрева), с целью обеспечения её резкого охлаждения.

Температура зоны нагрева контролируется посредством терморегулятора с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$ (температура зоны нагрева может изменяться в диапазоне $10 \div 1000^\circ\text{C}$).

До начала проведения эксперимента подложку устанавливают в камеру так, чтобы она находилась в реакционной зоне. Затем камеру откачивают форвакуумным насосом и заполняют буферным газом Ar/He до избыточного давления, равного $1,1 \text{ атм}$, что необходимо для создания потока газа через камеру. Далее выполняют процедуру синтеза графена, которую можно разделить на четыре стадии (рис. 118).

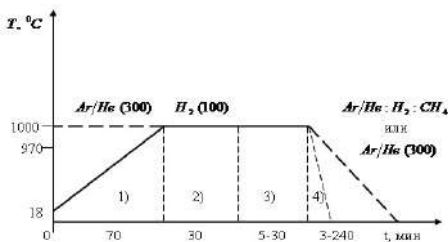


Рис. 118. Температурные режимы, применяемые в процессе синтеза графена [426]

1. На первой стадии выполняют прогрев камеры до температуры синтеза $970-1000^\circ\text{C}$ в потоке буферного газа Ar/He с расходом $300 \text{ нсм}^3/\text{мин}$.

2. По достижении в камере температуры синтеза, проводят стабилизацию температуры. Затем выполняют отжиг подложки в потоке H_2 с расходом $100 \text{ нсм}^3/\text{мин}$ в течение 30 минут. Во время отжига в атмосфере H_2 стравливается оксидный слой с поверхности меди, при этом размер зерна увеличивается [427, 428].

3. После отжига в камеру подают рабочую смесь газов

($Ar/He + H_2 + CH_4$). В качестве газа-прекурсора применяют газ-метан (99,9 %).

4. Стадия охлаждения подложки завершает процедуру синтеза графена. Медная подложка охлаждается или вместе с камерой в потоке буферного газа Ar/He с расходом $300 \text{ нсм}^3/\text{мин}$ (охлаждение до 200°C продолжается ≈ 4 часа), или кварцевую трубку сдвигают так, чтобы медная подложка выходила из зоны нагрева, после чего она охлаждается с 1000°C до 100°C за три минуты в потоке буферного газа Ar/He или в потоке газовой смеси $Ar/He + H_2 + CH_4$.

Группа исследователей из США [429], для получения графена применила метод плазменного осаждения из паровой фазы [**plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD)**]. Плёнки графена были формированы в газовой фазе без участия каких-либо подложек. С этой целью в аргоновую плазму впрыскивались капельки этанола. В этих условиях, за чрезвычайно короткий промежуток времени этанол разлагался, образуя твёрдый углеродный материал, который отлично диспергировался в метаноле при помощи ультразвуковой обработки. Исследования показали, что полученные указанным способом плёнки графена отличаются очень высоким качеством.

Существует много разновидностей метода *CVD*, но суть его, как отмечалось выше, - одна: газообразный источник углерода подвергается термическому воздействию в потоке инертного газа. Делается это для того, чтобы расщепить молекулу на реакционно-активный атомарный углерод, который затем осаждается на тонкоплёночный металлический катализатор. Далее происходит контролируемое формирование плёнки графена.

В 2010 году в работе [427] сообщалось, что исследователями из Южной Кореи и Японии была разработана технология получения графенового листа с диагональю 75 см. Это сообщение позволило предположить, что данный метод может стать основой

для промышленного производства графеновых листов макроскопического размера, которые позволят создавать гибкие прозрачные проводящие плёнки, с целью использования их при изготовлении экранов ноутбуков, мобильных телефонов и других устройств, работающих от прикосновения к поверхности экрана.

Синтез графеновых листов проводился методом *CVD* в цилиндрическом кварцевом реакторе диаметром 8". В качестве подложки был применён кварцевый цилиндр диаметром 7,5", с навёрнутым на него листом медной фольги размером 30" по диагонали. Для обеспечения равномерного распределения температуры по поверхности подложки, кварцевый цилиндр с навёрнутым на него листом медной фольги вводили внутрь цилиндрического реактора. На первой стадии процесса, кварцевый цилиндр с навёрнутым на него листом медной фольги нагревали до 1000°C , обдувая его водородом при неизменном расходе, составляющем $8\text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ и давлении 90 мторр ($1\text{ мторр} = 0,133322\text{ Па} = 1,31 \cdot 10^{-6}\text{ атм}$). По достижении этой температуры образец подвергался отжигу в течение 30 минут. Это приводило к увеличению размера зёрен в структуре медной фольги от нескольких микрометров до $\approx 100\text{ мкм}$. Для улучшения качества графеновых листов, при той же температуре в течение 30 минут в реактор вводили смесь газов CH_4 и H_2 при давлении 460 мторр с расходом 24 и $8\text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$, соответственно. По окончании этой операции, образец быстро охлаждался до комнатной температуры в потоке H_2 со скоростью $\approx 10^{\circ}\text{C} \cdot \text{с}^{-1}$ при давлении 90 мторр . Полученная описанным способом графеновая плёнка затем отделялась от подложки (медной фольги), при этом процесс отделения плёнки, выполнялся в несколько стадий.

Прежде всего, участок графенового листа, выращенный на медной фольге, прокатыванием между двумя валиками мягким усилием равным $\approx 0,2\text{ МПа}$ присоединялся к полимерной плёнке, покрытой адгезивным слоем, (рис. 119). После этого, подложка

(медная фольга) подвергалась электрохимическому травлению в травящем агенте, - водном растворе (0,1 М) персульфата аммония $[(NH_4)_2S_2O_8]$, что приводило к образованию проводящей графеновой плёнки на полимерной основе.

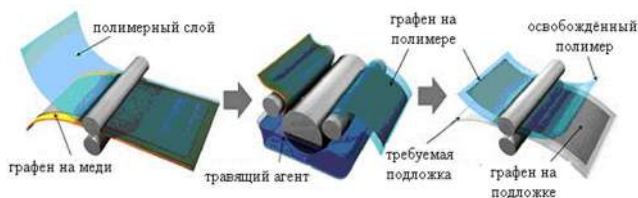


Рис. 119. Схема получения рулона на основе графеновых плёнок, выращенных на медной фольге [427]

После удаления остатков меди и травящего агента с поверхности графеновой плёнки путём промывания в деионизированной воде, она (плёнка) переносилась с полимерной подложки, в зависимости от требований, на плоскую или криволинейную поверхность (целевой субстрат). Для этого, совместно с целевой подложкой, графеновая плёнка на полимерной основе прокатывалась между двумя валиками, подвергаясь умеренному нагреву при температуре $\approx 90-120^{\circ}C$ со скоростью $\approx 150-200 \text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$, что позволяло удалить адгезивный слой. Повторение описанного технологического маршрута на целевой подложке создавало возможность добавлять новые кусочки графена к полученным графеновым фрагментам, что в итоге позволяло получить большие листы многослойной гибкой графеновой плёнки сантиметровых размеров, обладающей повышенными электрическими и оптическими характеристиками. 30-ти дюймовые многослойные плёнки графена исследователи получали на рулоне подложки диаметром 188 мм, при этом в качестве подложки использовался полиэтилентерефталат (**PET - polyethylene terephthalate**). Как заявили исследователи, описанный метод позволит обеспечить непрерывное производство графеновых листов для электронных устройств

в больших масштабах. Дальнейшая обработка азотной кислотой позволяла улучшить свойства полученной плёнки.

Не менее популярным является способ получения графена на подложке карбида кремния SiC (0001) [430-432].

Следует отметить, что, применяя этот способ получения графена удаётся избежать трудоёмкий процесс переноса графена с металлической подложки на диэлектрическую. При этом методе графеновая плёнка формируется при термическом разложении поверхности подложки SiC , причем качество выращенной плёнки зависит от того, какая стабилизация у кристалла: C - стабилизированная или Si -стабилизированная поверхность; в случае C - стабилизированной поверхности, качество плёнок получалось выше. При отжиге карбида кремния в сверхвысоком вакууме (10^{-10} мм рт.ст.) при температуре $1280^{\circ}C$, на его поверхности образуется слой графена неоднородной толщины: кроме монослоёв присутствуют двойные слои, а также свободная от графена поверхность исходной подложки (рис. 120).

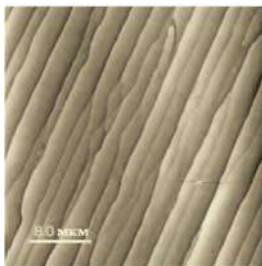


Рис. 120. Поверхность SiC пластины после отжига

Если подложку карбида кремния отжечь в атмосфере аргона (900 мбар) при $1650^{\circ}C$, то на поверхности наблюдаются обширные плоские террасы шириной до 3 мкм и длиной до 50 мкм, покрытые графеновыми монослоями. Вдоль ступенек, разделяющих террасы, располагаются тонкие области двух- и трехслойного графена. Как отмечено в работе [433], в вакууме, испарение

кремния с поверхности протекает в сильно неравновесных условиях, что и приводит к образованию неоднородной поверхности. Наличие аргоновой атмосферы снижает скорость испарения, а также требует применения более высоких температур синтеза. При высокой температуре, благодаря возросшей поверхностной диффузии, происходит разглаживание исходных неровностей поверхности, после чего графеновые листы, зарождающиеся на ступеньках, разрастаются по террасам.

11.2.4. Метод синтеза графена из дисперсий в жидкой фазе

В работах, посвящённых синтезу графена из дисперсий в жидкой фазе отмечается, что графеновые структуры получают восстановлением оксида графита [434–437]. **Оксидом графита называют продукты переменного состава, образующиеся при окислении графита [438].**

Считаем необходимым отметить, что и в настоящее время, в большинстве исследований, посвящённых жидкофазному синтезу графена, в качестве исходного материала используют оксид графена. Как предшественник для относительно дешёвого промышленного производства графена, оксид графена вызывает особый интерес у исследователей благодаря таким свойствам как хорошая диспергируемость в растворителях и слоистая структура, в которой имеет место увеличенное межплоскостное расстояние, по сравнению с графитом, что облегчает процесс отделения слоёв. Последующее восстановление оксида графена даёт возможность получить материал, свойства которого очень похожи на графен, но сильно зависят от локальной структуры и стехиометрии [**стехиометрия** (от греч. **stoicheion**-основа, элемент и **metred**-измеряю), - учение о соотношениях массовых или объёмных

реагирующих веществ. В основе стехиометрии лежат законы сохранения массы, эквивалентов, Авогадро, Гей-Люссака, постоянства состава, кратных отношений. Все законы стехиометрии обусловлены атомно-молекулярным строением вещества. **Соотношения, в которых, согласно законам стехиометрии, вступают в реакцию вещества, называют стехиометрическими. Также называют соответствующие этим законам соединения. Вещества, для которых наблюдаются отклонения от законов стехиометрии, - нестехиометрические.** Законы стехиометрии используют в расчетах, связанных с формулами веществ и нахождением теоретически возможного выхода продуктов реакции. Термин «стехиометрия» ввел И. Рихтер в 1793 году], [439].

11.2.4.1. Синтез оксида графита

Впервые оксид графита был получен в 19-м веке при окислении графита хлоратом калия ($KClO_3$) в дымящей азотной кислоте (HNO_3). Данный метод, разработанный профессором химии Оксфордского университета **Бенджамином Броди** в 1859 году, получил название: «метод Броди» [440].

В 1898 году этот метод был усовершенствован **Л. Штауденмайером** [441, 442], который ввёл в метод Броди два изменения:

1. для увеличения кислотности смеси была добавлена концентрированная серная кислота (H_2SO_4);
2. в процессе реакции добавлено несколько аликвот хлората калия ($KClO_3$); (**аликвота** - определенный объем жидкого, газообразного или сыпучего гомогенного вещества, представляющий собой часть целого [443]).

Таким образом, в методе Штауденмайера графит реагирует с концентрированной серной кислотой, дымящей азотной кислотой и с хлоратом калия. Эти изменения привели к получению

сильно окисленного продукта в одном реакционном сосуде, что в значительной степени упростило процесс синтеза оксида графита. Оба эти метода имеют общий недостаток: в них используются взрывоопасные реагенты и процесс этот характеризуется большой длительностью.

В 1958 г. **Хаммерс** и **Оффеман** [444] предложили способ окисления графита, получивший название: «**модифицированный метод получения оксида графита**». При этом методе оксид графита синтезировали воздействием сильных окислителей на графит. Процесс фактически выполнялся в безводной смеси концентрированной серной кислоты (H_2SO_4), порошкообразного чешуйчатого графита и нитрата натрия ($NaNO_3$). После соответствующих процедур, предусмотренных методикой проведения процесса подробно изложенной в работе [444], в полученную суспензию добавляли перманганат калия ($KMnO_4$). На конечной стадии суспензию разбавляли водой и обрабатывали пероксидом водорода (H_2O_2), Затем суспензию фильтровали.

В 1999 году, метод получения оксида графита был модифицирован **Н. Костюховой в соавторстве** [445]. При реализации данного метода, для синтеза оксида графита, графит обрабатывается в течение нескольких часов при температуре $80^{\circ}C$ в смеси, состоящей из серной кислоты (H_2SO_4), пероксодисульфата калия ($K_2S_2O_8$) и оксида фосфора (P_2O_5).

Полученные одним из указанных выше методов вещества (оксид графита) состоят из гидрофильных слоёв оксида графена (межплоскостные расстояния составляют от 6 до 12\AA) и интеркалированных молекул воды [446-451].

Следует отметить, что на протяжении длительного времени структура оксида графита является предметом серьёзных научных дискуссий. Однако, по настоящее время, однозначной модели оксида графена не существует [447]. Объясняется это многими причинами, одной из которых, является сложность матери-

ала по причине его аморфного характера (образцы материала отличаются друг от друга), т. е. по причине нестехиометричности атомного состава и отсутствия точных аналитических методов для определения характеристик таких материалов или их смешанного состава. Несмотря на это, усилия многих научных центров были направлены, в том числе и на изучение структуры оксида графита, и в этом направлении достигнуты положительные результаты.

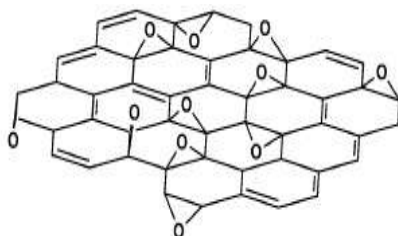


Рис. 121. Структурная модель оксида графита Хофманна-Холста (Hofmann-Holst's) [452]

Так, ещё в 1939 году, **Хофманном** и **Холстом** предложена структура (рис. 121), состоящая из эпоксидных групп, распространённых по базисным плоскостям графита с молекулярной формулой C_2O [452].

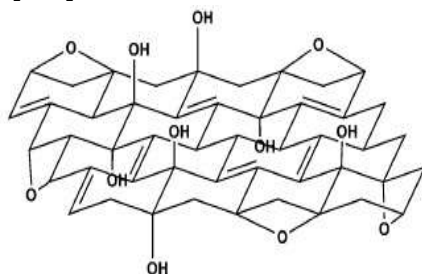


Рис. 122. Структурная модель оксида графита Руесса (Ruess) [453]

В 1946 году **Руесс** предложил вариант модели (рис. 122), в которой в базисные плоскости графита введены гидроксильные

группы, при этом базисные плоскости, в отличие от модели Хофманна и Холста, имевшей sp^2 -гибридизацию, гофрированы и изменены на sp^3 -гибридизацию [453].

В 1969 году Шольц и Боем предложили модель, в которой полностью удалили эпоксидные и эфирные группы, заменяя хиноидные разновидности в гофрированной базисной поверхности [454]. На рис. 123 изображена структурная модель оксида графита, предложенная Шольцем и Боемом.

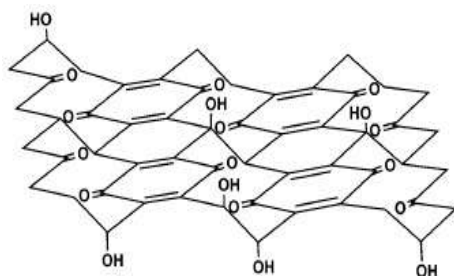


Рис. 123. Структурная модель оксида графита, предложенная Шольцем и Боемом (W. Scholz and H. Boehm)

Существуют ещё несколько моделей, но наибольшую популярность приобрела модель **А. Лерфа** и **Я. Клиновского** (рис. 124). Верхняя часть рисунка 124 заимствована из работы [449], а нижняя, из работы [455].

Оксид графита (гидроокись графита, графитовая кислота) не имеет постоянного состава. При максимальной степени окисления его брутто-формула может варьировать в пределах от C_2O до COH , т.е. представляет собой $(C_2O)_x (COH)_{x-1}$, где $0 < x < 1$ [456]. Каждая частица оксида графита максимальной степени окисления представляет собой одиночный графеновый лист, по обе стороны которого находятся гидроксильные группы и кислород, насыщающие свободные связи углеродных атомов, составляющих структуру графена. **Поэтому, этот материал можно называть также оксидом графена** [457]. Оксид графена обра-

зует устойчивые водные суспензии и легко восстанавливается, частично теряя кислород и гидроксильные группы при сушке, нагреве, а также при интенсивном освещении и действии химических восстановителей.

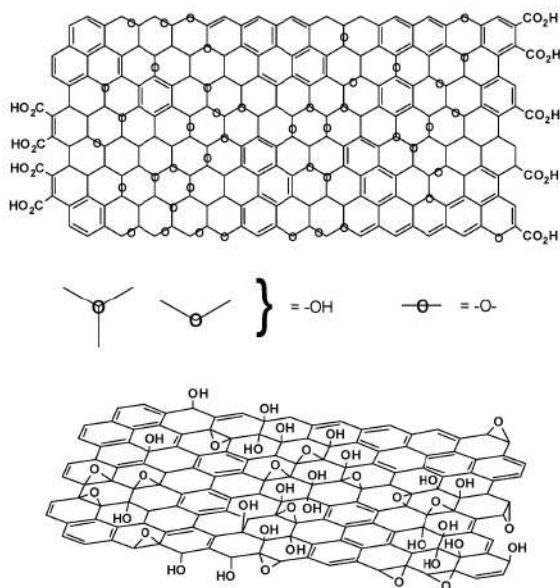


Рис. 124. Вариации модели Лерфа-Клиновского с указанием неопределённости относительно присутствия или отсутствия карбоновых кислот на периферии базисной плоскости графитовых пластинок оксида графита

После полного восстановления оксида графена образуется графен. Это обстоятельство обеспечивает возможность получения графеновых пленок на любых смачиваемых водой подложках, путем осаждения пленок оксида графена из водных суспензий и последующего восстановления. Однако результаты исследований, отмеченные в работе [446], указывают на наличие существенных ограничений, препятствующих созданию технологии получения графена, основанной на использовании оксида гра-

фита. Важнейшим препятствием является необходимость обеспечить условия предельного окисления графита для получения оксида графена. С этой целью, во время окисления графита применяется ультразвуковое воздействие, при котором происходит уменьшение размеров частиц получаемого оксида графена до 5-7 микрометров [458]. Еще одной проблемой является образование в частицах оксида графена многочисленных дефектов углеродного слоя, вызванных сменой гибридизации углерода с sp^2 на sp^3 при взаимодействии с кислородом [446]. Указанные обстоятельства существенным образом ограничивают возможности использования оксида графита при получении графена для структур электронных приборов [459].

Считаем необходимым отметить, что коллектив исследователей из Великобритании и США предложил метод нанесения плёнок моно- и многослойного графена из жидкой фазы [460]. Для реализации метода, на 300 нм подложку SiO_2/Si наносили раствор оксида графена, который распределялся по подложке в течение некоторого времени. После этого подложку подвергали центрифугированию, и над её центром продувался азот. Одно- и двухслойные плёнки графена получались при вращении подложки со скоростью $n = 8000 \text{ об./мин.}$ При 6000 об./мин. получались плёнки, состоящие из 4-5 слоёв, а 7-8 слоёв были получены при скорости вращения $n = 4000 \text{ об./мин.}$ Более толстые плёнки получались при скорости вращения до 2000 об./мин. или путём повторения осаждения раствора оксида графита с последующим центрифугированием. Одинаковые тонкие плёнки воспроизводились почти во всех случаях. Полученная указанным методом плёнка, могла быть перенесена с помощью слоя полиметилметакрилата на любую подходящую подложку, а затем восстановлена до графена. Из числа полученных, одно- и двухслойные плёнки графена имели максимальную прозрачность - 96 %.

11.2.4.2. Синтез графена методом жидкофазного отслоения от графита

Не менее интересной оказалась работа, выполненная группой исследователей, которая задалась целью разработать метод получения графена не из окисленного графена, а отслоением от графита, при этом ставилась задача, чтобы осуществить масштабное производство графена при относительно низких затратах [461]. В указанной работе отмечалось, что отделение графенового слоя от графита посредством смесителя с большим усилием сдвига, позволяет в соответствующих стабилизирующих жидкостях производить бездефектный графен в относительно большом количестве. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния света показала, что отслоение происходит после того, как локальная скорость сдвига превышает 10^4 с^{-1} . Работы проводились на лабораторном смесителе фирмы Сильверсон (Silverson) модели *L5M* (Великобритания), который генерирует высокий сдвиг, благодаря минимальному зазору ($\approx 120 \text{ мкм}$) между ротором и статором.

Лабораторные смесители «Silverson» модели *L5M*, - лабораторные турбулентные смесители, обладающие многоцелевым назначением и многофункциональностью, и могут применяться в процессах смешивания, блендирования, эмульгирования, гомогенизации, дезинтеграции, размельчения частиц, гелеобразования и растворения многокомпонентных смесей. Эффективность работы смесителей указанной модели обеспечена высокоскоростным сдвигом и уникальными конструкционными особенностями насадок и головок. Указанная модель предназначена для научных исследований, разработки рецептур и т. п. В модели *L5M* управление смесителем осуществляется посредством жидкокристаллического экрана с цифровым тахометром, предусмотрено электронное регулирование скорости смешивания. Конструкция сме-

сителя включает в себя программируемый встроенный таймер и визуальное воспроизведение значений силы тока в амперах. Электродвигатель однофазный, 220В, мощность двигателя, - 250Вт. Максимальная скорость вращения ротора - 8000об./мин., при полной нагрузке, - 6000об./мин. Максимальный объём ёмкости, - 12 литров. Смесительный блок легко перемещается по всей высоте стойки кнопками, расположенными на узле двигателя. Головка и насадки выполнены из высококачественной нержавеющей стали. Корпус смесителя имеет белое прочное полиамидное покрытие, которое легко очищается. Плоское основание под емкостью, накрывается сменной несскользящей подставкой, стойкой к воздействию большинства растворителей. Смеситель поставляется в комплекте с универсальной дезинтеграционной головкой для измельчения (1 шт.), ситом большого сдвигового усилия с квадратными отверстиями (1 шт.), стандартной головкой для эмульгирования и ситом для эмульгирования (1 шт.). Внешние (габаритные) размеры: 305×508×920мм. Конструкция смесителя предусматривает электронное регулирование скорости смешивания, программируемый встроенный таймер и визуальное воспроизведение значений силы тока в амперах.

На рис. 125 изображены: а - лабораторный смеситель «Silverson» модели L5M; б - смесительная головка $D=32\text{мм}$; в - смесительная головка $D=16\text{мм}$. Ротор (слева) изображён отдельно от статора; D - суспензии графена, включающие в себя - N-метил-2-пирролидон (NMP) и водный раствор поверхностно-активных веществ (холат натрия, NaC), полученные отслоением от графита, с помощью смесителя с большим усилием сдвига; E - широкое поле, полученное посредством ПЭМ: - изображение сдвига отслоенных графеновых наноллистов (после центрифугирования); F - индивидуальный наноллист; G - многослойные (внизу слева) и однослойные (справа), о чем свидетельствует его электронные дифракции (вставка); H - монослой [показано изоб-

ражение, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ТЕМ) высокого разрешения].

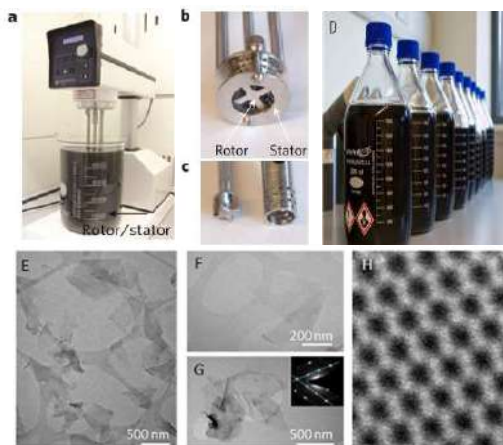


Рис. 125. Производство графена посредством смесителя с большим усилием сдвига [461]

Принцип работы смесителей с большим усилием сдвига основан на интенсивной сдвигающей силе, создаваемой рабочей головкой, состоящей из ротора/статора, с минимальным зазором между ротором и статором, а также материалом, из которого изготовлена рабочая головка. Работа смесителя состоит из нескольких стадий:

1. быстрое вращение ротора создаёт мощное разряжение, что приводит к засасыванию образца (компонентов) внутрь рабочей головки;

2. благодаря разряжению, компоненты, попадая внутрь рабочей головки в зазор между статором/ротором, подвергаются измельчению;

3. измельченные частички образца, благодаря центробежной силе, выталкиваются через стенки статора за пределы рабочей головки, дополнительно измельчаясь;

4. в рабочую головку поступает новая порция образца, подлежащего измельчению.

На рис. 126 изображены: *i* - гистограмма толщины наноллистов, отслоенных от поверхности образца. Толщина наноллистов измерена с помощью АСМ. Присутствие монослоев было подтверждено характеристиками рамановской спектроскопии (вставка); *j* - рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС); *k* - спектры комбинационного рассеяния света отслоенных образцов (NMP), измеренные на тонких плёнках; *l* - информация, полученная с помощью рамановской спектроскопии и РФЭС.

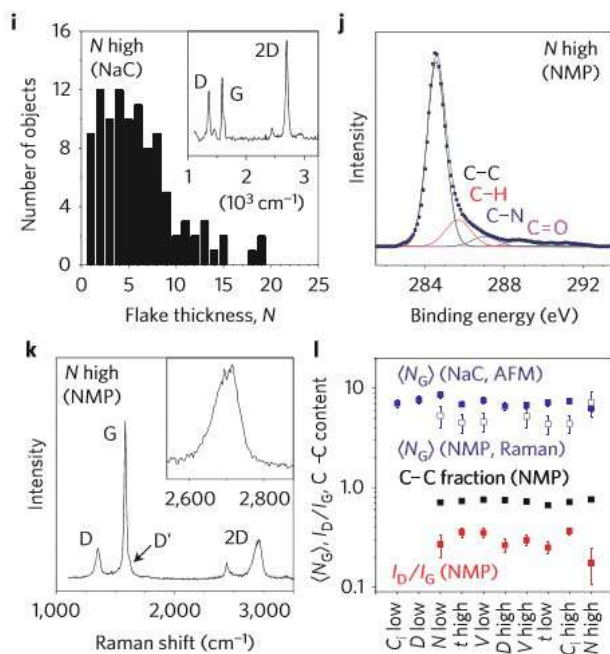


Рис. 126. Гистограмма толщины наноллистов, отслоенных от поверхности образца; характеристики рамановской спектроскопии, спектры КР и информация, полученная с помощью КР и РФЭС [461]

Считаем необходимым отметить, что смешивание с большим усилием сдвига широко используется для разделения наночастиц в жидкостях. В настоящей работе, это предполагает разрушение (расслоение) слабо связанных между собой листов в графите, прочность между которыми при смешивании сдвигом ослаблена интеркаляцией.

В процессе проведения эксперимента по расслоению графита в смесителе модели *L5M*, генерирующем высокий сдвиг, применён органический растворитель *N*-метил-2-пирролидон (*NMP*) и водный раствор поверхностно-активных веществ (холат натрия, *NaC*) [461, 462], при этом была поставлена цель получения суспензии в большом объёме.

Параметры эксперимента: диаметр ротора, $D = 32\text{ мм}$; начальная концентрация графита, $C_1 = 50\text{ мг/мл}$; время смешивания, $t = 20\text{ мин.}$; объём жидкости, $V = 4,5\text{ л}$; скорость вращения ротора, $n = 4500\text{ об./мин.}$

Полученную суспензию подвергали центрифугированию. После центрифугирования ($n = 1500\text{ об./мин.}$, $t = 150\text{ мин.}$), суспензия содержала большое количество высококачественных графеновых наноллистов и некоторое количество монослоёв (рис. 125, Е-Н). Чтобы проверить качество полученного графена, исследователи подготовили целый ряд флаконов с дисперсией, в которых сохранялись все компоненты, присутствовавшие в процессе проведения расслоения графита в смесителе и при центрифугировании, в т. ч. и *NMP*, и холат натрия (*вода/NaC*), увеличивая или уменьшая при этом во флаконах, содержание одного из указанных компонентов.

Полученные дисперсии исследовались с помощью ПЭМ и АСМ для измерения размера хлопьев и толщины плёнки до фильтрации, чтобы сформировать слои толщиной $\approx 100\text{ нм}$, которые затем исследовались с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [англ. **XPS (X-ray photoelectron spectroscopy,**

называемую также электронная спектроскопия для химического анализа, которая позволяет получать информацию о химическом и элементном составе образцов (ЭСХА, англ. **electron spectroscopy for chemical analysis**)] и спектроскопии комбинационного рассеяния света (рамановская спектроскопия), (рис. 126, к).

Измерения на ПЭМ показали, что толщина полученных наноллистов находится в диапазоне 300-800 нм, в то время как данные АСМ говорили о том, что типичные толщины нанографена (N_G) включают в себя менее 10 монослоёв, с наноллистами [$(G_N) \approx 5-8$]. Наличие монослоев было подтверждено спектроскопией комбинационного рассеяния (рис. 126, к, вставка). РФЭС не представила доказательства окисления монослоёв, в то время как спектроскопия комбинационного рассеяния света (рамановская спектроскопия) воспроизвела в небольшом количестве 2D- полосы, соответствующие графену с малым количеством листов (вставка) и относительно слабую узкую D- полосу.

Как видно из рис. 126, l, свойства графена были относительно инвариантны, и указывали, что независимо от условий смешивания компонентов, изменяющихся в широком диапазоне, он (графен) хорошо отслаивается, не окисляется, лишён дефектов. Хлопья, полученные по описанной методике, и по размеру, и по качеству практически не отличаются от тех, которые получены с помощью ультразвука.

Максимальная производительность, достигнутая исследователями в процессе проведения экспериментов [461], составляла 1,44 г/ч (при минимальном времени перемешивания). Указанная производительность является максимальной, по сравнению с ранее известными методами получения бездефектного графена.

Если сравнить метод отслоения графена от графита с помощью ультразвука, то затраты энергии составляют тысячи Вт/л, [463], в то время как при использовании смесителя с большим усилием сдвига, затрачивается значительно меньше энергии: $\approx 100 \text{ Вт/л}$ [461].

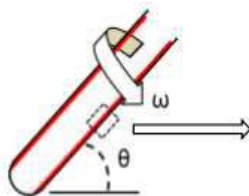


Рис. 127. Схема вихревого струйного устройства для отслоения графена от графита [464]

В работе [464] показано, что графит может расслаиваться благодаря созданию сдвига в очень тонком слое жидкости, находящейся в трубке, наклонённой к горизонтالي под углом 45° и вращающейся с $n = 7000 \text{ об./мин.}$ В проведённом эксперименте (рис. 127) была использована трубка диаметром 10 мм, длиной 160 мм. Однако указанный метод получения графена, не позволяет получить его в большом объёме.

11.2.5. Метод получения графена путём разрезания углеродных нанотрубок

В 2009 году, для образования графеновых структур, было выполнено несколько химических подходов продольного разрезания углеродных нанотрубок. Например, согласно сообщению, изложенному в работе [465], исследователями были получены узкие графеновые наноленты шириной 10-20 нм из композитов нанотрубки-полимерная матрица, обработанных в плазменном разряде. При этом для разрезания углеродных нанотрубок были применены следующие химические подходы:

- 1) обработка многослойных углеродных нанотрубок окислительной смесью $H_2SO_4 - KMnO_4$ [466, 467];
- 2) одновременная интеркаляция лития и NH_3 с последующим быстрым нагреванием до $1000^\circ C$ [468];

3) каталитическое разрезание одно-, двух- и многослойных нанотрубок наночастицами металлов палладия [469] или никеля и кобальта [470];

4) ультразвуковая обработка в органическом растворителе нанотрубок, окисленных в газовой фазе [471].

Как отмечено в работе [438], согласно подходу (1), многослойные углеродные нанотрубки, полученные химическим осаждением из газовой фазы, имеющие диаметр 40-80 нм и включающие в себя 15-20 внутренних слоёв, диспергировали в концентрированной серной кислоте и обрабатывали $KMnO_4$, что приводило их к продольному разворачиванию и образованию окисленных графеновых нанолент с выходом, равным почти 100% (рис. 128). Разворачивание нанотрубок происходит по механизму, близкому к окислению алкенов перманганатом калия в кислоте, где лимитирующей стадией является образование циклического эфира марганцевой кислоты [согласно Википедии, **алкены** (олефины, этиленовые углеводороды) - ациклические непредельные углеводороды, содержащие одну двойную связь между атомами углерода, образующие гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n}]. Атомы углерода при двойной связи находятся в состоянии sp^2 - гибридизации, и имеют валентный угол 120° . Простейшим алкеном является этилен (C_2H_4).



Рис. 128. Образование графеновых нанолент из углеродных нанотрубок: постепенное разворачивание одной из стенок нанотрубки с образованием наноленты [466]

Реакция с перманганатом калия происходит последовательно на соседних атомах, в отличие от реакции с концентрированной азотной кислотой, в которой атака иона нитрония происходит по случайным участкам. В результате, наноленты сохраняют длину до 4 мкм. Образующиеся окисленные графеновые наноленты отличаются высокой растворимостью в воде, спирте и других полярных растворителях. Для улучшения проводимости таких нанолент необходимо их восстановление гидразином или водородом. Реакция с гидразингидратом в присутствии додецилсульфата натрия обеспечивает восстановление нанолент и возвращение им электрической проводимости [466].

Второй подход основан на одновременной интеркаляции Li и жидкого NH_3 в многослойные нанотрубки с последующим расщеплением вначале соляной кислотой (HCl), а затем термической обработкой [468]. В связи с тем, что при интеркаляции в графит лития и аммиака межслоевые расстояния увеличиваются до 6,62 Å, предполагалось, что для нанотрубок, подобное расширение решётки приведёт к разрушению стенок и их разворачиванию. Поэтому, до интеркаляции проводят «обрезку» и раскрытие концов нанотрубок в смеси $H_2SO_4 - HNO_3$. С учётом описанного, авторы работы [468] предложили следующий механизм разворачивания нанотрубок: процесс начинается на дефектах, где проще происходит внедрение комплекса $Li(NH_3)_n$ и отщепление графеновых слоев. Вновь образовавшиеся графеновые слои содержат на краях атомы водорода или аминогруппы. Затем, при обработке HCl , экзотермическая реакция с литием и нейтрализация аммиака способствуют дальнейшему разворачиванию нанотрубок. Процесс завершается термообработкой материала при $1000^\circ C$, что приводит к еще большему его расширению, по аналогии с образованием расширенного графита (РГ) из интеркалированного соединения графита (ИСГ). Конечными продуктами являются как графеновые наноленты, так и стопки графенов. Вы-

ход графеновых нанолент при этом достигает 60 % [438].

В третьем, каталитическом подходе [469], нанотрубки, содержащие 10 % Pd , подвергали микроволновой обработке в водной среде. Продукты состояли из графеновых стопок толщиной в 3-20 листов и шириной 1-3 мкм. Такие размеры, по всей вероятности, являются результатом «самосшивания» небольших листов и нанолент с минимизацией поверхностной энергии системы. Методом ПЭМ подтверждено отсутствие частиц катализатора (Pd) в графеновых листах. Это даёт повод предположить, что наночастицы палладия закрепляются на дефектных участках неразвернутых нанотрубок. Вместе с тем, отмечена важность кислородсодержащей жидкой среды. Метод перспективен для получения допированных графенов из допированных нанотрубок и указывает на возможность получения композитов нанотрубки-графен. Авторы работы [470] наносили на поверхность нанотрубок частицы Co или Ni , а затем проводили каталитическое гидрирование в токе аргона и водорода (в результате которого образовывался метан) для продольного разворачивания нанотрубок. Таким же путем были получены допированные азотом наноленты из допированных нанотрубок. Наноленты имели ширину 15-40 нм и длину 100-500 нм.

Что касается **четвёртого подхода** [471], то здесь предлагается выполнять разворачивание многослойных нанотрубок в два этапа: первоначально трубки нагревают при $500^{\circ}C$ на воздухе, что приводит к окислению стеночных дефектов и концов нанотрубок, а затем проводится диспергирование в 1,2-дихлорэтаноле в присутствии поли-(m -фениленвинилена с 2,5-диоктилокси- n -фениленвинилена), во время которого прокаленные нанотрубки эффективно разворачиваются, начиная с дефектных мест, с образованием нанолент (выход $\approx 2\%$). Одно-, двух- и трехслойные наноленты имели ширину 10-30 нм. Как отмечено в работе [438], на основе графеновых нанолент был создан полевой транзистор

с превосходными характеристиками. Следует также отметить, что возможно обратное превращение окисленных графеновых листов в растворимые нанотрубки [472]. Это было достигнуто путем ультразвуковой обработки оксида графена в 70 %-ной азотной кислоте. Сначала происходит разложение оксида графита до полиароматических углеводородов, которые затем под действием кавитации конденсируются в свернутые углеродные структуры.

11.3. Дефекты в графене

Как известно, идеальный графен состоит исключительно из атомов углерода, каждый из которых находится в состоянии sp^2 -гибридизации, связан прочными ковалентными связями с тремя соседними атомами, в результате чего, атомы располагаются в вершинах правильных шестиугольников. Однако, в зависимости от способа получения графена, в его структуре появляются топологические дефекты, т. е. кроме гексагонов в структуре появляются четырёх-, пяти-, семи- или восьмиугольники. Наличие в графеновых слоях подобных дефектов доказано экспериментально [473, 474]. Эти дефекты появляются на стадии получения или очистки графена, в результате ионной бомбардировки и т. п., что приводит к образованию замкнутых каркасных структур. Замкнутые каркасные углеродные наноструктуры образуются в случаях, если количество топологических дефектов соответствует числу, определяемому теоремой Эйлера для полиэдров.

В 1752 г. Л. Эйлер, опубликовал работу [475], в которой представил формулу, связывающую между собой количество граней трёхмерного многогранника. В оригинальной работе автора, формула приводится в виде:

$$S + H = A + 2 ;$$

здесь S - количество вершин, H - количество граней, A - количество рёбер.

Искривление графеновой плоскости, вызванное топологическими дефектами, может быть положительным или отрицательным. Так, искривление слоя четырехугольником или пентагоном (т. е. топологическими дефектами 4 или 5) принято называть положительным. Деформация слоя топологическими дефектами, число сторон у которых больше шести, считается отрицательной [476-479]. Наличие пятиугольных ячеек приводит к сворачиванию атомной плоскости в конус. Семиугольные ячейки приводят к искривлению атомной плоскости и образованию седловидных поверхностей. В случае если имеет место комбинация этих дефектов и нормальных ячеек, то могут образоваться поверхности различных форм. Топологические дефекты графеновых слоёв привлекают особое внимание исследователей, так как они влияют на электронные, механические и упругие свойства углеродных наноструктур [480-482].

11.4. Физико-химические свойства графена

Считаем необходимым отметить, что исследователи заинтересованы в изучении не только однослойного, но также двуслойного и многослойного графена, включающего в себя до 10 слоёв. Особое внимание научного сообщества к графену обусловлено его уникальными физико-химическими свойствами такими как:

- графен представляет собой истинно двумерный атомный кристалл, являясь самым тонким, из числа когда-либо полученных веществ: его толщина равна размеру одного атома углерода [383];

- графен является самым прочным материалом: в работе [483] приведены результаты измерения механических свойств

графена, выполненные методом наноиндентирования. С целью получения одинаковых напряжений в процессе наноиндентирования, исследователями рассматривались графеновые плёнки шириной 1,5-4 мкм и длиной 0,8-1,2 мкм [483].

Этот тип геометрии графеновых плёнок имеет длину, достаточную для проведения эксперимента, в то же время эта длина недостаточна для того, чтобы нагрузить её механической нагрузкой ниже предела, который может быть обнаружен измерительной системой установки. На рис. 129 представлена схема наноиндентирования подвешенного графенового листа. Эксперимент был проведён с помощью изготовленного по специальному заказу устройства-сементора (от англ. **SEM**, - **scanning electron microscopy**, - сканирующая электронная микроскопия).

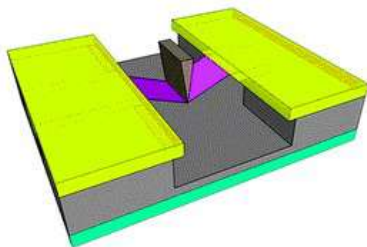


Рис. 129. Схема наноиндентирования подвешенного графенового листа [483]

На рис. 130 изображена установка для проведения механических испытаний. В процессе эксперимента, прикладываемая по центру графеновой ленты нагрузка, с помощью иглы, имеющей форму клина, вызывает деформацию растяжения. Величина приложенной нагрузки и прогиб ленты регистрировались измерительным устройством установки для механических испытаний.

Экспериментально полученные данные:

- значение модуля Юнга оказалось равным $1,093 \text{ ТПа}$,
- значение остаточного напряжения, - $0,023 \text{ ГПа}^{-1}$.

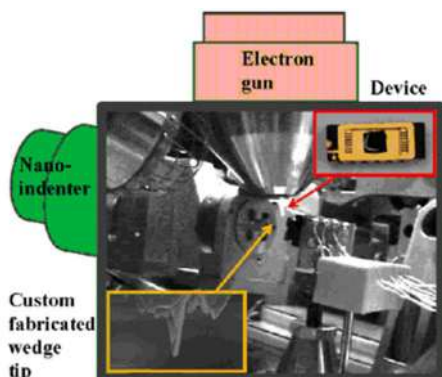


Рис. 130. Установка для механических испытаний графенового листа [483]: electron gun - электронная пушка; device - устройство для фиксации образца (изображено на рисунке в правом верхнем углу в красной рамке); nanoindenter - наноиндентер (наномеханический модуль); custom fabricated wedge tip - изготовленная по специальному заказу наконечник-игла (на рисунке изображена в левом нижнем углу в жёлтой рамке)

В работах [484, 485] авторы исследовали упругие свойства графеновых листов разной толщины при помощи АСМ. На рис. 131 представлена схема наноиндентирования на АСМ подвешенных графеновых мембран.

Так, на рис. 131, а, изображён монослой графена, расположенный на поверхности предметного столика, включающего в себя отверстия диаметром 1 и 1,5 микрон, что позволяет создавать серии автономных мембран различного диаметра.

Бесконтактный режим АСМ-изображений (рис. 131, б) показывает, что графен образует плоские мембраны, которые «прилипают» к вертикальным поверхностям отверстия предположительно по причине присутствия Ван-Дер-Ваальсовых сил.

Упругие свойства графеновых пленок были исследованы наноиндентированием над каждым центром отверстия поверхности листа иглой кантилевера атомно-силового микроскопа (ХЕ-100, Park System), как показано на рис. 131, с. По причине высо-

кой прочности пленок, применялись кантилеверы с алмазными наконечниками. Упругость графенового листа тестировали приложением нагрузки, вызывающей прогиб листа с постоянной скоростью до определённого значения, после чего, нагрузку снимали и контролировали возврат графеновой поверхности в исходное положение.

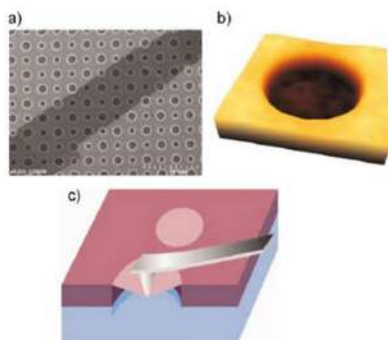


Рис. 131. Схема наноиндентирования подвешенных графеновых мембран на АСМ [485]: а - сканирование большого участка графена, охватывающего множество отверстий диаметром 1 и 1,5 мкм; б - топография подвешенного графена на АСМ (глубина отверстия около 3 нм); в - схема наноиндентирования мембраны подвешенного графена

В другом тесте графен вновь прогибали с постоянной скоростью, но нагрузку не снимали вплоть до разрыва графенового листа. Оказалось, что однослойный графен имеет предел прочности на растяжение, равный 42 Н/м , что соответствует прочности 130 ГПа , если говорить об объёмной нагрузке. Значение модуля Юнга (модуль продольной упругости) оказалось равным: $E \approx 1 \text{ ТПа}$. Учитывая уникальные механические свойства графенового листа (он более прочен и гибок, чем сталь), графен может найти широкое применение при создании современных механических наноустройств на его основе в том числе, мембран, вибраторов, гибких сенсорных экранов и т. п.

Авторы работы [486] используя метод сканирующей туннельной спектроскопии показали, что, когда длина волны искривлённого графена не превышает 4\AA , его электронные свойства остаются без изменений. С увеличением числа слоев, энергетическая щель графена уменьшается. В частности, отмечено, что величины энергетической щели для полевого транзистора на основе монослойного и бислойного графена соответственно равны: $\approx 6,5\text{эВ}$ и $1,5\text{эВ}$. Наряду с этим установлено, что электронные свойства графена значительно превосходят свойства углеродных нанобъектов, в том числе углеродных нанотрубок, благодаря высокой площади поверхности и электрической проводимости. Периодическая модуляция графена (ПМГ), вызванная наноструктурированными поверхностями, значительно изменяет его электронные свойства. Расчеты электронной структуры модели ПМГ показали, что в зависимости от периодичности механического изгиба, появляется возможность настраивать ширину запрещенной зоны графена в пределах $0,14 - 0,19\text{эВ}$ [487];

- графен является непроницаемым материалом для стандартных газов, в том числе и для гелия [368];

- у графена очень высокая теплопроводность: $\approx 5300\text{Вт/м}\cdot\text{К}$ [488], что приблизительно в 2,5 раза больше, чем у алмаза, теплопроводность которого считалась наибольшей, из числа известных материалов. Учитывая то, что устойчивая работа электронных устройств в значительной степени зависит от температуры, выделяющейся в процессе их работы, специалистами постоянно ведётся поиск материалов, способных рассеивать это тепло. Поэтому указанная теплопроводность графена могла бы решить проблему отвода тепла в устройствах нанoeлектроники. Здесь следует отметить, что высокая теплопроводность графена обусловлена структурным совершенством тех небольших образцов, на которых она была измерена. К сожалению, теплопроводность уменьшается при увеличении размеров образцов: так, коэффици-

ент теплопроводности графенов длиной от 1 до 5 мкм снижается в диапазоне от 5000 до 3000 Вт/м·К;

- графен обладает максимальной подвижностью носителей заряда (электронов) по сравнению с известными материалами (**подвижность носителей заряда** - коэффициент пропорциональности между дрейфовой скоростью носителей и приложенным внешним электрическим полем). Подвижность определяет способность электронов и дырок в металлах и полупроводниках реагировать на внешнее воздействие. Размерность подвижности: $\text{м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ или $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Фактически подвижность численно равна скорости носителей заряда при напряженности электрического поля в 1 В/м). Высокая подвижность носителей заряда делает графен перспективным материалом для использования в самых различных приложениях, в том числе, как будущую основу нанoeлектроники [489] и возможную замену кремния в интегральных микросхемах. Одно из наиболее привлекательных свойств графена - его отличные электронные качества. Подвижность носителей заряда до $200000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ была измерена при комнатной температуре для графена, расслоенного от ВОПГ [490, 491]. Для сравнения, подвижность носителей заряда в *Si* составляет около $1400 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ [492], в *GaAs* около $8500 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ [493] и в *InSb*, около $78000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ [494]. Весьма важным является также тот факт, что подвижность не зависит от температуры и от изменения концентрации носителей [495]. Перенос электронов является баллистическим в субмикронном масштабе [391].

Для эпитаксиального графена на *SiC* (000–1) подвижность составляет около $29000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, что было измерено в работе [496]. Для многослойного эпитаксиального графена на *SiC* (000–1) подвижность составляет $250000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, что было определено в процессе проведения экспериментов по переносу в дальней инфракрасной области [497].

Носители заряда в графене являются безмассовыми дираков-

скими фермионами (эффективная масса равна нулю), [391, 401, 404, 498]. Чтобы понять, в чём необычность поведения носителей электрического заряда в графене, необходимо сравнить их с движением обычных электронов в обычном проводнике. Как отмечено в работе Нобелевского лауреата А. Гейма и Ф. Кима [388], так называемые «свободные» электроны, характеризующие электрический ток в металле, фактически не свободны: они ведут себя не так, как электроны, движущиеся в вакууме. Они несут электрический заряд и, соответственно, оставляют дефицит заряда в атомах металла, от которых они оторвались. Следовательно, при движении через кристаллическую решётку они взаимодействуют с создаваемыми ими электростатическими полями, которые или отталкивают, или притягивают их сложным образом. Электроны движутся так, как если бы они имели массу, отличающуюся от массы обычных электронов, т.е. как если бы они имели эффективную массу. Физики такие носители заряда называют квазичастицами. Эти заряжённые частицы движутся в проводящем металле со скоростями значительно меньшими, чем скорость света. Поэтому к их движению не применяют поправки, определяемые теорией относительности Эйнштейна. Таким образом, взаимодействия квазичастиц в проводнике можно описать только в представлениях классической ньютоновской физики, или «обычной» квантовой механики (т. е. нерелятивистской). При движении в структуре углеродных атомов графена, электроны ведут себя подобно квазичастицам. При этом необходимо отметить, что в графене, квазичастицы, несущие заряд, ведут себя совсем не так, как электроны. Они больше похожи на нейтрино, - элементарную частицу с почти нулевой массой. В соответствии с названием, «нейтрино» (итал. **neutrino**, - маленький, нейтральный) электрически нейтрален, а квазичастица в графене, несёт такой же электрический заряд, как электрон. Но, в связи с тем, что нейтрино перемещаются почти со скоростью света, описывать их

поведение независимо от их энергии и импульса необходимо в понятиях теории относительности. Квазичастицы в графене также движутся с большими постоянными скоростями, несмотря на то, что они, по сравнению со скоростью света, примерно в 300 раз меньше, а их поведение близко к релятивистскому поведению нейтрино. Релятивистский характер квазичастиц в графене делает обычную нерелятивистскую квантовую механику непригодной для описания их взаимодействий. Поэтому приходится применять одну из более сложных из теоретических основ физики - релятивистскую квантовую механику, называемую в настоящее время квантовой электродинамикой. Эта теория имеет собственный язык, основой которого является вероятностное уравнение, названное по имени английского физика Поля Дирака [**Поль Адриен Морис Дирак** (англ. **Dirac, Paul Adrien Maurice**), 08.08.1902 (Бристоль) - 20.10.1984 (Таллахасси, штат Флорида), - английский физик, один из создателей квантовой механики, иностранный член-корреспондент АН СССР (1931). Разработал релятивистскую теорию движения электрона (уравнение Дирака, 1928 год), предсказавшую позитрон, а также аннигиляцию и рождение пар. Предложил метод вторичного квантования. Заложил основы квантовой электродинамики и квантовой теории гравитации. Нобелевскую премию получил совместно с Эрвином Шредингером (1933)]:

- в графене квантовый эффект Холла наблюдался при комнатной температуре [404, 499, 500];

- графен исключительно хорошо проводит электрический ток [501]. Высокая электропроводность графена обусловлена его идеальной кристаллической решеткой. Электроны могут перемещаться по ней, не испытывая рассеяния на несовершенствах или чужеродных атомах. Благодаря большой прочности межатомных связей, даже отталкивание от окружающих углеродных атомов, неизбежно испытываемое электронами в графене при комнатной

температуре, сравнительно слабо. Электроны проводимости в графене движутся намного быстрее, чем в обычных металлах и полупроводниках, как если бы они имели гораздо меньшую массу;

- графен по своим свойствам является полуметаллом, т. е. полупроводником с малым перекрытием зоны проводимости и валентной зоны [502]. Считаю необходимым отметить, что, как известно, электропроводность материалов обеспечивается подвижностью электронов в атомах. Например, в металлах, некоторое количество свободных электронов находятся в так называемой зоне электропроводности, что позволяет им совершать беспрепятственные перемещения между атомами. У полупроводников же, имеется ещё и так называемая запрещённая зона, через которую электронам необходимо перепрыгнуть, чтобы материал приобрёл свойство электропроводности. Что касается графена, то, несмотря на то, что он является полуметаллом, у него нет запрещённой зоны, через которую электронам необходимо перепрыгнуть. В графене электроны свободно перемещаются, а это в свою очередь создаёт серьёзную проблему, а именно, транзистор из графена нельзя выключить полностью, то есть в устройстве, содержащем такой транзистор, будет иметь место постоянная утечка электроэнергии. Но в этом и заключается положительная сторона графена: благодаря тому, что на массу электрона графена практически не влияют электрические поля других заряжённых частиц, так как их нет рядом с ним, то он способен передвигаться с огромной скоростью. Скорость передвижения электрона настолько большая, что эту скорость можно описать только с помощью теории относительности Эйнштейна, а сам графен сравнивать с ускорителем частиц. Такая уникальная скорость передвижения электронов позволяет им весьма чутко реагировать на высокочастотные электромагнитные поля, а это означает, что графеновый транзистор будет включаться и выключаться с гра-

ничной частотой, значительно превышающей частоту современных кремниевых транзисторов, что позволит создавать сверхскоростные транзисторы нового поколения. Так, в работе [503], сотрудники лаборатории *IBM* сообщили об успешной разработке графенового транзистора, работающего на рекордной частоте 100 ГГц . Эта скорость пока недостижима для транзисторов, изготовленных по кремниевой технологии.

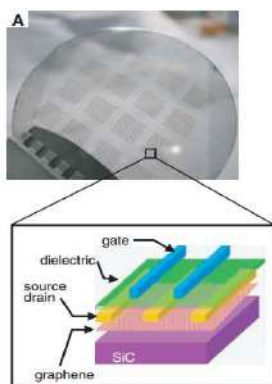


Рис. 132. Полевой транзистор, изготовленный на 2-х дюймовой графеновой пластине [503]: (gate - затвор; dielectric - диэлектрик; source drain - сток; graphene - графен)

На рис. 132 изображен полевой транзистор [field-effect transistors (FETs)], изготовленный на 2-х дюймовой графеновой пластине и схема его поперечного сечения;

- проводимость многослойного графена толщиной $\approx 2\text{ нм}$ составляет $1,6 \cdot 10^7\text{ S/m}$, что значительно выше, чем проводимость оксида индия, олова и других металлических пленок такой же толщины [504].

- графен прозрачен, каждый слой поглощает $\approx 2,3\%$ света, что исключает его прямое визуальное наблюдение (для глаза он не видим). Исследование оптических характеристик однослойного и многослойного графена выполненное в работе [505] показывает, что число слоёв графена и его физические свойства могут

быть надёжно идентифицированы с помощью оптического микроскопа. Для улучшения визуального наблюдения слои графена размещают на стекле, активированном флюоресцентным красителем [506]. Авторами была разработана специальная методика, позволяющая отличать участки однослойного от участков многослойного графена. При этом было установлено, что увеличение числа слоёв графена приводит к изменению цвета образца.

Согласно другой методике, разработанной авторами работы [507], образцы графена подвергают обработке кислородной плазмой. В результате указанной обработки, образцы однослойного графена сильно фотолюминесцируют, в то время как двух- и более многослойные графены, остаются нелюминесцирующими. Значение коэффициента пропускания света для механически отслоенного графена составляет 97,7% [508].

В работе [509], приведено теоретическое значение коэффициента пропускания света (η) для свободно висящего графена, которое также равно:

$$\eta = (1 + 5\pi\alpha) - 2 \approx 1 - \pi\alpha \approx 97,7\%;$$

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137};$$

здесь: α - постоянная тонкой структуры; e - заряд электрона; \hbar - постоянная Планка; c - скорость света в вакууме.

Для высококачественного графена, синтезированного методом химического осаждения из газовой фазы, значение коэффициента пропускания света составляет 97,4 % [427];

- температура плавления графена была определена методом Монте-Карло (МК) в процессе плавления графита, образованного 16128 атомами (рассматривались также системы меньшего размера), при периодических граничных условиях [510]. По оценке авторов работы, верхний предел температуры T_m для графена, должен составлять 4900 K ;

- поверхностная плотность графена равна $0,77 \text{ мг/м}^2$, что можно подтвердить элементарным расчётом [511].

11.5. Применение графена

11.5.1. Суперконденсаторы на основе графена

В работе [512] сообщалось, что в настоящее время появилось новое семейство эффективных накопителей статических электрических зарядов на основе графена, используемых для изготовления обкладок суперконденсаторов. Благодаря тому, что графен является самым тонким материалом в природе, обладает высокой проводимостью, хорошей термической стабильностью и химической инертностью, на его основе могут быть изготовлены суперконденсаторы с рекордной емкостью. В таких конденсаторах число обкладок велико, а расстояние между обкладками с противоположными зарядами измеряется нанометрами. Достоинство такого суперконденсатора заключается в высокой скорости зарядки и разрядки и большой плотности энергии. Поэтому они потенциально способны запасать электричество в десятки и даже сотни раз эффективнее обычных конденсаторов.

С этой целью были проведены исследования конденсаторов, составленных как из слоя графена и близлежащего металлического электрода [513], так и из двух слоев графена [514, 515]. В работе [515] слои графена удалось разделить изолирующими наночастицами размером порядка 10 нм, в результате чего были достигнуты рекордно высокие величины удельной емкости. Необходимо отметить, что теоретическое моделирование свойств конденсаторов на основе графена должно основываться на учете таких факторов, как точная геометрия структуры, типа краев графена, распределение внешнего потенциала заряда (в том числе, потенциала примесей), квантовых эффектов, и эффектов кулоновского взаимодействия. В частности, в работе [516] показано, что простая феноменологическая модель электростатики графена

дает неверные результаты для квантовой емкости графеновых структур из-за игнорирования электрон-электронных взаимодействий и пространственной неоднородности распределения заряда. Метод функционала плотности для графена хорошо подходит для моделирования графеновых конденсаторов, т. к. все перечисленные факторы могут быть учтены с достаточной точностью при расчетах с его использованием.

Современные суперконденсаторы с использованием графена запасают примерно такое же количество электричества на единицу массы, как лучшие серийные элементы, и как показывают исследования, теоретические пределы пока еще не достигнуты [512]. Так, конденсаторы на основе графена, созданные группой Канера [517], хотя запасают то же количество энергии, что и обычные аккумуляторы, но заряжаются и разряжаются в сотни раз быстрее. Несмотря на это, существует ряд трудностей в использовании графена для подобных приложений; в частности, доля необратимой емкости в таких конденсаторах слишком велика, что, вероятно, связано с дефектной структурой используемого графена [518].

11.5.2. Применение графена в качестве бронезащитного средства

Не менее важным может оказаться применение графена в качестве бронезащитного средства, способного защитить человека от обстрела пулями. В работе [519], опубликованной в журнале Science сообщается, что графен превосходит сталь и композитный кевлар в способности выдерживать обстрел пулями.

Считаем необходимым ещё раз отметить, что атомный монослой графена, являющийся строительным блоком графита, известен своей исключительно высокой прочностью и жёсткостью,

благодаря гексагональной решётке с ковалентно связанными атомами углерода. Ранее проведённые измерения плоскости графена методом наноиндентирования с использованием атомного силового микроскопа показали, что модуль Юнга для этого материала, превышает 1ТПа [484]. В связи с тем, что растягивающие механические напряжения в материале не могут быть переданы быстрее, чем скорость звука $[c \approx (Y/\rho)^{1/2}]$, где Y - модуль Юнга, ρ - плотность материала], неравновесные локальные напряжения, возникающие от инерционного эффекта становятся более важными при динамических нагружениях, которые сопровождаются высокой скоростью деформации, преимущественно от растягивающих нагрузок [520]. Учитывая относительно низкую плотность графена ($\approx 2200\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$ [519] и высокий модуль Юнга, скорость звука в плоскости графена может достигать $c_{\text{II}} \approx 22,2\text{км}\cdot\text{с}^{-1}$, что даёт возможность предположить, что концентрированные напряжения, приложенные в экстремальных условиях, могут быть быстро делокализованы. Как отмечено в работе [519], наноиндентирование служит эффективным способом исследования растягивающих механических характеристик монослоя графена. По существу, это низкоскоростной тест нагружений образца ($\ll 1\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$), при котором скорость деформации для очень тонких образцов может достигать $\approx 10^5 - 10^6\text{с}^{-1}$ [521], в то время как большинство скоростных и высокоскоростных методов определения механических характеристик, в том числе динамический метод испытаний Хопкинсона [522] и баллистические тесты [523], не подходят для тестирования очень тонких образцов.

Для обеспечения высокой скорости нагружения и высокой скорости деформации растяжения тонкой плёнки по причине воздействия на неё пули в момент удара и проникновения, исследователями был улучшен тест на ударное воздействие, вызванное пулей [524]. С этой целью для испытания очень тонких образцов,

был применён лазерный импульс, выстреливающий пулю (**laser-induced projectile impact test, - LIPIT**). Наряду с этим, исследователями были применены μ – пули микрометрического размера сферической формы, изготовленные из обожжённого кремнезёма. В этом прогрессивном методе (LIPIT), микрометрического размера твёрдая сферическая пуля из кремнезёма (μ – пуля), выстреливается с высокой скоростью ($< 3 \text{ км} \cdot \text{с}^{-1}$) и с высокой точностью (отклонение по отношению к поверхности тонкой плёнки составляет менее $1,1^\circ$). Для того чтобы определить энергию, потерянную во время проведения эксперимента, скорость μ – пули измеряется до и после проникновения в тонкую плёнку.

Для того, чтобы получить локализованную, высокую скорость деформации при растяжении на конкретном участке тонкой плёнки (деформация растяжения составляла $\approx 10^7 \text{ с}^{-1}$), в процессе проведения эксперимента использовались многослойные графеновые мембраны [**multilayer graphene (MLG)**] в диапазоне толщин от 10 до 100 нм, что эквивалентно 30-300 графеновым слоям. Толщина *MLG*- мембраны (h) всегда принималась значительно меньше диаметра (D) μ – пули: $D/h \geq 40$, что обеспечивало высокую скорость деформации плоскости на растяжение, позволяя при этом оценить характеристику энергии, затраченную на проникновение пули в мембрану, в зависимости от её толщины. *MLG*- мембраны получали посредством механического отшелушивания (расслоения) высокоориентированного пиролитического графита класса *SPI-1* (рис. 133).

Как показано на рис. 133, А, μ – пуля из кремнезёма диаметром $D = 3,7 \pm 0,02 \text{ мкм}$, приводится в движение за счёт расширения газов, созданных лазерной абляцией золотой плёнки толщиной $\approx 50 \text{ нм}$.

Исследования показали, что графеновые листы рассеивают кинетическую энергию, вытягиваясь в форме конуса в точке удара, после чего возникают радиальные трещины, раскрывающиеся наружу.

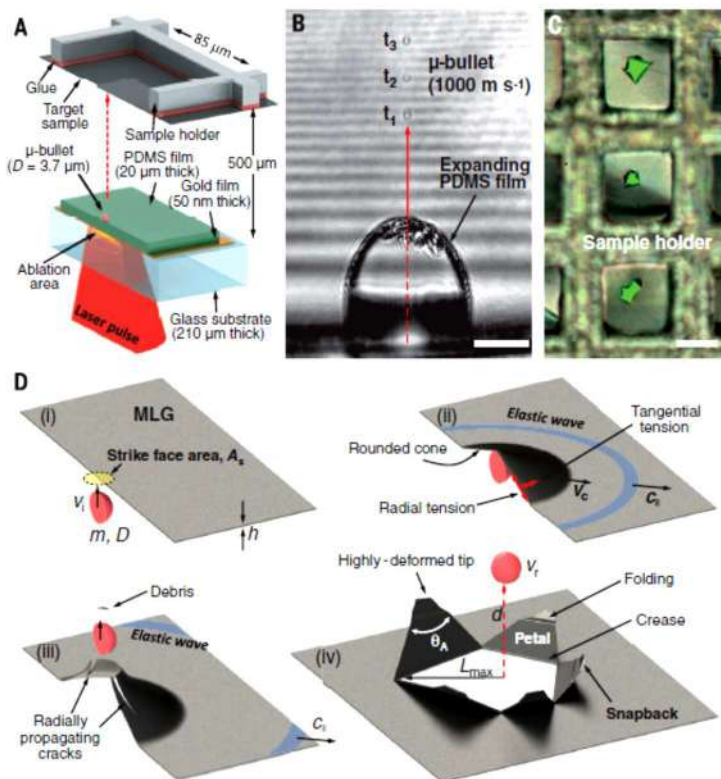


Рис. 133. Микробаллистический эксперимент [519].

A. Glue - клей; target sample - мишень; sample holder - держатель образца; PDMS (polydimethylsiloxane) film ($20\mu k$ thick) - полидиметилсилоксановая плёнка (толщина $20\mu k$); gold film ($50nm$ thick) - золотая плёнка (толщина $50nm$); ablation area - зона абляции; glass substrate ($210\mu m$ thick) - стеклянная подложка (толщина $210\mu m$). B. μ - bullet ($1000m \cdot s^{-1}$) - μ - пуля ($1000m \cdot s^{-1}$); expanding PDMS film - увеличенная полидиметилсилоксановая плёнка. C. Sample holder - держатель образца. D. MLG (multilayer graphene) - многослойные графеновые мембраны; strike face area, A_s - зона ударной поверхности A_s ; elastic wave - упругая волна; tangential tension - тангенциальное растягивающее усилие; rounded cone - вокруг конуса; radial tension - радиальное напряжение; debris - осколки; radially propagating cracks - радиально распространяющаяся трещина; highly-deformed tip - высокодеформированный наконечник; folding - сгиб, petal - лепесток; crease - линия сгиба; snapback - отрыв назад

По заявлению исследователей, трещины являются основным недостатком однослойного графена. Несмотря на это, **графен показал себя в два раза лучше кевлара и может поглощать в десять раз больше кинетической энергии, чем сталь**. По предположению исследователей, использование нескольких слоёв графена или включение его в состав композитной структуры, может оградить материал от образования трещин.

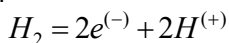
11.5.3. Применение графена в качестве сверхтонкой мембраны

Результаты исследований, опубликованные в журнале Nature [525] показали, что графен, являясь весьма прочным материалом, может пропускать сквозь себя протоны. Благодаря именно этому свойству, - способности протонов проходить сквозь графен, последний (графен) может быть использован в качестве сверхтонкой мембраны, служащей для получения водорода из воздуха, чтобы в дальнейшем использовать его в топливных элементах (ТЭ).

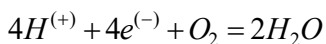
Водородный топливный элемент представляет собой электрохимическое устройство, в котором энергия реакции соединения водорода с кислородом напрямую преобразуется в электричество, минуя малоэффективные, протекающие с большими потерями, процессы горения [526]. Поэтому у топливного элемента энергетический КПД значительно выше традиционных энергетических установок.

Топливные элементы имеют две камеры, разделённые протонообменной мембраной, позволяющей проходить из одной камеры в другую только протонам. Химические реакции в топливном элементе проходят на пористых электродах, - аноде и катоде, активированных катализатором (обычно на основе платины или

других металлов платиновой группы), по следующей схеме. Водород поступает на анод топливного элемента, где его атомы разлагаются на электроны и протоны:



Электроны поступают во внешнюю цепь, создавая электрический ток. Протоны, в свою очередь, проходят сквозь протонообменную мембрану на катодную сторону, где с ними соединяются кислород и электроны из внешней электрической цепи с образованием воды:



Протонообменная мембрана в топливном элементе выполняет роль электролита, как это имеет место в обычной батарее. Она пропускает через себя протоны, задерживая при этом электроны. Таким образом, скопившиеся на аноде электроны создают избыточный отрицательный заряд, а ионы водорода создают положительный заряд на катоде. Во второй камере протоны воссоединяются с электронами (и атомами кислорода), образуя воду. Таким образом, побочными продуктами реакции, являются тепло и водяной пар. Напряжение, возникающее при этом на единичном ТЭ, обычно не превышает $1,1\text{ В}$. Для получения необходимой величины напряжения, ТЭ соединяются последовательно в батареи, а для получения необходимого тока, батареи ТЭ соединяются параллельно. Такие батареи ТЭ вместе с элементами газораспределения и терморегулирования монтируются в единый конструктивный блок, называемый электрохимическим генератором. Как видно из описания, сердцем ТЭ является протонообменная мембрана. Современные мембраны, изготовленные из серийного материала «нафион» имеют толщину, составляющую несколько микрон. Однако даже этот материал не может гарантированно пропускать все атомы водорода и обеспечивать мощный поток протонов. Графен же, как показали исследования, описанные в работе [525], имеет возможность пропускать практически

все протоны, которые сталкиваются с мембраной. Этот эксперимент показал, что графен полностью пригоден для использования его в топливных элементах. Основной проблемой, стоящей на пути применения этого материала в качестве сверхтонкой мембраны для выделения водорода из воздуха в топливных элементах, является себестоимость этих мембран при массовом производстве и срок их службы.

11.6. Графан (graphane)

Группа исследователей в своих работах [527, 528] теоретически предсказала возможность существования структуры, в которой присоединение атомарного водорода к графену, приведёт к деформации первоначально плоского монокристаллического слоя, так как гибридизация всех атомов углерода в новой решётке изменится с плоской sp^2 на тетраэдрическую sp^3 . В результате изменения структуры, из графена, известного как один из наиболее химически инертных материалов, как полуметалл, как материал, обладающий сверхвысокой проводимостью с нулевой запрещённой зоной, образуется новое вещество, обладающее свойствами диэлектрика, названное исследователями **графан** (*Gr*). В этой же работе было описано, что в результате взаимодействия графена с атомарным водородом может образоваться новое вещество с химической формулой CH . Теоретически было обосновано, что кристаллическая структура графана, так же, как и графена, - двумерная гексагональная. При этом атомы водорода присоединяются по обе стороны от плоскости атомов углерода (рис. 134).

Кроме этого, авторы статьи дополнительно рассчитали зонную структуру нового материала, и предсказали, что графан должен быть полупроводником, а также обсудили вероятные спо-

собы получения нового вещества и его возможное применение в электронике. О возможном существовании структуры, в которой графен может химически соединяться с водородом, авторы работы сообщали ещё в 2003 году [529]. Впервые же, информация о графене появилась в 1987 году в работе [530].

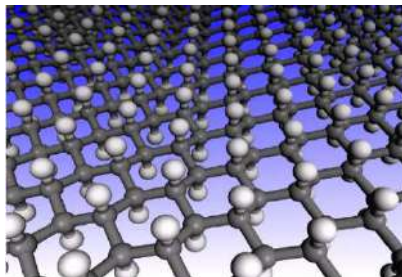


Рис. 134. Кристаллическая структура графана в конформации «кресло» [527]: (атомы углерода изображены в виде сфер, окрашенных в тёмно-серый цвет, а атомы водорода, - в белый. Рисунок представляет собой гексагональную решётку с углеродом в sp^3 - гибридизации)

Экспериментально, графан впервые был получен коллективами из Черногловки и Манчестера в 2009 г. [531, 532].

Как отмечалось в работе [527], по мере перехода от графена к полностью гидрированному графану через промежуточные частично гидрированные структуры, электронные свойства материала должны претерпевать плавные изменения. Поэтому ожидалось, что контроль степени гидрирования исходного графена позволит получать материалы с требуемыми характеристиками.

Исследователям удалось выполнить химическую реакцию графена с водородом. При этом обнаружилось, что новое вещество - графан, при очень низких температурах ведет себя как изолятор. Наблюдения с помощью просвечивающего электронного микроскопа показали, что графан, так же, как и графен, сохраняет гексагональную решётку, но его период становится заметно меньше, чем у графена.

11.6.1. Как же был получен графан?

Для получения графана, в качестве исходного материала использовался кристалл графена, который был получен микромеханическим отшелушиванием от слоёв графита [382], находящийся в верхней части окисленной кремниевой подложки SiO_2 (толщина подложки составляла 300 нм). В том, что получен был именно единичный слой атомов углерода, исследователи убеждались идентификацией по их оптическому контрасту [382, 391] и с помощью рамановской спектроскопии [402]. Затем полученный графен отжигался при температуре $300^\circ C$ в атмосфере аргона в течение 4 часов (эта процедура необходима для очистки кристаллов исходного материала от возможных примесей и загрязнений). На завершающей стадии к атомам углерода необходимо было присоединить именно атомы водорода, что вызывало определённые проблемы, так как для этого требовалось «расщепить» молекулярный водород на атомы, что в течение длительного времени не представлялось возможным. Объяснялось это тем, что для «расщепления» молекулы водорода на атомы, требуется высокая температура, которая могла разрушить прочную гексагональную структуру графена.

Исследователи нашли способ обойти эту проблему, применив для расщепления молекул водорода на атомы электрический разряд. Они подвергли образцы графена воздействию так называемой «direct-current» плазмы, - смеси аргона и молекулярного водорода, находящейся при низком давлении - около 0,1 миллибара (1 миллибар = $100 Pa$). При этом доля H_2 составляла 10 %. «Direct-current» плазма создавалась с помощью разряда между алюминиевыми электродами (отсюда ее название: «direct-current», - «направленный поток»). Чтобы избежать возможного повреждения графеновой плоскости ионами, образующимися в плазме в результате облучения, они (графеновые плоскости) рас-

полагались на расстоянии 30 см от зоны разряда. Благодаря этому приёму, ионы водорода не могли повредить структуру графена, так как на своём длинном пути они теряли эту энергию, передавая ее, например, атомам аргона, которые исполняли роль «носителя» водородной плазмы. Следует отметить, что образцы графена помещали в ток «холодной» водородной плазмы в подвешенном состоянии. Установка графенового образца в подвешенном состоянии объяснялась необходимостью обеспечения доступа атомов водорода к обеим сторонам графенового листа. С этой целью физики-экспериментаторы сконструировали специальный металлический держатель с миниатюрным отверстием, на которое помещался лист графена. Благодаря применению этого приспособления, атомам водорода обеспечивался доступ к обеим сторонам графенового листа. В противном случае, если бы, например, лист графена лежал на подложке, водород сумел бы присоединиться только с одной стороны листа, т. е. лишь к половине атомов углерода.

После того как образцы два часа находились в плазме, получался графан.

На рис. 135 изображено сравнение кристаллической структуры графена (А) и теоретически предсказанного графана (В). Атомы углерода изображены в виде синих сфер, а атомы водорода, в виде оранжевых сфер; a - длина связи между атомами углерода, d - постоянная кристаллической решетки (графена и графана, соответственно). Измерения, выполненные на просвечивающем электронном микроскопе (transmission electron microscopy) позволили получить следующие значения для графана: $a = 1,42 \text{ \AA}$, $d \approx 2,42 \text{ \AA}$, что практически не отличается от аналогичных параметров для графена $a = 1,42 \text{ \AA}$, $d \approx 2,46 \pm 0,02 \text{ \AA}$).

Считаем необходимым отметить, что в предсказанных для графана теоретических расчетах указывались следующие значения a и d : $a \approx 1,53 \text{ \AA}$ (несогласие с теорией) и $d \approx 2,42 \text{ \AA}$ (согласие с теорией).

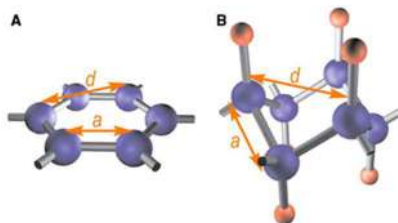


Рис. 135 [531]. Схематическое изображение кристаллической структуры графена (A) и теоретически предсказанного графана (B)

Чтобы удостовериться в том, что было получено действительно новое вещество, исследователи повторили описанные выше манипуляции с графеном, но уже без 10-процентной примеси водорода в плазме, и с помощью рамановской спектроскопии убедились, что никаких трансформаций графена в другое вещество не происходило.

В процессе эксперимента [531] также были проведены резистивные измерения, подтвердившие теоретические предсказания полупроводниковых свойств графана.

Из графика, изображённого на рис. 136 видна температурная зависимость сопротивления нового материала (голубые квадраты). Здесь же, красные круги и зеленые треугольники отображают температурную зависимость сопротивления чистого и отожжённого графена. Голубые квадраты - температурная зависимость сопротивления графана. Сплошной линией показана аппроксимация зависимости $\rho(T)$ функцией $\exp[(T_0/T)^{1/3}]$. График показывает, что с ростом температуры T , сопротивление ρ уменьшается, как и у полупроводников. При переходе от температуры $300K$ к температуре жидкого гелия (около $4K$), графан проявляет изолирующие свойства: его сопротивление вырастает на два порядка, а подвижность зарядов, по сравнению с графеном, падает более чем в 1000 раз. Наряду с этим из графика видно,

что, зависимость $\rho(T)$ хорошо приближается функцией $\exp[(T_0/T)^{1/3}]$, где T_0 - некоторая температура, приблизительно равная 250K .

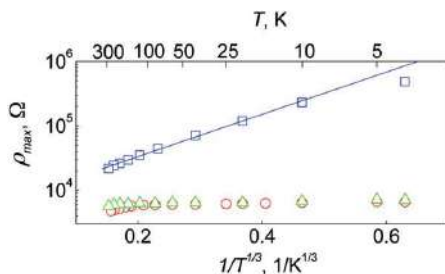


Рис. 136. Переход металл-изолятор в гидрированном графене - графене [531]

Графан является полностью насыщенной углеводородной структурой, полученной из одного листа графена и имеет химическую формулу $(\equiv\text{CH})_n$. В графене один атом углерода связан с одним атомом водорода и тремя атомами углерода, атомы водорода присоединены к углероду с обеих сторон плоскости (рис. 135, рис. 137 В).

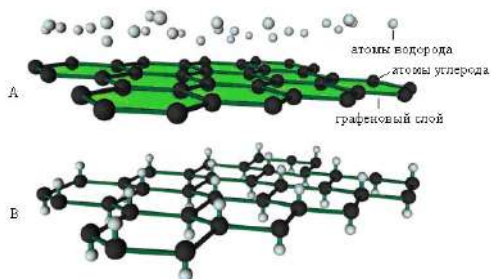


Рис. 137. Гидрированный графен (графан) [532]

На рис. 137 изображены: А - слой графена, подвергаемый воздействию пучком атомов водорода, в котором рассредоточенные электроны водорода могут свободно перемещаться между атомами углерода; В - в непроводящем графене, атомы водорода

соединяют свои электроны с электронами атомов углерода, вытягивая свои атомы из плоскости. Рисунок представляет собой гексагональную решётку с углеродом в sp^3 - гибридизации.

Здесь необходимо отметить, что реакция гидрирования графена является обратимой, и графан можно снова превратить в графен посредством отжига при температуре 450°C в атмосфере аргона в течение 24 часов (более высокая температура отжига приводит к повреждению графена) [531]. В процессе отжига графана происходит высвобождение атомарного водорода, при этом свойства полученного в результате отжига графена практически не изменяются: его сопротивление слабо зависит от температуры, постоянная решётки и даже квантовый эффект Холла, восстанавливаются.

11.6.2. Применение графана

Учитывая способность графана обладать свойствами диэлектрика, он может найти применение при производстве изделий электроники, в том числе при производстве сверхминиатюрных транзисторов. Объясняется это тем, что добавление атомов водорода к графену, позволяет разделить его на множество проводящих контуров, разделённых диэлектрическими участками.

Графан также может быть применён в качестве материала для использования его в водородной энергетике. Так, сотрудники московского Федерального Бюджетного Научного Учреждения «Технологический Институт Сверхтвёрдых и Новых Углеродных Материалов» (ФБНУ ТИСНУМ) рассмотрели в качестве возможного сорбента для водорода двумерный материал графан с присоединёнными атомами щелочных металлов. Как отмечено в работе [533], графан, химически связанный со щелочными металлами $Li-Gr$, $Na-Gr$ и $K-Gr$, может быть рассмотрен как потенциальный материал для хранения водорода.

На рис. 138 атомы лития, натрия и калия изображены в виде кружков большого диаметра, заполненных красками розового, жёлтого и синего цвета, соответственно.

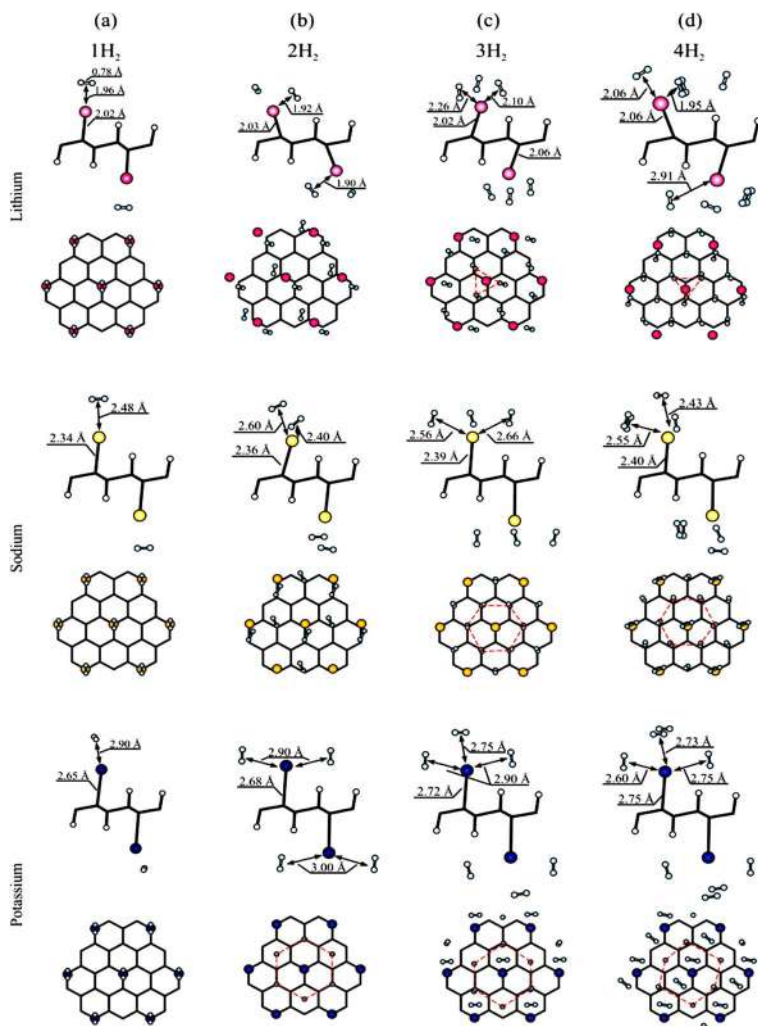


Рис. 138 [533]. Виды комплексов атомных структур *Me-Gr* сбоку и сверху с одним (а), двумя (б), тремя (с) и четырьмя (д) адсорбированными на один атом металла молекулами водорода (lithium - литий, sodium - натрий, potassium - калий)

Атомы водорода и углерода, изображены в виде кружков меньшего диаметра. Контур атома водорода окрашен голубым цветом, а контур атома углерода, - чёрным.

Молекулы водорода изображены в виде сдвоенных кружков меньшего радиуса. Треугольная (для лития) и гексагональная (для натрия и калия) формы внедрения молекул водорода изображены красным пунктиром.

Проведённый авторами работы [533] анализ комплексов металл-графан ($Me-Gr$) позволил обнаружить наиболее энергетически стабильные конфигурации с энергией связи, достаточной для их использования в качестве основы для последующей сорбции молекулярного водорода.

Все представленные в указанной работе расчёты были выполнены в рамках теории функционала плотности *DFT* (***DFT - density-functional theory***) с приближением локальной плотности *LDA* (***LDA - local-density approximation***) в параметризации Пердью-Зунгера [534], с использованием пакета Quantum ES-PRESSO [535].

Изученная сорбция водорода показала, что система $Me-Gr$ при нормальном давлении ($P = 1 \text{ атм}$) и температуре $T = 0 \text{ К}$ может адсорбировать до четырёх молекул водорода на один атом металла, что соответствует примерно 10 весовым процентам содержания водорода, с энергией связывания порядка $0,2 \text{ эВ}$. При этом, процессом сорбции-десорбции водорода можно управлять, регулируя температуру и давление. Предел содержания водорода в структурах $Li-Gr$, $Na-Gr$ и $K-Gr$ составлял 12,2 %, 10,33 % и 8,56 % (мас.), соответственно. Полученные результаты превышают общепризнанные требования Департамента энергетики США (***DOE - Department of Energy***) по содержанию адсорбированного водорода с целью его коммерческого использования на транспорте.

Согласно требованиям *DOE*, в случае мобильных систем

хранения, содержание водорода по массе должно быть не менее 6,5 % (мас.), а по объему – не менее 63 кг/м³ [533]. Согласно требованиям Международного энергетического агентства, аккумулятор водорода должен содержать не менее 5 % (мас.) H₂ и выделять его при температуре не выше 373 К [536].

Термодинамический анализ, выполненный авторами работы [533] показал, что комплекс литий-графан является наиболее перспективным для хранения водорода с возможностью адсорбировать 3 молекулы водорода на атом металла при 300 К и давлении в диапазоне от 5 до 250 атм.

Для справки: водородная энергетика до сего времени не получила должного развития. Объясняется это тем, что водород взрывоопасен и на сегодняшний день отсутствуют необходимые средства, обеспечивающие его эффективное хранение и транспортировку. Несмотря на это, водород называют топливом будущего благодаря тому, что по сравнению с другими видами топлива, он энергетически эффективен, при сгорании выделяет только водяной пар и тепло, не причиняя вред экологии планеты Земля. Водородные топливные элементы могут быть до 80 % эффективнее обыкновенного бензина даже для самых мощных машин [537].

Топливные элементы на водороде обладают высокой надёжностью, имеют увеличенный срок службы по сравнению с альтернативами, требования к сервису и их техническому обслуживанию весьма низкие. Они имеют высокий уровень автономности, компактны. Учитывая положительные качества и эффективность водородного топлива, начато его использование в космической технике. Так, в системе «Шатл», в качестве топлива для блоков разгона, а также для запуска Российской ракеты-носителя «Энергия», служащей для доставки на орбиту сверхтяжёлых грузов, уже применён водород. Компания Boeing, построила и испытала первый в мире пилотируемый самолёт на водородных топ-

ливных элементах. С целью ускорения процесса развития и широкого внедрения водородной энергетики, с 2001 года во многих развитых странах мира принимают специализированные комплексные государственные программы.

11.7. Графин

Группа исследователей, возглавляемая Андреасом Гёрлингом (**Andreas Görling**), химиком-теоретиком из университета Эрлангена-Нюрнберга (**University of Erlangen-Nuremberg**) в Германии, в результате проведённого компьютерного моделирования, показала, что материал, называемый **графин (graphyne)**, должен обладать экзотическими электрическими свойствами, которые сделают его более интересным в области электроники, по сравнению с графеном [538]. Согласно сообщению исследователей, этот материал, как и графен, представляет собой однослойную решётку, состоящую из атомов углерода. Если в графене атомы углерода соединены одинарными и двойными связями, то структура графина должна представлять собой сетку из правильных шестиугольников, в которых присутствуют только двойные и тройные связи (рис. 139). При этом, за счёт существования тройных связей, электроны по кристаллической решётке графина смогут передвигаться быстрее, чем в графене по причине того, что на своём пути они будут встречать меньше сопротивления. Это означает, что графин будет обладать ещё большей электропроводимостью.

Графины могут иметь разные кристаллические структуры, и у трех из них, тех, которые были смоделированы германской группой на компьютере, то есть у α - графина, β - графина и 6,6,12 - графина, были обнаружены «конусы Дирака», ставящие их по электронным свойствам в один ряд с графеном. Больше

того, согласно предположениям исследователей, 6,6,12 - графин должен иметь весьма ценное для электроники свойство, которым графен не обладает: благодаря тому, что энергетические уровни электронов проводимости образуют искажённые «конусы Дирака», такое изменение в геометрии, приведёт к возможности этого материала проводить ток только в одном направлении. Именно это свойство и позволит исследователям на основе графина создавать высокоэффективные полупроводниковые устройства, такие как диоды и транзисторы, обладающие наилучшими высокочастотными характеристиками. Это даёт возможность предположить, что как только будет получен 6,6,12 - графин, то его сразу же станут использовать вместо графена.

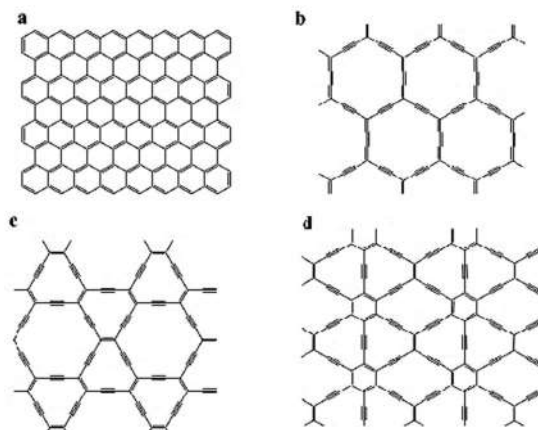


Рис. 139. Структуры графена и графина: а - графен; б - α -графин; в - β -графин; д - 6,6,12 - графин.

Во всех случаях показана только одна резонансная структура, т. е. одна из нескольких эквивалентных структур Льюиса [538]

Известно, что для обеспечения высокой надёжности прогнозов, при поиске новых материалов, в большинстве случаев, проводят эксперименты. В то же время, в науке о материалах, веду-

щую роль играет теория. Компьютерное моделирование, подкреплённое экспериментом, позволяет получить практически полное представление о физических механизмах, определяющих условия синтеза и свойства материалов. Это повышает прогнозируемую силу теории, мотивирует быстрый прогресс в области квантового моделирования на фундаментальном уровне. При этом, для надёжного прогнозирования свойств материала, в квантовой теории твёрдого тела в последние десятилетия стали широко применять компьютерное моделирование свойств материалов «из первых принципов (**first-principle**)», выполненное на основе теории функционала плотности (ТФП), [англ., - **density functional theory, (DFT)**]. Сформулированная Вальтером Коном в середине 60-х годов ТФП [539-541], была удостоена Нобелевской премии, и стала неотъемлемой частью теории электронной структуры [Вальтер Кон (англ. **Walter Kohn**), родился 09.03.1923 года, Вена, Австрия, - американский физик-теоретик австрийского происхождения. Вместе с Джоном Поплом был удостоен Нобелевской премии по химии в 1998 году **за развитие «теории функционала плотности»**. Джон Попл (англ. **Sir John Anthony Pople**), 31.11.1925 - 15.03.2004, - химик-теоретик. Создатель одной из наиболее широко используемых квантово-химических программ Gaussian. Лауреат Нобелевской премии (1998) и медали Копли (2002) **«за разработку вычислительных методов квантовой химии»**. Лауреат Премии Вольфа по химии (1992)]. Полученная авторами Нобелевская премия позволяет говорить о том, что вычислительные методы квантовой химии признаны инструментом, практически не уступающим экспериментальным или аналитическим методам.

Вальтер Кон теоретически обосновал расчёты электронной структуры молекул без решения полного уравнения Шрёдингера. Он показал, что общая энергия системы может быть выражена посредством распределения её электронной плотности, не дава-

ясь в детали электронного движения, причём электронная плотность является функцией пространственных координат, а энергия, - есть «функция функций», или функционал. Теорию функциональной плотности В. Кон развил в 1964 году применительно к физике. В настоящее время данная теория широко применяется как для расчёта электронной зонной структуры твёрдых тел, так и жидкостей.

Сэр Джон Попл впервые применил приближённые вычислительные методы к химии. К концу 60-х годов он разработал программу Gaussian-70 для расчёта электронных структур молекул, природы их взаимодействия и реакций. Модификации этой программы весьма успешно применяются ведущими химиками-теоретиками всего мира.

11.8. Фторграфен

Учитывая уникальные характеристики, в т. ч. атомарную толщину, способность проводить тепло лучше, чем любой другой известный материал и высочайшую подвижность зарядов, графен продолжает привлекать повышенный интерес исследователей практически всех стран мира. В связи с этим, материал на основе графена лучше других известных полупроводников наиболее подходит для создания весьма маленьких и весьма быстрых полевых транзисторов, - важнейших элементов микроэлектроники. Но для того, чтобы в настоящее время отказаться от применения кремния, - основного материала, применяемого в современной электронной промышленности и перейти к применению графена, необходимо:

1. иметь технологию получения графена в промышленных масштабах с относительно низкой себестоимостью;
2. получать в графене отличную от нуля ширину запрещён-

ной зоны, т. е. создать условия, при которых электрону потребуется минимальная по величине энергия, обеспечивающая ему возможность стать электроном проводимости. Это условие весьма важно в связи с тем, что наличие запрещённой зоны, можно сказать, даёт возможность создавать в полевых транзисторах попеременно проводящее и непроводящее состояние, что в свою очередь позволяет в этих устройствах реализовать логические операции.

Исследователям, как указывалось выше, уже удалось получить два соединения на основе графена, в которых имеется запрещённая зона, - это **оксид графена** и **графан**. Несмотря на то, что указанные вещества можно отнести к полупроводникам, у них имеются недостатки, из-за которых они вряд ли найдут широкое применение в углеродной микроэлектронике.

Так, оксид графена, - графеновый лист, в котором беспорядочно расположены гидроксильные и эпоксидные участки, образованные благодаря воздействию на графит жидких окислителей [446, 448]. На микроскопическом уровне оксид графена представляет собой участки, одни из которых насыщены кислородом, а другие, остаются нетронутыми, чистыми [448].

Графан же стехиометрическое производное графена с атомами водорода, прикреплёнными к каждому атому углерода [527]. При этом, графеновые мембраны, подвергающиеся с обеих сторон воздействию атомов водорода, проявляют качества сжатой кристаллической решётки, а это служит предварительным доказательством того, что получение стехиометрических материалов из графена, возможно [531]. Если же графен только с одной стороны подвергается воздействию атомов водорода, то такой материал имеет нестехиометрический состав и, подобно графену, будет обладать металлической проводимостью при комнатной температуре T . Здесь важно отметить, что графен, гидрогенизированный с одной или с обеих сторон, быстро теряет водород при

умеренной температуре T [531], а это в свою очередь ставит под сомнение возможность использования графана в приложениях, в которых стабильность обязательна (см. описания об оксиде графена и о графене, изложенные выше).

Всё описанное объясняет необходимость создания такого вещества на основе графена, которое бы имело запрещённую зону, обладая при этом стабильным и однородным внутренним строением.

Как стало известно, получить стабильные производные графена можно, если использовать вещества, которые могут образовывать химические связи более прочные, чем водород. Таким веществом оказался фтор. Новое вещество получило название **фторграфен** и, что самое важное, исследователями было синтезировано устойчивое соединение фтора и графена с широкой запрещённой зоной [542].

Здесь необходимо отметить, что в русском языке фтор не принято называть **флюорином** (от англ. **fluorine**), как это принято за рубежом. В связи с этим, соединение графена с фтором, называют «**фторграфен**» или «**фторографен**», по аналогии с фторопластиками, фторидом графита и т. п.

Фторид графита был известен с 1934 года, когда О. Руфф и О. Брейтшнейдер получили вещество серого цвета, имеющее состав $CF_{0,92}$ [543]. В дальнейшем, в зависимости от условий проведения экспериментов и источников атома фтора, исследователями были получены различные стабильные фазы фторграфита: $(CF)_n$, $(C_2F)_n$ [544] и $(C_4F)_n$ [545], - часть из которых, как отмечено в работе [546], предположительно являются сверхтонкими алмазными плёнками с фторированной поверхностью. Анализ данных о фторированном графите, изложенный в работах [544, 547, 548], и данных об углеродных нанотрубках, с адсорбированными атомами фтора [549, 550], выполненный авторами работы [546] показал, что фторирование графена, можно успешно выполнить.

11.8.1. Синтез фторграфена

Стало известно, что фторграфен был синтезирован несколькими способами, в том числе:

- путём расщепления кристаллов фторграфита, находящихся в растворе в изопропиловом спирте, под воздействием ультразвука [551];

- в сульфолане [552];

- в диметилформамиде [553];

- механическим расщеплением с помощью «клеякой ленты» [542];

- непосредственным фторированием графена.

В настоящем разделе рассмотрен только один из способов синтеза фторграфена, а именно непосредственное фторирование графена, которое было выполнено группой учёных, опубликовавших полученные результаты в работах [542, 551, 552, 554].

Соединения фтора с углеродом хорошо известны. Например, политетрафторэтилен, ПТФЭ, (англ. **polytetrafluoroethylene, PTFE**), часто называемый **тефлон** или **фторопласт-4**. Политетрафторэтилен был открыт 06.04.1938 г. химиком-исследователем лаборатории Дюпона Джексона (Du Pont Jackson, N. J.), Ройем Планкеттом (англ. Dr. **Roy J. Plunkett**). Д-р Рой Планкетт родился 25.06. 1910 г. в Нью-Карлайл, штат Огайо, умер в 1994 году. Р. Планкетт обнаружил, что закаченный в баллоны под давлением газообразный тетрафторэтилен спонтанно полимеризовывался в белый парафиноподобный порошок [555]. Брутто-формула ПТФЭ - $(C_2F_4)_n$. Температура плавления - $327^{\circ}C$, плотность - $2,2\text{ г/см}^3$ [556, 557].

Фторграфен (флюороографен) представляет собой двумерный аналог тефлона, состоящий из одномерных цепочек атомов углерода, с присоединёнными к нему атомами фтора. С другой

стороны, он может рассматриваться как аналог фторида графита (GrF), который используется в аккумуляторах в качестве твердой смазки.

Группа учёных, в состав которой входили и Нобелевские лауреаты А. Гейм и К. Новосёлов, посредством химических реакций, подвергая графен воздействию фторида ксенона при высокой температуре, смогли получить фторграфен [542].

Для получения фторграфена (FG) авторами использовались два взаимодополняющих подхода. Одним из них являлся метод микромеханического отшелушивания отдельных атомных плоскостей (аналогично изложенному в работе [383]) от коммерчески доступного фторида графита, т. е. (GrF). Метод, как известно, весьма трудоёмкий, при этом в своём большинстве, получались только многослойные образцы [551, 558, 559]. Полученные монослои оказались чрезвычайно хрупкими и склонными к разрушению по причине наличия структурных дефектов, возникающих по причине грубых условий фторирования, используемых при получении большого количества фторида графита [544, 560]. Несмотря на это, исследователям удалось получить монослои фторида графита размером $\approx 1 \text{ мкм}$, которые затем подвергались исследованию посредством спектроскопии комбинационного рассеяния.

Для подготовки больших образцов фторграфена, необходимых для проведения большинства экспериментов, исследователи применили альтернативный подход, в котором графен находился в контакте с атомами фтора, возникавшего в процессе разложения дифторида ксенона XeF_2 [561]. Здесь необходимо отметить, что при комнатной температуре T , графен стабилен с молекулой фтора F_2 [560]. Указанный подход имеет явное преимущество, по сравнению с возможностью фторирования в плазме (как это осуществлялось при гидрировании графена [531]), так как использование дифторида ксенона (XeF_2) позволяет избежать по-

тенсиального повреждения графена по причине ионной бомбардировки. Вместе с тем, фторирование с помощью XeF_2 является процедурой безопасной, и может быть реализовано практически в любой лаборатории.

Крупные кристаллы графена (размером $> 100 \mu\text{м}$) исследователи получали на поверхности окисленной кремниевой пластины SiO_2 (размер пластины 300 нм), используя стандартную технику расщепления [383]. В связи с тем, что XeF_2 быстро разлагается и легко проникает даже в толстый слой аморфной SiO_2 , использовать кремниевые пластины в процессе фторирования графена не представлялось возможным. Поэтому, при выборе подложки необходимо было учесть также и то, что:

1. после фторирования, графеновые образцы становились хрупкими;
2. в процессе фторирования графена необходимо использовать химически инертную подложку;
3. для полного фторирования графенового образца, необходимо обеспечить доступ фтора к обеим его сторонам.

Для того, чтобы обеспечить указанные требования, исследователям пришлось перенести расщеплённые кристаллы графена на специальные *Au* и *Ni* сетки.

С этой целью, в качестве подложки использовались *Au* сетки, покрытые *Quantifoil*, обычно применяемые для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). *Quantifoil* представляет собой перфорированную пленку поддержки с заранее заданными точными, определённого размера формами и расположением, отверстиями.

На первом этапе (рис. 140) тонкий слой полимера (100 нм ПММА) был нанесён на верхнюю часть пластины с кристаллами графена. Плёнка ПММА необходима для оказания механической поддержки графена в процессе последующего на него воздействия. Затем слой SiO_2 вытравливался в 3% растворе гидроксида

калия (KOH), в результате чего оставалась плёнка ПММА, нанесённая в процессе 1-го этапа на поверхность графена. После тщательной очистки в деионизированной воде, плавающие плёнки собирались и устанавливались на Au сетки ПЭМ (рис. 140, этап 2). Наконец, плёнку ПММА растворяли в ацетоне, а оставшиеся образцы подвергали сушке в сушильной камере. Оптическая микрофотография (рис. 140, этап 3) показывает одну из *Quantifoil* - Au сеток. Размер *Quantifoil* сетки составлял 7 мкм , при этом графен охватывал всю Au -поверхность.

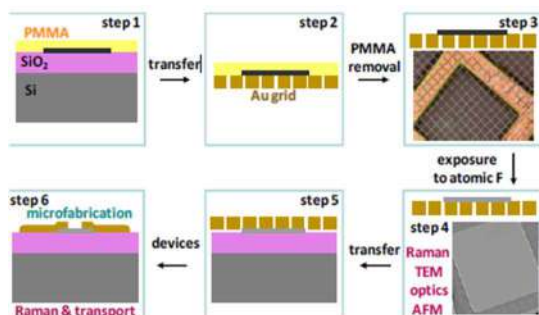


Рис. 140. Этапы получения образцов графена [542]: [step - этап; PMMA (Polymethylmethacrylate), ПММА - полиметилметакрилат, прозрачный пластик, используемый в качестве резиста в технологии полупроводников; transfer - перенос; Au grid - сетка из золота; removal - удаление; exposure to atomic F - воздействие атомов фтора; Raman - рамановская спектроскопия; TEM - transmission electron microscopy, просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ); AFM – atomic force microscopy, атомный силовой микроскоп; devices - устройство; microfabrication - микротехнология; transport - транспорт]

Подготовленные описанным образом образцы помещали в тefлоновый контейнер с XeF_2 ($\approx 1\text{ г}$ на 3 мл воды) и нагревали до 70°C (подогретый до 70°C XeF_2 ускоряет процесс фторирования поверхностей образца, в то время как более высокая температура T , разрушает Au сетку). Процедуру фторирования про-

водили в перчаточной камере для того, чтобы избежать проникновение какой-либо влаги, которая могла бы привести к формированию HF . На рис. 140, этап 4, представлена микрофотография ПЭМ, на которой изображена одна из ячеек *Quantifoil*, полностью покрытая фтором. Его присутствие можно было наблюдать в виде небольших частичек пыли в пределах апертуры. Для транспортных экспериментов, фторграфен переводился на окисленную кремниевую пластину.

Полученные образцы использовались для проведения рамановской спектроскопии, ПЭМ и оптических исследований, а также для зондирования посредством АСМ.

Для проведения измерений с целью определения электрических характеристик, фторграфен переносился с *Quantifoil* сетки на окисленную кремниевую пластину. Данная операция проводилась путём прижатия сетки к кремниевой пластине или с помощью метода капиллярного переноса [562].

В нескольких экспериментах, для получения дополнительной информации, исследователями фторировались графеновые образцы, расположенные непосредственно на кварце и SiC .

Вместе с тем исследователями было установлено, что для того, чтобы ускорить процесс фторирования графена, необходимо этот процесс проводить при более высокой температуре T . С этой целью использовался гофрированный контейнер, изготовленный из нержавеющей стали, внутренняя поверхность которого, была покрыта ПТФЭ. При этом образцы графена предварительно устанавливались на сетке из *Quantifoil*– Ni , которая в отличие от сетки из золота, не растворялась при $200^{\circ}C$ в растворе XeF_2 . Применяя указанный подход, полностью фторированный графен (FF) можно было получить в течение нескольких часов, а не нескольких недель, как это имело место при нагревании раствора до $70^{\circ}C$.

В работе [542] отмечено, что длительное фторирование при

200°C приводит к таким же комбинационным, оптическим и транспортным характеристикам, как и характеристики, полученные в процессе фторирования графена в течение длительного времени при 70°C. Экспериментальные измерения образцов, - рамановская спектроскопия, выполнялись с помощью спектрометра Renishaw с зелёным (514 нм) лазером. Для измерений методом оптической спектроскопии использовалась ксеноновая лампа (250–1200 нм) и спектрометр Ocean Optics HR 2000. Для изучения структуры фторграфена *FG* использовался просвечивающий электронный микроскоп Tescan F30 с источником электронов - 300 кВ. Для микромеханических измерений использовался MultiMode Nanoscope (Veeco).

Для проведения электрических измерений использовался фторграфен, перенесённый с *Quantifoil* сетки на окисленную кремниевую пластину, при этом в процессе подготовки указанных образцов, для нанесения на них специальных устройств, применялись процедуры микротехнологий [383, 391], в том числе электронно-лучевой литографии (рис. 140, этап 5, 6).

Спектры комбинационного рассеяния графена после воздействия на него атомов фтора представлены на рис. 141.

Слова и словосочетания, изображённые на рис. 141, переведённые с английского языка на русский: (a) fluorographene >2 weeks, - фторграфен >2 недель; pristine - чистый (нетронутый); Raman shift - Рамановский сдвиг; (b) peak intensity - пик интенсивности; fluorination time (h) - время фторирования (ч); (c) fluorographene - фторграфен; graphite fluoride monolayer - монослой фторида графита.

Из рис. 141, а, видно, что первоначально возникает крупный пик *D*. Это указывает на появление на графеновой решётке дефектов атомного масштаба [403, 563]. По мере увеличения времени фторирования, группа двойного резонанса (как правило, эти пики называют пик *2D* и пик *G'*) исчезает, в то время как отно-

шение пиков интенсивности D и G , остаётся приблизительно одинаковым (рис. 141, b).

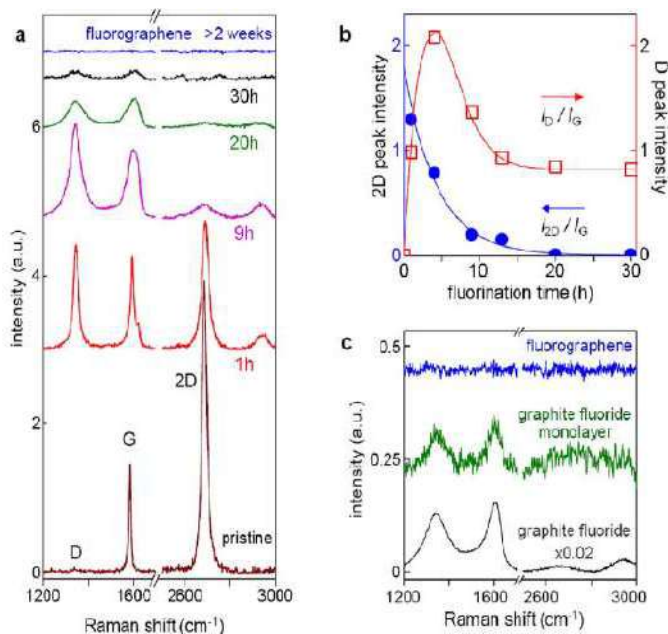


Рис. 141. Рамановская спектроскопия фторированного графена (FG) [542]: [a - измерения, полученные посредством спектроскопии комбинационного рассеяния мембран графена, в зависимости от длительности фторирования графена. Для сравнения, кривые сдвинуты; b - интенсивности пиков D и $2D$ (нормализованы по отношению к пику интенсивности G) в виде функции времени фторирования. Сплошные кривые, - ориентиры для глаз; c - сравнение полностью фторированных мембран (FF) с монослоем фторированного графита (GrF). Измерения проводились в одинаковых условиях. Один из фторированных графитов (GrF) большого размера, изображённый внизу, масштабирован с коэффициентом 50]

С увеличением времени фторирования (несколько дней), все особенности комбинационного рассеяния постепенно исчезают. Такое поведение кардинально отличается от графиков, которые

наблюдались при гидрировании графена: в этом случае, группа $2D$ всегда оставалась сильной [531]. У частично фторированного графена (от 10 до 20 часов), спектры комбинационного рассеяния напоминают спектры оксида графена (GO), которые имеют сравнимые пики интенсивности G и D и относительно небольшую группу $2D$ [448, 564]. Тем не менее, для полностью фторированных мембран графена (FF), пик $2D$ исчезает полностью, а пики G и D становятся намного меньше, чем в оксиде графена, при тех же условиях наблюдения. Исчезновение всех характерных пиков явно доказывает, что значительные изменения вызваны фторированием. Как заявили исследователи, занимавшиеся фторированием графена [542], описанное объясняется абсолютной оптической прозрачностью в зелёном свете лазера полностью фторированного графена (FF). Дело в том, что согласно теории [565, 566], фторированный графит (GrF) должен иметь $E_g \approx 3,5 \text{ эВ}$. По всей вероятности, в связи с тем, что материал (GrF), как правило, получают в виде непрозрачного белого порошка, энергетическая щель ранее не измерялась [484, 560].

На рис. 141, с, сравниваются спектры комбинационного рассеяния полностью фторированного графена (FF), фторированного графита (GrF) и отделённого от фторированного графита монослоя. Как и ожидалось, из рис. 141, с, видно, что в пределах уровня шума, все три спектра практически идентичны. Пик $2D$ сильно подавлен или отсутствует, а интенсивность пиков G и D во всех трёх случаях, приблизительно одинакова. Наиболее сильный сигнал наблюдается у фторированного графита, что объясняется совокупным сигналом, образующимся от большого количества атомных слоёв. Единственной особенностью, которую обнаружили исследователи было то, что только присутствие на графике незначительного пика, при 2575 см^{-1} , происхождение которого авторы объяснить не могли, позволила отличить фторированный графен (FG) от фторированного графита [542].

Наряду с указанным, считаем необходимым отметить (рис. 141, а), что для графена, фторированного в течение нескольких часов при 70°C , процесс был в значительной степени обратимым: кратковременный отжиг при температуре 250°C в смеси аргона и водорода ($10\% \text{H}_2$) мог восстановить мембраны фторграфена до состояния практически чистого (не фторированного) графена, т. е. до состояния с минимальным пиком D . После длительного фторирования (>20 ч) и отжига даже при температуре 450°C , пик $2D$ не восстанавливался, но пики D и G увеличивались, и были по интенсивности похожи на пики, изображённые на кривой, соответствующей фторированию графена в течение девяти часов (9h) и показывающие, что значительное количество фтора оставалось присоединённым к атомам углерода. Для полностью фторированного графена (FF), его спектры комбинационного рассеяния не изменяются при температурах до 200°C . Потери фтора стали заметны только при длительном отжиге при температуре выше 400°C .

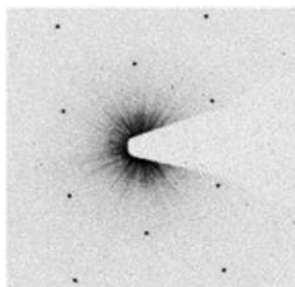


Рис. 142. Дифракционная картина мембраны фторированного графена (FG) [542]

На рис. 142 представлена микрофотография дифракции электронов мембраны фторированного графена, полученная с помощью ПЭМ.

Данное изображение представляет идеальную гексагональную симметрию, и по качеству идентично изображению, которое

наблюдается в первозданном графене [567]. Как показали наблюдения исследователей в процессе проведения эксперимента, элементарная ячейка фторграфена слегка расширена, по сравнению с ячейкой графена, и несколько сжата, по сравнению с гидрированным графеном [531].

На рис. 143 приведены гистограммы постоянной решётки d для графена и фторграфена. По причине ограниченной точности ПЭМ, прецизионные измерения d имеют разброс значений.

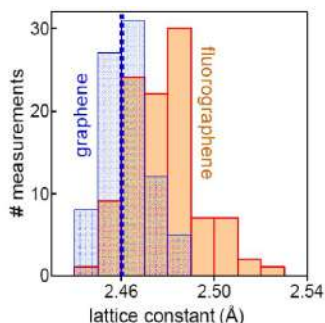


Рис. 143 [542]. Постоянная решётки d , измеренная с помощью микрофотографий, подобных микрофотографии, изображённой на рис. 141; (measurements - измерения; lattice constant - постоянная решётки)

Тем не менее, из рисунка можно ясно видеть, что ячейка фторированного графена примерно на 1 % больше ячейки графена, то есть $d \approx 2,48 \text{ \AA}$. Как отметили авторы работы [542], увеличение d можно считать ожидаемым, т. к. фторирование графена приводит к sp^3 - типу соединения, которое соответствует большему межатомному расстоянию, чем в sp^2 - типе соединения.

Что касается стабильности, то исследователями было установлено, что фторированный графен стабилен в таких жидкостях как вода, ацетон, пропанол и т. п., и в условиях окружающей среды. Химическая стабильность фторированного графена аналогична фториду графита и тефлону.

Слабый, почти отсутствующий сигнал рамановской спектроскопии фторграфена (*FG*) указывал на его высокую оптическую прозрачность.

На рис. 144 представлены спектры поглощения чистого, частично и полностью фторированного графена, позволяющие расширить их качественное наблюдение. Верхняя кривая (рис. 144), представляет нефторированный (чистый) графен в пределах погрешности эксперимента, проведённого при наименьшем значении E , о чём сообщалось в работе [508].

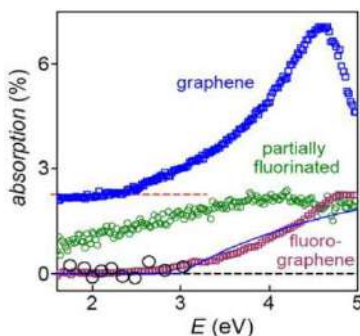


Рис. 144. Изменения оптической прозрачности графена в зависимости от насыщения его фтором [542]:
[absorption (%) - поглощение (%); graphene - графен;
partially fluorinated - частично фторированный;
fluorographene - фторграфен]

Позже, в работе [568] сообщалось, что пик поглощения в ультрафиолетовой области у графена наступает в диапазоне ($< 3 \text{ эВ}$). Частично фторированный графен показывает более высокую прозрачность (средняя кривая). Фторграфен прозрачен при $E \leq 3 \text{ эВ}$, но начинает поглощать фиолетовый свет. Большие открытые круги - измерения фторграфеновых мембран на ПЭМ - сетках с использованием фильтров [508]. Пунктирные линии показывают нуль и $\pi\alpha$ непрозрачности. Сплошная кривая - поведение поглощения, ожидаемое для $2D$ полупроводника с $E_g = 3 \text{ эВ}$.

Измерения проводились для графена, осаждённого на кварцевые пластины, которые фторировались в растворе XeF_2 при температуре $70^\circ C$, что не повреждало кварц в свободной от влаги атмосфере. Этот метод позволил получать крупные кристаллы ($> 100 \mu m$), подходящие для проведения стандартной оптической спектроскопии. Прозрачность кристаллов была измерена без разрушения пластины (подложки). На рис. 144, верхняя кривая, - для чистого графена. Для энергии света $E < 2,5 \text{ эВ}$, участок представляет собой плоский спектр поглощения $abc(E)$ с универсальной непрозрачностью $\pi\alpha \approx 2,3\%$, где α является постоянной тонкой структуры [508, 569]. Сильные отклонения от этой универсальной имеют место в синей части спектра, и непрозрачность графена утраивается в пике, при $4,6 \text{ эВ}$. Это связано с тем, что спектр графена больше не линейен и при энергии, близкой к скачкообразной, равной $\approx 2,5 \text{ эВ}$ [508, 570], проявляет явно выраженные эффекты ван Хова [571]. Здесь следует отметить, что пик явно ассиметричен с низким E хвостом, который относится к экситонным эффектам [568, 572].

Частично фторированный графен (рис. 144), по сравнению с чистым графеном, проявил повышенную прозрачность во всём диапазоне E , а для видимого света, его непрозрачность упала до $\approx 0,5\%$. Поскольку рассеянные примеси, как предполагают исследователи, не приведут к значительному уменьшению оптической проводимости, повышенная прозрачность частично фторированного графена может быть объяснена только энергетической щелью, которая открывается в электронном спектре графена. Поглощение остатка света может быть отнесено к микроскопическим участкам, которые остаются нефторированными, подобно случаю с оксидом графена (GO) [448].

После нескольких недель фторирования, у полученного фторграфена, спектроскопия комбинационного рассеяния соответствовала состоянию, изображённому на рис. 141, а, верхняя

кривая. Это состояние полностью фторированного графена является прозрачным в видимом спектре частот, и начало поглощения света находится только в синем спектре частот (рис. 144). **Это доказывает, что фторированный графен является полупроводником с широкой щелью $E_g \geq 3 \text{ эВ}$ [542].** Чтобы подтвердить этот результат, авторы работы [542] используя методику, описанную в работе [508], провели анализ изображений, полученных с помощью набора узких фильтров на оптическом микроскопе. Этот подход ограничил измерения в видимой области спектра, но при этом позволил использовать небольшие мембраны полностью фторированного графена (FF), установленные непосредственно на ПЭМ-сетки. Для этих образцов непрозрачность вообще не была обнаружена на всех частотах, доступных микроскопии (большие символы на рис. 144). В отличие от объёмных полупроводников, $2D$ материалы остаются частично прозрачными, даже при E выше энергетической щели. Анализ, проведённый в работе [568] может быть распространён и на $2D$ полупроводники с параболическим спектром и выражается зависимостью: $abs(E) \approx 2\pi\alpha(1 - E_g/E)$ при $E > E_g$. Эту зависимость показывает сплошная кривая, изображённая на рис. 144.

11.8.2. Электрические свойства фторграфена

Для оценки электрических свойств фторграфена (FG), авторы работы [542] перенесли образцы с *Quantifoil*-сеток на окисленные кремниевые пластины и изготовили несколько мультислойных, подобно изображённым на рис. 145.

На рис. 145, а, показаны значения ρ во фторграфене, в зависимости от температуры отжига: как видно, никаких изменений ρ не было обнаружено при температурах T_A ниже 200°C . При более высоких температурах T_A , ρ падает ниже 1 МОм

($1TOM = 10^{12} OM$), и становится измеримым в выполняемых экспериментах. Из-за нелинейных вольтамперных ($I-V$) характеристик (ВАХ), нанесённые значения ρ были записаны для фиксированных смещений $V_{SD} = 1V$ (кружки). Исследователями было установлено, что для любого данного значения T_A , требуется приблизительно 1 час времени, чтобы достигнуть насыщенного состояния. Сплошная линия показывает экспоненциальную зависимость $E_{des} \approx 0,65 эВ$. На вставке изображено одно из устройств, с помощью которого проводилось исследование, с расстоянием между контактами, равным $2 мкм$.

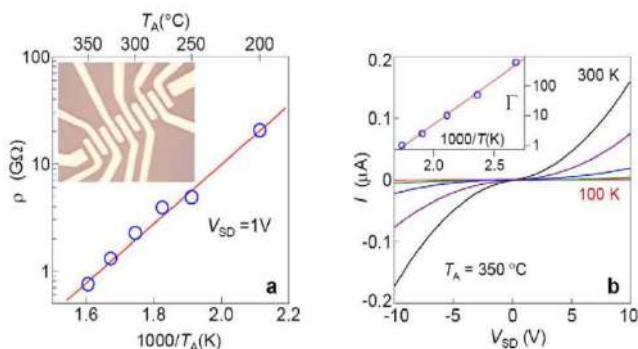


Рис. 145. Стабильность широкощелевого полупроводника [542]

На рис. 145, b, изображена ВАХ для частично фторированного графена, полученная восстановлением при $350^{\circ}C$. Кривые, от плоской до крутой, измерены при температурах $T = 100, 150, 200, 250$ и $300 K$, соответственно. Коэффициент масштабирования Γ изображён на вставке. Сплошная линия лучше всего соответствует при $\exp(E_h/T)$.

В процессе проведения эксперимента было установлено, что даже слабо фторированный графен (см. кривую 1h, полученную при $70^{\circ}C$, изображённую на рис. 141, а), обладает высокой изоляционной способностью, демонстрируя при комнатной температуре T удельное сопротивление ρ в диапазоне $МОм \cdot м$, что на

три порядка выше, чем это наблюдалось у графена. Это чётко отличает фторирование от гидрирования, при этом при гидрировании, наблюдалось небольшое увеличение ρ при комнатной температуре [531]. С учётом того, что образцы имели типичные соотношения длины к ширине от 10 до 100, это позволяет установить нижний предел удельного сопротивления для фторграфеновых образцов (FG) при комнатной температуре $\rho > 10^{12} \text{ Ом} \cdot \text{м}$. Такое высокое изоляционное свойство согласуется с наличием широкой запрещённой зоны.

Электрические измерения позволили изучить термическую стабильность фторграфена более подробно, чем в процессе спектроскопии комбинационного рассеяния. На рис. 145, а, приведены изменения электрической проводимости фторграфена, вызванные отжигом при различных температурах T_A в аргон-водородной атмосфере. Следует отметить, что электрический ток не обнаруживался во фторграфене после его длительного отжига при температурах T_A , ниже 200°C . При более высоких температурах T_A , фторграфен становился слабопроводящим (рис. 145, а), а при температурах T_A выше 350°C , его эффективное сопротивление $\rho = V/I$ падало до $\approx 1 \text{ ГОм}$, как если бы применяли напряжение исток-сток V_{SD} от 1 В . Такое поведение согласуется с наблюдениями, происходящими в спектрах комбинационного рассеяния при проведении отжига. Изображённый на рис. 145, а, график $\rho(T_A)$ хорошо описывается функциональной зависимостью $\exp(E_{des}/T_A)$ с десорбционной энергией $E_{des} \approx 0,65 \text{ эВ}$. Найденное значение E_{des} заметно ниже, чем энергия связи $C-F$, равная $\approx 5,3 \text{ эВ}$, указывающая, что начальная десорбция происходит от дефектных участков. Это согласуется с исследованиями фтористого графита (GrF), которые показывают, что его разложение начинается в структурных дефектах и на напряжённых участках [573]. То, что дефект является посредником десорбции, также подтверждается тем фактом, что насыщенное состояние на

рис. 145, а, достигается за время отжига, продолжающегося менее $1h$. Дальнейший отжиг в течение более длительного времени при температуре T_A , не вызывает никаких изменений. Электрические измерения образцов, частично уменьшенных отжигом, подтверждают, что **материал является изолятором с широкой запрещённой зоной** и эти измерения хорошо согласуются с данными, полученными в процессе оптических измерений и рамановской спектроскопии. С этой целью исследователями измерялись ВАХ фторграфена (FG), сильно пониженные при температуре $350^\circ C$ (рис. 145, б). Они падали на единственной вольт-амперной ($I-V$) кривой, если измерения проводить вдоль оси I (на рис. 145, б, не показано). Обнаруженное вычерчено на вставке Γ . Температурная зависимость T , изображённая на вставке Γ , хорошо описывается активационной зависимостью $\exp(E_h/T)$ с $E_h \approx 0,6 \text{ эВ}$. Полученное значение оказалось меньше, чем минимальная энергия активации $E_g/2 \approx 1,5 \text{ эВ}$, ожидаемое по результатам оптических измерений. Это предполагает наличие широкой полосы примесей внутри запрещённой зоны, которые могут быть отнесены к фторовым вакансиям, появляющимся в процессе отжига. В этом случае, перенос электронов осуществляется через активацию от примесной полосы к проводимой или валентной зоне, подобно механизму, распространённому для полупроводников с высокой плотностью поглощённых легирующих примесей [574].

И, наконец, считаем необходимым отметить, что теоретические исследования, выполненные учёными показали, что запрещённая зона фторированных графеновых листов может изменяться от 0 эВ до 3 эВ , в зависимости от степени фторирования. При этом, действие фторированного графена, как изолятора, с самой высокой шириной запрещённой зоны, может иметь место приблизительно при 3 эВ [545, 575, 576].

В работе [577], структура фторированного графена представ-

лена в виде трубок, окрашенных в зелёный и тёмно-серый цвета (рис. 146).

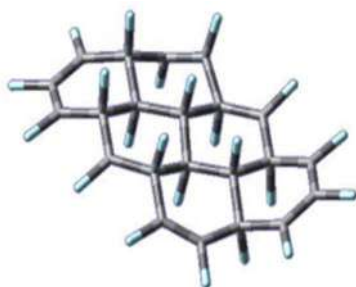


Рис. 146. Фторированный графен [577]

В каждом шестиугольном угле, связи между атомами углерод-углерод и атом углерода-атом фтора, обозначены трубками темно-серого цвета. Форма связи между атомом фтора и атомом углерода такая, что если атом фтора связан в нижней части плоскости с атомом углерода, то соседние атомы углерода, связаны с атомами фтора в верхней части плоскости графита, и наоборот. Каждый атом фтора составляет с графеновой плоскостью угол, приблизительно равный 90 градусов [577].

11.8.3. Термическая стабильность фторированного графена

Эксперименты, проведённые исследователями, позволили им утверждать, что термическая стабильность фторированного графена выше, чем у графена, оксида графена и даже фторированного графита и похожа на тефлон. При одинаковых условиях, фторированный графит (*GrF*) начинает разлагаться уже при 300°C [573]. Высокую стабильность фторграфена можно объяснить отсутствием дефектов и незначительному напряжению. Что касается тефлона, то он начинает медленно разлагаться при тем-

температуре $T > 260^{\circ}\text{C}$ и быстро разлагается только при температуре, превышающей 400°C [578]. Исследователями было отмечено, что транспортные измерения были весьма чувствительны к незначительным изменениям состава фторграфена (показания при температурах не ниже 200°C) в то время, как рамановские спектры указывали на значительные потери фтора только при температурах, выше 400°C . Эти характеристики были весьма похожи на характеристики тефлона [578].

11.8.4. Механические свойства фторграфена

Для получения необходимой информации о механических свойствах фторграфена, исследователи использовали АСМ [Veeco AFM (MultiMode Nanoscope)] и прокол-метод легированными кремниевыми наконечниками (Nanosensors PPP-NCHR). Радиусы кончиков кантилеверов контролировались непосредственным наблюдением на сканирующем электронном микроскопе до и после эксперимента. В качестве подложки для фторграфеновых мембран исследователями были применены *Quantifoil* - плёнки с периодическим множеством круглых отверстий (рис. 147, а, вставки).

На рис. 147, а, представлены образцы кривых нагрузки: для графена, - кривая окрашена в синий цвет (верхняя); для мембран фторграфена (FG), - кривая окрашена в красный цвет (нижняя). Разрушающие нагрузки отмечены крестиками в круге. До этих точек разрыва, кривые были не гистерезисными. Изображения, полученные на АСМ для фторграфеновых мембран (вставки): верхняя, - до разрушения, нижняя, - после разрушения. Боковая шкала изображений задана их шириной от 2,2 мкм; Z- шкала равна приблизительно 100 нм. На рис. 147, б, представлена гистограмма сил разрушения: для графена, - штрих-линии; для FG , - закрашено сплошным цветом.

Все мембраны (по 15 единиц каждого типа) были зафиксированы на одинаковых *Quantifoil*-подложках и подвергались ударным нагрузкам одной и той же иглой АСМ. [Indentation Depth (nm) - глубина углубления (нм); Breaking Force (nN) - сила разрушения (нН); Load (nN) - нагрузка (нН); Counts - расчетное значение].

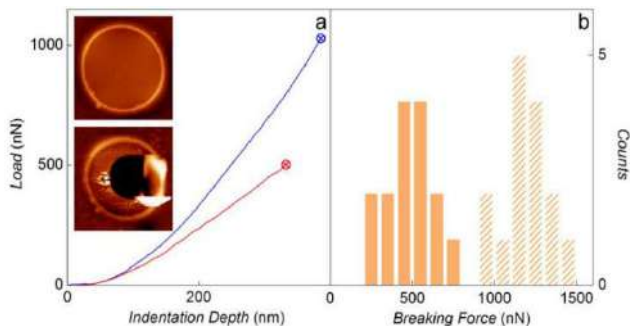


Рис. 147. Механические свойства фторграфена [542]

Механизм проведения эксперимента и анализ полученных результатов были аналогичны описанию, изложенному в работе [484]. В общей сложности были использованы 15 образцов с чистыми графеновыми мембранами и такое же количество полностью фторированных мембран. В процессе эксперимента все образцы были исследованы и затем преднамеренно разрушены. Первоначально, мембраны (диаметром $D \approx 1,7 \text{ мкм}$) были отсканированы в режиме прокола. С этой целью кончик кантилевера располагался на расстоянии $D/10$ от центра мембраны и затем сдвигался вниз, чтобы проникнуть в неё. Исследователями был записан изгиб кантилевера АСМ в виде функции его перемещения, в зависимости от силы, действующей на мембрану, рассчитанной с учётом жёсткости кантилевера [484, 579]. Величину продавливания (углубления) мембранного центра рассчитывали по разности между изгибом кантилевера d и вертикальным перемещением кончика кантилевера z . Прогиб кантилевера пред-

варительно был откалиброван на поверхности оксида кремния, который как предполагалось, должен быть предельно твёрдым (т. е. $d = z$). Нагрузка, передаваемая кантилевером мембране, вычислялась по отклонению консоли кантилевера, с учётом его жёсткости k ($k \approx 40 \text{ Н/м}$, - для применённого в эксперименте кантилевера) и определялась по формуле $F = kd$. Для небольших углублений по центру мембраны, получаемых вдавливанием кантилевера усилием, меньше точки разрушения, между процессами нагружения и разгружения, явление гистерезиса не наблюдалось. Это указывало на то, что проскальзывание между мембраной и подложкой не имело места, и последующие нагружения были идентичны. Разрушающее усилие F_b определялось по максимальному прогибу консоли кантилевера d_{\max} перед тем, как мембрана разрушалась: $F_b = kd_{\max}$. Наблюдаемые значения сил разрушения мембран чистого и фторированного графена изображены на рис. 147, б. И чистый, и фторированный графен представлены гистограммами, из которых видно, что прочность чистого графена приблизительно в 2,5 раза выше фторированного. Это позволяет сделать вывод, что **прочность фторграфена на разрыв составляет $\sigma \approx 15 \text{ Н/м}$** , с учетом того, что для чистого графена $\sigma \approx 42 \text{ Н/м}$ [484].

При определении модуля Юнга, исследователями была применена модель, включающая в себя две упругие мембраны: подложка, - первая мембрана - *Quantifoil* - плёнка, и вторая мембрана, - фторированный графен, зафиксированный на подложке в качестве испытываемого образца. Причина применения такой модели объяснялась тем, что подложка *Quantifoil* имеет конечную жёсткость, что в свою очередь сказывается на величине прогиба образца в зависимости от приложенной нагрузки, которая распределялась между подложкой и мембраной-образцом. В режиме низкой нагрузки (нагрузка ниже 100 нН), исследователи могли с помощью соответствующих кривых сила-смещение (глубина

углубления) для чистого и фторированного графена определить прогиб мембраны, используя кубическую зависимость. Отклонения от простого кубического поведения при более высокой нагрузке, относились к упругим свойствам подложки *Quantifoil*. В итоге, используя кривые графика (рис. 147, а) для чистого и фторированного графена, **исследователи определили двумерный модуль Юнга для фторированного графена, который оказался равным $E \approx 100 \pm 30 \text{ Н/м}$ или $0,37 \text{ ТПа}$ [484], т. е. фторграфен оказался в три раза менее жёстким, чем графен.**

Исследователями отмечено, что снижение и прочности на разрыв, и жёсткости фторированного графена, по сравнению с чистым графеном, может быть объяснено sp^3 – связью. Тем не менее, как заявляют исследователи, и E , и σ , являются чрезвычайно высокими, по сравнению с другими материалами. Так же необходимо отметить, что и графен, и фторграфен могут выдерживать приблизительно одинаковые упругие деформации: $\approx 15\%$. Это возможно видеть непосредственно на графике (рис. 147, а), где обе мембраны разрушены практически при одинаковом нагружении. Большая прочность на разрыв фторграфена и тот факт, что он поддерживает такие высокие напряжения, доказывает его незначительное повреждение в процессе фторирования и практически отсутствие структурных дефектов подобно графену.

11.8.5. Применение фторграфена

Что касается применения фторграфена, то это вещество может найти широкое применение в электронике, в частности там, где нужны сверхтонкие изоляторы. В связи с тем, что фторграфен прозрачен, его можно будет использовать при производстве дисплеев и оптических устройств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Кухлинг. Справочник по физике. Пер. с нем. 2- изд. - М.: Мир, 1985. - 520 с.
2. Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона: в 86 т. (82 т. и 4 доп.) - СПб., 1890-1907.
3. Эйнштейн А. Собрание научных трудов, т. 3, М.: Наука. 1906. - С. 75.
4. Тесла: человек из будущего // М. Чейни; [пер. с англ. Н. Л. Сизовой]. - М.: Эксмо, 2010. - 480 с.
5. Г.А. Гамов, Кембридж. Очерк развития учения о строении атомного ядра. Теория радиоактивного распада // УФН, т.10, вып. 4, с. 531-544.
6. Р.Ф. Фейнман. Внизу полным-полно места: приглашение в новый мир физики // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева), 2002, т. XLVI, №5, с. 1-6.
7. G. Moore. Cramming more components onto integrated circuits // J. Electronics, vol. 38, no. 8, pp 114-117, 1965.
8. Taniguchi N. On the Basic Concept of «Nano-Technology» // Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo. Part II. - Japan Society of Precision Engineering, 1974.
9. G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy // Phys. Rev. Lett., vol. 49, no. 1, pp 57-61, (1982).
10. G. Binnig, C. Quate, Ch. Gerber. Atomic force Microscope //Phys. Rev. Lett., vol. 56, no. 9, pp 930-933, (1986).
11. К. Эрик Дрекслер. МАШИНЫ СОЗДАНИЯ: Грядущая эра нанотехнологии. Перевод на русский язык - Михаил Свердлов // http://scorcher.ru/art/long_life/nano.htm.
12. D. Eigler, E. Schweizer. Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope // Nature, vol. 344, pp 524-526, (1990).

13. <http://www.business-intellect.com.ua/ru/p2775.html>.
14. Эддисон У. Аллотропия химических элементов: М.: Мир, 1966, 207 с.
15. Василенко И.Я., Осипов В.А., Рублевский В.П. Радиоактивный углерод // Природа. 1992 г., № 12. С. 59-65.
16. Глинка Н.Л. Общая химия. 2003г., 30-е изд. - 728 с.
17. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 1, изд. 3-е испр. и доп. Изд-во «Химия», 1973г., - 656 с.
18. Лукас А. Материалы и ремесленное производство древнего Египта. Пер. с англ. Б.Н. Савченко. М.: изд-во иностр. литературы, 1958г., - 424 с.
19. <http://www.artpen.ru/>.
20. Химическая энциклопедия. М.: Большая Российская энциклопедия, 1999. Т. 5. С. 25-26.
21. Р.Б. Хайманн, С.Е. Евсюков. Аллотропия углерода // Природа, № 8, с. 66-72, 2003 г.
22. Веселовский В.С. Требования промышленности к качеству минерального сырья. Графит. М.: Госгеолтехиздат, 1960. - 48 с.
23. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект-Пресс, 1997. - 718 с.
24. Мазор Ю.Р., Богомолов А.Х., Пронина Н.В. Генетическая классификация месторождений графита // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. № 2. С. 396-400.
25. Мармер Э.Н. Углеграфитовые материалы. М.: Metallurgia, 1973. - 136 с.
26. С.Е. Вяткин, А.Н. Деев, В.Г. Нагорный, В.С. Островский, А.М. Сигареев, Т.А. Соккер. Ядерный графит. М.: Атомиздат, 1967. - 180 с.
27. Тарабанов А.С., Костиков В.И. Силицированный графит. М.: Metallurgia, 1977. - 208 с.
28. Химическая энциклопедия: в 5 т.: т. 1: А-Дарзана // Редкол.:

- Кнунянц И. Л. (гл. ред.) и др., М.: Сов. энцикл., 1988. - 623 с.
29. А. И.Савватимский. Плавление графита и жидкий углерод // УФН, Том 173, № 12, с. 1371-1379, 2003 г.
 30. Васильев Л.А., Белых З.П. Алмазы, их свойства и применение. М.: Недра, 1983г. - 101 с.
 31. Шафрановский И.И. Алмазы. М., Л.: Наука, 1964г. - 181 с.
 32. Физические свойства алмаза. Справочник. Под ред. Н.В. Новикова. К.: Наукова думка. 1987. - 188 с.
 33. V. Blank, M. Popov, G. Pivovarov, N. Lvova, K. Gogolinsky, V. Reshetov. Ultrahard and superhard phases of fullerite C_{60} : Comparison with diamond on hardness and wear // Diamond and Related Materials, vol. 7, iss. 2-5, pp 427-431, (1998).
 34. Милашев В.А. Алмаз. Легенды и действительность. 2-изд. Л.: Недра. 1976г. - 112 с.
 35. А.Е. Ферсман. Кристаллография алмаза. Изд-во АН СССР. 1955. - 567 с.
 36. <http://www.kamen-znak.ru/bodyarticles/karat.htm/>.
 37. А.Е. Ферсман. Очерки по истории камня: в 2-х томах. Т. 2. М.: ТЕРРА. 2003. - 336 с.
 38. <http://juvelirum.ru/spravochnik-po-yuvelirnym-kamnyam/al-maz-brilliant/kullinan-samyj-bolshoj-almaz-v-mire/>.
 39. Б.Ф. Данилов. Алмазы и Люди. М.: Московский рабочий. 1982. - 299 с.
 40. H. Moissan, C.R. Nouvelles recherches sur la météorité de Cañon Diablo // Acad. Sci. Paris. - 1904. - Vol. 139. - P. 773-780.
 41. О.И. Лейпунский. Об искусственных алмазах. // Успехи химии. 1939 г. -Т. VIII. - Вып. 10, с. 1519-1534.
 42. М. Кузнецов, С. Терентьев, С. Носухин // Вокруг света. - 2006. -№ 2. - С. 24-32.
 43. <http://www.ism.kiev.ua/index.php?i=3/>.
 44. Bundy F. P., Kasper J. S. Hexagonal diamond - a new form of

- carbon // J. Chem. Phys., vol. 46, iss. 9, pp 3437-3446, (1967).
45. C. Frondel, U.B. Marvin. Lonsdaleite, a hexagonal polymorph of diamond // Nature, vol. 214, pp 587-589, (1967).
 46. R.E. Hanneman, H. M. Strong, F. P. Bundy. Hexagonal diamonds in meteorites: implications // Science, vol. 155, iss. 3765, pp. 995-997, (1967).
 47. <http://www.modificator.ru/terms/lonsdaleite.html/>.
 48. Т. Г. Шумилова, В. Л. Масайтис, С. И. Исаенко, Е. Майер, В. К. Кис, Б. А. Макеев. Полигенез и типоморфизм лонсдейлита // Вестник. № 2, 2012г. С. 11-13. УДК 549.2116 535.375.54.
 49. Q. Li, Y. Ma, A. Oganov, H. Wang, Hui Wang, Y. Xu, T. Cui, Ho-K. Mao, and G. Zou. Superhard Monoclinic Polymorph of Carbon // Phys. Rev. Lett., vol. 102, pp 175506-175509, (2009).
 50. Сладков А.М., Кудрявцев Ю.П. Алмаз, графит, карбин - аллотропные формы углерода // Природа. 1969. № 5. С. 37-44.
 51. А.М. Сладков. Карбин - третья аллотропная форма углерода. М.: Наука. 2003г. - 151 с.
 52. <http://innoteks.ru/supermaterial-kotoryiy-krepche-grafena-i-almaz/innoteks.ru/>.
 53. Yu. Kudryavtsev, S. Evsyukov, V. Babaev, M. Guseva, V. Khvostov, L. Krechko. Oriented carbyne layers // Carbon, vol. 30, iss. 2, pp 213-221, (1992).
 54. A. El. Goresy, G. Donnay. A new allotropic form of carbon from the Ries crater // Science, vol. 161, iss. 3839, pp. 363-364, (1968).
 55. Т.А. Сладкова. Исследование углерода - успехи и проблемы. - М.: Наука, 2007. - 206 с.
 56. H. Kroto, J. Heath, S. O'Brien, R. Curl, R. Smalley. C_{60} : Buckminsterfullerene // Nature, vol. 318, no. 6042, pp. 162-163, (1985).
 57. Р. Кёрл, Р. Смолли. Фуллерены // В мире науки. Scientific

- American. Издание на русском языке. М.: Мир. 1991г. № 12, с. 14-24.
58. W. Krätschmer, L. Lamb, K. Fostiropoulos, D. Huffman. Solid C_{60} : a new form of carbon // Nature, vol. 347, no. 6291, pp 354-358, (1990).
59. H. Kroto. Space, Stars, C_{60} , and Soot // Science, vol. 242, iss. 4882, pp. 1139-1145, (1988).
60. Балабанов В.И. Нанотехнологии. Наука будущего. М.: Эксмо. 2009. - 256 с.
61. Z. Yoshida, E. Osawa: Aromaticity. In: Kagaku Dojin. Vol. 22, 1971, pp. 174-178 (Japanisch).
62. Eiji Osawa (大澤映二): Superaromaticity. In: 「化学」 (Kagaku). vol. 25, 1970, pp 854-863 (Japanisch).
63. Бочвар Д.А., Гальперн Е.Г. О гипотетических системах: карбододекаэдре, s-икосаэдрани и карбо-s-икосаэдре // ДАН СССР. - 1973. - Т. 209. - С. 610-612.
64. Р.Е. Смолли. Открывая фуллерены // УФН, т. 168, № 3, 1998г., с. 323-330.
65. А. Елецкий, Б. Смирнов. Кластер C_{60} - новая форма углерода // УФН, т. 161, № 7, с. 173-192, 1991 г.
66. А. Елецкий, Б. Смирнов. Фуллерены и структура углерода // УФН, т. 165, № 9, с. 977-1009, 1995 г.
67. R. Taylor, J. Hare, A. Abdul-Sada, H. Kroto. Isolation, separation and characterisation of the fullerenes C_{60} and C_{70} : the third form of carbon // J. Chem. Soc., Chem. Commun., pp 1423-1425, (1990).
68. Химическая галерея - лабораторная посуда (фотографии) ч. 15. Химия и Химики. № 2, 2012 г.
69. Z. Xu, W. Chen, J. Wu, X. Xu, Y. Li, W. Li. Extraction and characterization of fullerenes with different solvents // Chinese Science Bulletin, vol. 39, iss. 16, pp 1347-1350, (1994).
70. R. E. Haufler, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E.

- Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. C. O'Brien, C. Pan, . et al. Efficient production of C_{60} (Buckminsterfullerene), $C_{60}H_{36}$, and the solvated buckide ion // J. Phys. Chem., vol. 94, no. 24, pp. 8634-8636, 1990 г.
71. G. Zhennan, Q. Jiuxin, Z. Xihuang, W. Yongqing, Z. Xing, F. Sunqi, G. Zizhao. Buckminsterfullerene C_{60} : synthesis, spectroscopic characterization and structure analysis // J. Phys. Chem., vol. 95, iss. 24, pp 9615-9618, (1991).
 72. Раков Э. Т. Нанотрубки и фуллерены: Учебн. пособие. - М.: Университетская книга. Логос. 2006. - 376 с.
 73. F. Fülöp, A. Rockenbauer, F. Simon, S. Pekker, L. Korecz, S. Garaj, A. Jánossy. Azafullerene $C_{59}N$, a stable free radical substituent in crystalline C_{60} . // Chem. Phys. Lett., vol. 334, iss. 4-6, pp 233-237, (2001).
 74. B. Guo, S. Wei, Z. Chen, K. Kerns, J. Purnell, S. Buzza, A. Castleman. Generation of metal-carbon and metal-nitrogen clusters with a laser induced plasma technique // J. Chem. Phys., vol. 97, iss. 7, pp 5243-5245, (1992).
 75. B. Guo, K. Kerns, A. Castleman Jr. $Ti_8C_{12}^+$ - Metallo-carbohedrenes: a new class of molecular clusters? // Science, vol. 255, pp 1411-1413, (1992).
 76. B. Guo, S. Wei, J. Purnell, S. Buzza, A. Castleman Jr. Metallo-carbohedrenes [$M_8C_{12}^+$ ($M = V, Zr, Hf$ and Ti)] : a class of stable molecular cluster ions // Science, vol. 256, iss. 5056, pp. 515-516, (1992).
 77. S. Wei, B. Guo, J. Purnell, S. Buzza, A. W. Castleman. Metallocarbohedrenes as a class of stable neutral clusters: formation mechanism of M_8C_{12} ($M = Ti$ and V). // J. Phys. Chem., vol. 96 (11), pp 4166-4168, (1992).
 78. B. Reddy, S. Khanna, P. Jena. Electronic, magnetic, and geometric structure of metallo-carbohedrenes // Science, vol. 258, iss. 5088, pp. 1640-1643, (1992).

79. J. Weaver, J. Martins, T. Komeda, Y. Chen, T. Ohno, G. Kroll, N. Troullier, R. Haufler, and R. Smalley. Electronic structure of solid C_{60} : Experiment and theory // Phys. Rev. Lett., vol. 66, no. 13, pp 1741-1744, (1991).
80. S. Saito and A. Oshiyama. Cohesive mechanism and energy bands of solid C_{60} // Phys. Rev. Lett., vol. 66, no. 20, pp 2637-2640, (1991).
81. T. Pradeep, C.N.R. Rao. Preparation of buckminsterfullerene, C_{60} // Mater. Res. Bull., vol. 26, iss. 10, pp 1101-1105, (1991).
82. T. Pradeep, F. Dsouza, G. Subbanna, V. Krishnan and C. Rao. Buckminsterfullerene, C_{60} : Improved synthesis, electron microscopy, electron states, anions and related aspects // Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.), vol. 103, no. 5, pp. 685-689, (1991).
83. В.И. Сысун. Фуллерены. Синтез, методы получения // НИЦ «Плазма», Петрозаводск, 2002г. - 23 с. <http://plasma.karelia.ru/>.
84. П.В. Фурсиков. Исследование фуллеренсодержащих продуктов электродугового испарения графита // Диссертация канд. хим. наук. - Черноголовка, 2002. - 150 с.
85. Г.В. Тихомирова. Углеродные наноматериалы. - Екатеринбург: Уральский федеральный университет, Институт естественных наук, 2011. - 70 с.
86. М.М. Касумов, В.В. Покропивный. Повышение выхода фуллеренов в дуговом разряде под действием потока газа в полом электроде // Журнал технической физики. - 2007, т. 77, вып. 7. - С. 136-138.
87. А.В. Елецкий. Эндоэдральные структуры // УФН, т.170, № 2, с. 113-142, 2000 г.
88. Л. Р. Хаматгалимов, В. И. Коваленко. Эндоэдральные высшие металлофуллерены: структура и свойства // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. Т. XLVIII, № 5, с. 28-36, 2004 г.

89. Y. Chai, T. Guo, C. Jin, R. Haufler, L. Chibante, J. Fure, L. Wang, J. Alford, R. Smalley. Fullerenes with metals inside // *J. Phys. Chem.*, vol. 95 (20), pp 7564-7568, (1991).
90. Кольтовер В.К. Эндоедральные фуллерены: от химической физики к нанотехнологии и медицине // *Вестник РФФИ*. - 2008. - № 3. - С. 54-71.
91. K. Kobayashi, S. Nagase. Structures and electronic properties of endohedral metallofullerenes: theory and experiment // *Endofullerenes. A new family of carbon clusters*; eds. T. Akasaka, S. Nagase. - Dordrecht - Boston - London: Kluwer Academic Publ., 2002. - P. 99-119.
92. A. Popov, S. Yang, and L. Dunsch. Endohedral Fullerenes // *Chem. Rev.*, vol. 113, no. 8, pp 5989-6113, (2013).
93. X. Lu, T. Akasaka, S. Nagase. Carbide cluster metallofullerenes: structure, properties, and possible origin // *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, no. 7, pp 1627-1635, (2013).
94. X. Lu, L. Bao, T. Akasaka and S. Nagase. Recent progress in the chemistry of endohedral metallofullerenes // *Chem. Commun.*, vol. 50, pp 14701-14715, (2014).
95. P. Jin, C. Tang, Z. Chcnb. Carbon atoms trapped in cages: Metal carbide clusterfullerenes // *Coord. Chem. Rev.*, vol. 270-271, pp 89-111, (2014).
96. S. Liu, S. Sun. Recent progress in the studies of endohedral metallofullerenes // *J. Organometal. Chem.*, vol. 599, iss.1, pp 74-86, (2000).
97. H. Shinohara, N. Hayashi, H. Sato, Y. Saito, X.- D. Wang, T. Hashizume, T. Sakurai. Direct STM imaging of spherical endohedral discandium fullerenes ($Sc_2@C_{84}$) // *J. Phys. Chem.*, vol. 97, no. 51, pp 13438-13440, (1993).
98. R. Beyers, C.-H. Kiang, R. Jonson, J. Salem, M. De Vries, C. Yannoni, D. Bethune, H. Dorn, P. Burbank, K. Harich, S. Stevenson. Preparation and structure of crystals of the metallo-

- fullerene $Sc_2@C_{84}$ // Nature, vol. 370, pp 196-199, (1994).
99. C.-H. Park, B. Wells, J. DiCarlo, Z.-X. Shen, J. Salem, D. Bethune, C. Yannoni, R. Johnson, M. de Vries, C. Booth, F. Bridges, P. Pianetta. Structural information on Y ions in C_{82} from EXAFS experiments // Chem. Phys. Lett., vol. 213, iss. 1-2, pp 196-201, (1993).
 100. M. Takata, B. Umeda, E. Nishibori, M. Sakata, Y. Saito, M. Ohno, H. Shinohara. Confirmation by X-ray diffraction of the endohedral nature of the metallofullerene $Y@C_{82}$ // Nature, vol. 377, pp 46-49 (1995).
 101. W. Powell, F. Cozzi, G. Moss, C. Thilgen, R. Hwu, and A. Yerin. Nomenclature for the $C_{60}-I_h$ and $C_{70}-D_{5h(6)}$ fullerenes (IUPAC Recommendations 2002) // Pure Appl. Chem., Vol. 74, No. 4, pp. 629-695, 2002.
 102. D. Bethune, C. Yannoni, M. Hoinkis, M. de Vries, J. Salem, M. Crowder, R. Johnson. Metal atoms and clusters in fullerene cages // Z. Phys. D, vol. 26, iss. 1, pp 153-158, (1993).
 103. D. Bethune, R. Johnson, J. Salem, M. de Vries, C. Yannoni. Atoms in carbon cages: the structure and properties of endohedral fullerenes // Nature, vol. 366, pp 123 - 128, (1993).
 104. Л.Н. Сидоров, С.И. Троянов. На пороге новой химии фуллеренов // Природа, № 9 (1153), с. 22-30, 2011.
 105. A. Hirsch. The chemistry of the fullerenes // Stuttgart; New York: G. Thieme Verlag, 1994. - 203 p.
 106. A. Hirsch. Principles of Fullerene Reactivity // Fullerenes and Related Structures, vol. 199, Topics in Curr. Chem., pp 1-65, (1999).
 107. J. Heath, S. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, F. Curl, H. Kroto, F. Tittle and R. Smalley. Lanthanum complexes of spheroidal carbon shells // J. Am. Chem. Soc., vol. 107, no. 25, pp 7779-7780, (1985).
 108. T. Guo, M. Diener, Y. Chai, M. Alford, R. Haufler, S. McClure,

- T. Ohno, J. Weaver, G. Scuseria, R. Smalley. Uranium stabilization of C_{28} : a tetravalent fullerene // *Science*, vol. 257 (5077), pp 1661-1664, (1992).
109. R. Johnson, M. de Vries, J. Salem, D. Bethune, C. Yannoni. Electron paramagnetic resonance studies of lanthanum-containing C_{82} // *Nature*, vol. 355, pp 239-240, (1992).
 110. M. Hoinkis, C. Yannoni, D. Bethune, J. Salem, R. Johnson, M. Crowder, M. de Vries. Multiple species of $La@C_{82}$ and $Y@C_{82}$. Mass spectroscopic and solution EPR studies // *Chem. Phys. Lett.*, vol. 198, iss. 5, pp 461-465, (1992).
 111. C. Yannoni, M. Hoinkis, M. de Vries, D. Bethune, J. Salem, M. Crowder, R. Johnson. Scandium clusters in fullerene cages // *Science*, vol. 256, no. 5060, pp. 1191 - 1192, (1992).
 112. S. Stevenson , P. Burbank , K. Harich , Z. Sun , H. Dorn, P. van Loosdrecht , M. deVries , J. Salem , C.-H. Kiang , R. Johnson, D. Bethune. $La_2@C_{72}$: Metal-mediated stabilization of a carbon cage // *J. Phys. Chem. A*, vol. 102, no. 17, pp 2833-2837, (1998).
 113. S. Bandow, H. Shinohara, Y. Saito, M. Ohkohchi, Y. Ando. High yield synthesis of lanthanofullerenes via lanthanum carbide // *J. Phys. Chem.*, vol. 97, no. 23, pp 6101-6103, (1993).
 114. D. Fuchs, P. Adelmann, R. Michel. Preparation and separation of lanthanum metallofullerenes pp 108-112 // *IWEPNM. Progress in fullerene research*, eds. H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth. Singapore: World Scientific, 1994.
 115. H. Shinohara, M. Inakuma, N. Hayashi, H. Sato, Y. Saito, T. Kato, S. Bandow. Spectroscopic properties of isolated $Sc_3@C_{82}$ metallofullerene // *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 35, pp 8597-8599, (1994).
 116. S. Bandow, H. Kitagawa, T. Mitani, H. Inokuchi, Y. Saito, H. Yamaguchi, N. Hayashi, H. Sato, H. Shinohara. Anaerobic sampling and characterization of lanthanofullerenes: extraction

- of LaC_{76} and other LaC_{2n} // J. Phys. Chem., vol. 96, no. 24, pp 9609-9612, (1992).
117. S. Lebedkin, B. Renker, R. Heid, H. Schober, H. Rietschel. A spectroscopic study of $M@C_{82}$ metallofullerenes: Raman, far-infrared, and neutron scattering results // J. Appl. Phys. A, vol. 66, iss. 3, pp 273-280, (1998).
 118. O. Boltalina, A. Popov, I. Kuvychko, N. Shustova and S. Strauss. Perfluoroalkylfullerenes // Chem. Rev., vol. 115, no. 2, pp 1051-1105, (2015).
 119. J. Johansson , E. Campbell. Probing excited electronic states and ionisation mechanisms of fullerenes // Chem. Soc. Rev., vol. 42, no. 13, pp 5661-5671, (2013).
 120. Н.Б. Тамм, Л.Н. Сидоров, СИ. Троянов. Исследования в области высших фуллеренов. Вести моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2009. Т. 50. № 6. С. 411-427.
 121. Горюнков, А. А. Трифторметил- и дифторметилпроизводные фуллеренов C_{60} и C_{70} : физико-химические основы синтеза, строение и свойства: диссертация доктора хим. наук: 02.00.04. - М., 2011. - 270 с.
 122. Гревнов, Л.М. Структура и свойства фуллеренов: учеб. пособие // Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2010. - 68 с.
 123. R. Ruoff, D. Tse, R. Malhotra, D. Lorents. Solubility of fullerene (C_{60}) in a variety of solvents // J. Phys. Chem., vol. 97, no. 13, pp 3379-3383, (1993).
 124. R. Cheville, N. Halas. Time-resolved carrier relaxation in solid C_{60} thin films // Phys. Rev. B, vol. 45, no. 8, pp 4548-4550, (1992).
 125. Н.А. Азаренков, В.Д. Орлов, Н.И. Слипченко, В.Г. Удовицкий, В.И. Фареник. Нанонауки и нанотехнологии: современные достижения, перспективы, проблемы и задачи развития // ФИП PSE, т. 3, № 1-2, 2005г., с. 127-146.
 126. В.И. Березкин, И.В. Викторовский, А.Я. Вуль, Л.В. Голу-

- бев, В.Н. Петрова, Л.О. Хорошко. Фуллереновые микрокристаллы как адсорбенты органических соединений // Физика и техника полупроводников, т. 37, вып. 7, 2003г., с. 802-810.
127. Б.П. Тарасов, Н.Ф. Гольдшлегер, А.П. Моравский. Водородсодержащие углеродные наноструктуры: синтез и свойства // Успехи Химии, т. 70, № 2, с. 149-166, 2001 г.
 128. Y. Wang, Photoconductivity of fullerene-doped polymers // Nature, vol. 356, no. 6370, pp 585-587, (1992).
 129. R. Ganeev, A. Ryasnyansky, V. Redkorechev, K. Fostiropoulos, G. Priebe, T. Usmanov. Nonlinear optical characteristics of C_{60} thin films // Full. Nanotub. and Carbon Nanostr., vol. 12, № 1-2, pp 327-333, (2004).
 130. S. Mishra, H. Rawat, M. Joshi, S. Mehendale. The role of non-linear scattering in optical limiting in C_{60} solutions // J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys., vol. 27, no. 8, pp L157-L163, (1994).
 131. Tada and T. Kanayama. Nanolithography using fullerene films as an electron beam resist // Jpn. J. Appl. Phys., pt. 2, vol. 35, no. 1A, pp 63-65, (1996).
 132. В.Ф. Мастеров. Физические свойства фуллеренов // Соровский образовательный журнал № 1, 1997г., с. 92-99.
 133. C. Rao, R. Seshadri. Phase transitions, superconductivity, and ferromagnetism in fullerene systems // MRS Bull., vol. 19, iss. 11, pp 28-30, (1994).
 134. Blank, V.; Popov, M.; Buga, S.; Davydov, V.; Denisov, V. N.; Ivlev, A. N.; Marvin, B. N.; Agafonov, V.; Ceolin, R.; Szwarc, H.; Rassat, A. Is C_{60} fullerite harder than diamond? // Phys. Lett. A, vol. 188, iss. 3, p. 281-286, (1994).
 135. V. Blank, S. Buga, N. Serebryanaya, G. Dubitsky, B. Mavrin, M. Popov, R. Bagramov, V. Prokhorov, S. Sulyanov, B. Kulnitskiy, Ye. Tatyatin. Structures and Physical Properties of Superhard and Ultrahard 3D Polymerized Fullerites Created

- from Solid C-60 by High Pressure High Temperature Treatment // Carbon, vol. 36, no. 5-6, pp. 665-670, (1998).
136. М.Ю. Попов. «Физические и структурные превращения в углероде и азоте при высоких давлениях и создание новых наноматериалов на их основе»: автореферат диссертации на соискание учёной степени д.ф.-м.н.: код специальности, 01.04.17, М. 2011г.
 137. J.E. Field (Ed). The properties of natural and synthetic diamond. // Academic Press, London, 1992, 710 p.
 138. G.E. Harlow (Ed.). The nature of diamonds // Cambridge Univ. Press, 1997, 288 p.
 139. В. В. Ивановская, А. Л. Ивановский. Получение, структура, свойства // Сверхтвёрдые материалы, № 2, с. 3-29, 2010 г.
 140. В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин. Превращения фуллерита C_{60} при высоких давлениях и температурах // УФН, т. 166, № 8, с. 893-897.
 141. J. Haines, J. Léger, G. Bocquillon. Synthesis and design of superhard materials // Ann. Rev. Mater. Research, vol. 31, pp 1-23, (2001).
 142. R. Ruoff, A. Ruoff. Is C_{60} stiffer than diamond? // Nature, vol. 350 (6320), pp 663-664, (1991).
 143. R. Ruoff, A. Ruoff. The bulk modulus of C_{60} , molecules and crystals: A molecular mechanics approach // Appt. Phys. Lett., vol. 59, no. 13, pp 1553-1555, (1991).
 144. В.И. Трефилов, Д.В. Щур, Б.П. Тарасов, Ю.М. Шульга, А.В. Черногоренко, В. К. Пишук, С.Ю. Загинайченко. Фуллерены - основа материалов будущего - Киев ИПМ ПАПУ и ИПХФ РЛИ. 2001 г. - 148 с.
 145. M. Popov, V. Mordkovich, S. Perfilov, A. Kirichenko, B. Kulnitskiy, I. Perezhugin, V. Blank. Synthesis of ultrahard fullerite with a catalytic 3D polymerization reaction of C_{60} // Carbon 76, pp 250-256, (2014).

146. B. Bhushan, B. Gupta, G. Cleef, C. Capp, J. Coe. Fullerene (C_{60}) films for solid lubrication // Tribol. Trans., vol. 36, iss. 4, pp 573-580, (1993).
147. Б.М. Гинзбург, М.В. Байдакова, О.Ф. Киреенко, Д.Г. То-
чильников, А.А. Шепелевский. Влияние фуллерена C_{60} ,
фуллереновых саж и других углеродных материалов на гра-
ничное трение скольжения металлов // ЖТФ, том 70, вып.
12, с. 87-97, 2000 г.
148. Б.М. Гинзбург, В.А. Красный, Ю.П. Козырев, В.П. Булатов.
Влияние фуллерена C_{60} на изнашивание металлов при
фреттинге // Письма в ЖТФ, том 23, № 15, с.1-6, 1997.
149. Д.Г. Точильников, Б.М. Гинзбург. Влияние C_{60} - содержа-
щих присадок к смазочному маслу на оптимизацию про-
цессов изнашивания при граничном трении металлов //
ЖТФ, том 69, вып. 6, с. 102-105, 1999 г.
150. Шпилевский М.Э., Шпилевский Э.М., Стельмах В.Ф. Фул-
лерены и фуллереноподобные структуры - основа перспек-
тивных материалов // Инж. -физич. журн., том 74, № 6, с.
106-112, - 2001 г.
151. G. Hughes, PhD. Nanostructure-mediated drug delivery //
Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine, vol.
1, iss. 1, pp 22- 30, (2005).
152. M. Kralj and K. Pavelic. Medicine on a small scale. How
molecular medicine can benefit from self-assembled and
nanostructured materials // EMBO reports, vol. 4, iss. 11, pp
1008-1012, (2003).
153. C. Haberzettl. Nanomedicine: destination or journey? //
Nanotechnology, vol. 13, no. 4, pp R9-R13, (2002).
154. Патент РФ № 2118541, 10.09.98.
155. Кузякова Л.М., Черницова М.А. Инновационные техноло-
гии эффективной доставки в организм человека известных
активных веществ // МЖПФИ, Экономические науки, № 2,

с. 437-440, 2016 г.

156. D. Cagle, S. Kennel, S. Mirzadeh, J. Alford, L. Wilson. In vivo studies of fullerene-based materials using endohedral metallofullerenes and radiotracers // Proc. Natl. Acad. Sci., vol. 96, no 9, pp 5182-5187, (1999).
157. Патент РФ № 2181224, 10.04.01.
158. P. Buseck, S. Tsipursky, R. Hettich. Fullerenes from the Geological Environment // J. Science, vol. 257, no. 5067, pp. 215-217, (1992).
159. Masterov V.F., Chudnovski F.A., Kozyrev S.V. et al. Microwave absorption in fullerene-containing shungites // Mol. Mat., vol. 4, pp 213-216, (1994).
160. Н.Я. Озерецковский. Путешествие по озерам Ладожскому и Онежскому Надворного Советника, Императорской Академии Наук Академика, Императорского Шляхетного Сухопутного Кадетского корпуса Профессора в Российском слове, Медицины Доктора, Императорской Российской Академии, С.П.Б. Вольного Экономического Общества и Бернского в Швейцарии члена. - СПб.: Императорская Академия Наук, 1792. - 335 с., 13 табл.
161. Комаров Н.И. Геогностические примечания к карте Олонцкого горного округа // Горный журнал. 1842 г., ч. 1, кн. 2. - с. 171-219.
162. Иностранцев А.А. Новый крайний член в ряду аморфного углерода // Горный журнал. 1879 г. Т. 11. № 5-6. С. 314-342.
163. Иностранцев А.А. Геологический очерк Повенецкого уезда Олонецкой губернии и его рудных месторождений. - СПб.: Тип. Императ. Акад. Наук, 1877. - XVI, 728, 21 с.: ил., карт.; 23 см. - Алфавит указ. местностей. - С. 724-728.
164. Борисов П.А. Кристаллы полевых шпатов и слюды в доломитах из окрестностей г. Повенца (Предварительные сообщения). Тр. СПб общества естествоиспытателей, т. XI, вып. 1.

- (Протоколы засед.), 1909 а.
165. Борисов П.А. Кубические кварцы из Шунги и Волк-острова Олонецкой губернии. Тр. СПб об-ва естествоиспыт., т. XI, вып.1. (Протоколы засед.), 1909 б.
 166. Борисов П.А. Карельские шунгиты. Петрозаводск: Гос. изд-во Карело-Финской ССР. 1956 г. - 91с.
 167. М.М. Филиппов. Шунгиты Карелии: Современный взгляд на природу месторождений и их прогнозные запасы // Труды КНЦ РАН, вып.5, Петрозаводск, с. 22-33, 2003 г.
 168. Филиппов М.М. Термин «шунгит» в работах А.А. Иностранцева и его современное научное толкование. // Материалы научной конференции (19-21 ноября 2009г.). Под ред. В.В.Аркадьева. - СПб.: С.-Петербург. ун-т, 2009. - 116 с.
 169. Доронина Ю.А. Шунгит - камень-спаситель. - СПб.: ИК «Невский проспект», 2005 г. - 96 с.
 170. А.Д. Орлов. Шунгит-камень чистой воды. М.: Диля, 2004. - 50 с.
 171. Лечебные местности Карелии [Текст]: Сборник // Под ред. проф. М. Д. Тушинского, д-ра А. Н. Лебедева; Наркомздрав АКССР. - [Петрозаводск]: 1935 (Л.: тип. "Ленингр. правда"). - 188 с.
 172. Ульянова И.И. Шунгит - волшебный камень здоровья. Изво Рипол Классик. 2007г. - 64 с.
 173. Горлов В.И., Макарихин В.В. К вопросу о генезисе шунгитов Южной Карелии // Литология и осадочная геология докембрия. Алма-Ата, 1981. - 146 с.
 174. Филиппов М.М. Шунгитоносные породы Карелии: чёрная Олонецкая земля, аспидный сланец, антрацит, шунгит. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2004. - 488 с.
 175. Большая энциклопедия: в 62 т., Т. 59, Шаури - Эвергет // [гл. ред. С. А. Кондратов // редкол.: Г. В. Кожевников и др.]. - Москва: ТЕРРА, 2006. - 590 с.

176. Юшкин Н. П. Глобулярная надмолекулярная структура шунгита: данные растровой туннельной микроскопии // Докл. Акад. Наук СССР. 1994. Т. 337. № 6, с. 800-803.
177. Volkova I.B., Bogdanova M.V. Petrology and genesis of Karelian shungite - high rank coal // Int. J. Coal Geology, vol. 6, iss. 4, pp 369-379, (1986).
178. Парфенева Л.С., Волконская Т. И., Тихонов В.В. Теплопроводность, теплоемкость и термоэдр шунгитового углерода // Физика твердого тела. 1994, т. 36, № 4, с. 1150-1153.
179. Ignatov I., Mosin O.V. The structure and composition of natural carbonaceous fullerene containing mineral shungite // Int. J. Adv. Scientific and Technical Research, vol. 6, № 11-12, pp 9-21, (2013).
180. В. А. Земцов. Магнитные свойства шунгитов и генезис высокоуглеродистых пород докембрия // Вопросы геофизики. Вып. 36. СПб., 2004 г, - (Ученые записки СПбГУ; № 434), с. 211-216.
181. Корзунова А.Н. Шунгит: минерал творит чудеса. -М.: изд-во Эксмо, 2005. - 96 с.
182. Рожкова Н. Н. Изменение свойств шунгитов, обусловленное взаимодействием с водой. Шунгиты и безопасность жизнедеятельности человека // Материалы первой всероссийской научно-практической конференции (3-5 октября 2006 г.) под ред. Ю. К. Калинина. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. - 126 с.
183. Соловов В.К. Радиоэкранирующие свойства композитных материалов на основе шунгитовых пород и сооружений из этих материалов, дисс. канд. тех. наук, Петрозаводск, 1990, - 155 с.
184. Мосин О.В. Новый природный минеральный сорбент - шунгит // Сантехника. 2011 г., № 3. С. 34-36.
185. Ветров С. И., Ленкова Н. И., Горбаткина И. Е. Шунгит. Рос-

- сийский минерал здоровья. Отпечатано в ГУП «ИПК «Чу-вашия», 2011 г., - 40 с.
186. S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*, vol. 354, pp 56-58, (1991).
187. R. Bacon. Growth, structure, and properties of graphite whiskers // *J. Appl. Phys.*, vol. 31, No. 2, pp. 283-290, (1960).
188. Л.В. Радужкевич, В.М. Лукьянович. О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте // *Журнал физической химии*, т. 26., № 1, с. 88-95, (1952).
189. A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama. High resolution electron microscope observations of graphitized carbon fibers // *Carbon*, vol. 14, iss. 2, pp 133-135, 1976.
190. J.A. E. Gibson. Early nanotubes? *Nature*, vol. 359, p 369, (1992).
191. Jones D. E. H. (Daedalus). Related Structures Carbon nanotube // *New Scientist*, vol. 110, pp 80-88, (1986).
192. З.Я. Косаковская, Л. А. Чернозатонский, Е. А. Фёдоров. Нановолоконная углеродная структура // *Письма в ЖЭТФ*, т. 56, вып. 1, с. 26-30, (1992).
193. М. Ю. Корнилов. Нужен трубчатый углерод // *Химия и жизнь* № 8, с. 55-59, (1985).
194. А.В. Елецкий. Углеродные нанотрубки // *УФН*, т. 167, № 9, с. 945-972, (1997).
195. R. Saito, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus. Physical properties of carbon nanotubes // Published by Imperial College Press, 203 Electrical Engineering Building, Imperial College, London SW7 2BT, ISBN 1-86094-093-5. - 259 p., (1998).
196. С. Калужный. Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов // М., Физматлит, 2010, - 528 с.
197. J.W.G. Wildoer, L. Venema, A. Rinzler, R. Smalley, C. Dekker. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes //

- Nature, vol.391, pp 59-62, (1998).
198. A.B. Елецкий. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // УФН, т. 172, № 4, с. 401-438, (2002).
 199. S. Iijima, T. Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter // Nature, vol. 363, pp 603-605, (1993).
 200. J.-C. Charlier, X. Blase, S. Roche Electronic and transport properties of nanotubes // Rev. Mod. Phys., vol. 79, no. 2, pp 677-732, (2007).
 201. T. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, and C. Lieber. Structure and Electronic Properties of Carbon Nanotubes // J. Phys. Chem. B, vol. 104, no. 13, pp 2794-2809, (2000).
 202. R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus and M. Dresselhaus. Electronic structure of chiral graphene tubules // Appl. Phys. Lett., vol. 60, pp 2204-2206, (1992).
 203. J.-C. Charlier and J.-P. Michenaud. Energetics of multilayered carbon tubules // Phys. Rev. Lett., vol. 70, no. 12, pp 1858-1861, (1993).
 204. C. White, D. Robertson, and J. Mintmire. Helical and rotational symmetries of nanoscale graphitic tubules // Phys. Rev. B, vol. 47, no. 9, pp 5485 -5488, (1993).
 205. N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules // Phys. Rev. Lett., vol. 68, pp 1579-1581, (1992).
 206. J. Mintmire, B. Dunlap, C. White. Are fullerene tubules metallic? // Phys. Rev. Lett., vol. 68, pp 631-634, (1992).
 207. K. Tanaka, K. Okahara, M. Okada, T. Yamabe. Electronic properties of bucky-tube model // Chem. Phys. Lett., vol. 191, iss.5, pp 469-472, (1992).
 208. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S. Kim, A. Rinzler, D. Colbert, G. Scuseria, D. Tomanek, J. Fischer, R. Smalley. Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes // Science, vol. 273, pp 483-487, (1996).

209. J. Cowley, P. Nikolaev, A. Thess, R. Smalley. Electron nano-diffraction study of carbon single-walled nanotube ropes // Chem. Phys. Lett., vol. 265, iss. 3-5, pp 379-384, (1997).
210. P. Zhang, P. Lammert, V. Crespi. Plastic Deformations of Carbon Nanotubes // Phys. Rev. Lett., vol. 81, no. 24, pp 5346-5349, (1998).
211. Э. Раков. Химия и применение нанотрубок // Успехи химии, т. 70, № 10, с. 934-973, (2001).
212. Э. Раков. Методы получения углеродных нанотрубок // Успехи химии, т. 69, № 1, с. 41-59, (2000).
213. S. Sawada, N. Hamada. Energetics of carbon nanotubes // Solid State Commun., vol. 83, iss. 11, pp 917-919, (1992).
214. L.-M. Peng, Z. Zhang, Z. Xue, Q. Wu, Z. Gu, D. Pettifor. Stability of carbon nanotubes: how small can they be? // Phys. Rev. Lett., vol. 85, iss.15, pp 3249-3252, (2000).
215. T. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, C. Lieber. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes // Nature, vol. 391, pp 62-64, (1998).
216. D. Bernaerts, X. Zhang, S. Amelinckx, G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt. Structural aspects of carbon nanotubes // Proceedings of the Intern. Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials "Physics and Chemistry of Fullerenes and Derivatives" / Kuzmany, Hans [edit.] Singapore: World Scientific, pp 551-555, (1995).
217. Y. Saito, T. Yoshikawa, S. Bandow, M. Tomita, T. Hayashi. Interlayer spacings in carbon nanotubes // Phys. Rev. B, vol. 48, no. 3, pp 1907-1909, (1993).
218. O. Zhou, R. Fleming, D. Murphy, C. Chen, R. Haddon, A. Ramirez, S. Glarum. Defects in carbon nanostructures // Science, vol. 263, no. 5154, pp 1744-1747, (1994).
219. А.Г. Ткачев, И.В. Золотухин, Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур. М.: Изд-во Машиностроение.

- ние-1, (2007 г.). - 316 с. - ISBN 978-5-94275-365-8.
220. А. Бучаченко. Нанохимия - прямой путь к высоким технологиям нового века // Успехи химии, т. 72, № 5, с. 419-437, (2003).
221. V. Blank, I. Gorlova, J. Hutchison, N. Kiselev, A. Ormont, E. Polyakov, J. Sloan, D. Zakharov, S. Zytsev. The structure of nanotubes fabricated by carbon evaporation at high gas pressure // Carbon, vol. 38, no. 8, pp 1217-1240, (2000).
222. A. Zettl and J. Cumings. Sharpened Nanotubes, Nanobearings, and Nanosprings in Electronic Properties of Novel Materials-Molecular Nanostructures, edited by H. Kuzmany, et al. © 2000 AIP Conf., pp 526-531.
223. J. Cumings, A. Zettl. Low-friction nanoscale linear bearing realized from multiwall carbon nanotubes // Science, vol. 289, iss. 5479, pp. 602-604, (2000).
224. И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин. Замечательные качества углеродных нанотрубок // Природа, № 5 (1065), 2004 г., с. 20-27.
225. A. Maarouf, C. Kane, E. Mele. Electronic structure of carbon nanotube ropes // Phys. Rev. B, vol. 61, pp 11156-11165, (2000).
226. J. Mintmire, D. Robertson, B. Dunlap, R. Mowrey, D. Brenner, C. White, Electronic structure of fullerene tubes, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 247, pp 339-343, (1992).
227. K. Harigaya. From C_{60} to a fullerene tube: Systematic analysis of lattice and electronic structures by the extended Su-Schrieffer-Heeger model // Phys. Rev. B, vol. 45, iss. 20, pp12071-12076, (1992).
228. H. Yorikawa, S. Muramatsu. Electronic properties of semiconducting graphitic microtubules // Phys. Rev. B, vol. 50, iss. 16, pp 12203-12206, (1994).
229. T. Ebbesen, H. Lezec, H. Hiura, J. Bennett, H. Ghaemi, T. Thio.

- Electrical conductivity of individual carbon nanotubes // *Nature*, vol. 382, pp 54 - 56, (1996).
230. B. Wei, R. Vajtai, P. Ajayan. Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes // *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 8, pp 1172-1174, (2001).
 231. P. Ajayan, S. Iijima. Capillarity-induced filling of carbon nanotubes // *Nature*, vol. 361, no. 6410, pp 333-334, (1993).
 232. M. Monthieux, B. Smith, B. Bouteaux, A. Claye, J. Fischer, D. Luzzi. Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing: an electron microscopy investigation // *Carbon*, vol. 39, iss. 8, pp 1251-1272, (2001).
 233. А. В. Елецкий. Сорбционные свойства углеродных наноструктур // *УФН*, том 174, № 11, с. 1191-1231, (2004).
 234. E. Dujardin, T. Ebbesen, H. Hiura, K. Tanigaki. Capillarity and wetting of carbon nanotubes // *Science*, vol. 265, no. 5180, pp. 1850-1852, (1994).
 235. T. Ebbesen. Carbon nanotubes // *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 24, pp 235-264, (1994).
 236. T. Ebbesen. Carbon Nanotubes // *Phys. Today*, vol. 49, iss. 6, pp 26-32, (1996).
 237. T. Ebbesen. Wetting, filling and decorating carbon nanotubes // *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 57, iss. 6-8, pp 951-955, (1996).
 238. S. Tsang, Y. Chen, P. Harris, M. Green. A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes // *Nature*, vol. 372, pp 159-162, (1994).
 239. S. Tsang, J. Davis, M. Green, H. Hill, Y. Leung, P. Sadler. Immobilization of small proteins in carbon nanotubes: high-resolution transmission electron microscopy study and catalytic activity // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, iss. 17, pp 1803-1804, (1995).
 240. A. Rao, P. Eklund, S. Bandow, A. Thess, R. Smalley. Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from Ra-

- man scattering // *Nature*, vol. 388, pp 257-259, (1997).
241. М.И. Елинсон, Г.Ф. Васильев (под ред. Д.В.Зернова). Авто-электронная эмиссия // М.: ГИФ-МЛ, 1958 г., - 274 с.
 242. Гуляев Ю. В., Синицын Н. И., Торгашов Г. В., Чернозатонский Л. А., Косаковская З. А., Захарченко Ю. Ф. Нанотрубные углеродные структуры - новый материал эмиссионной электроники // *Микроэлектроника*, т. 26, № 2, с. 84-88, (1997).
 243. А. Елецкий. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе // *УФН*, т. 177, № 3, с. 233-274, (2007).
 244. W. Benenson, J. Harris, H. Stocker, H. Lutz: *Handbook of Physics*. 2002, L, 1186 p. In 2 volumes, not available separately, Hardcover, ISBN: 978-0-3 87-95269-7.
 245. B. Yakobson, C. Brabec, and J. Bernholc. Nanomechanics of carbon tubes: instabilities beyond linear response // *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, no. 14, pp 2511-2514, (1996).
 246. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теория упругости // Изд. 3-е, испр. и доп. (Теоретическая физика). - М.: Наука, 1965. - 204 с. - [т. VII, УДК 531.
 247. С.П. Тимошенко, Дж. Гудьер. Теория упругости // 2-е изд., - М.: Наука, 1979. - 560 с. - Пер. с англ. - Под ред. Г.С. Шапиро.
 248. A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos, and M. M. J. Treacy. Young's modulus of single-walled nanotubes // *Phys. Rev. B*, vol. 58, iss. 20, pp. 14013-14019, (1998).
 249. J.-P. Salvetat, A. Kulik, J. Bonard, G. Briggs and T. Stockli. Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes // *Advanced Materials*, vol. 11, no. 2, pp. 161-165, (1999).
 250. J.-P. Salvetat, G. Briggs, J.-M. Bonard, R. Bacsá, A. Kulik, T. Stöckli, N. Burnham, L. Forró. Elastic and shear moduli of sin-

- gle-walled carbon nanotube ropes // *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, no. 5, pp. 944-947, (1999).
251. J.-P. Salvetat, A. Kulik, J. Bonard, G. Andrew, D. Briggs, T. Stockli, K. Méténier, S. Bonnamy, F. Béguin, N. Burnham, L. Forro. Mechanical properties of carbon nanotubes // *Phys. Rev. Lett.*, vol. 69, pp. 144-147, (1999).
 252. M. Treacy, T. Ebbesen, J. Gibson. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes // *Nature*, vol. 381, pp 678 - 680, (1996).
 253. E. Wong, P. Sheehan, C. Lieber. Nanobeam echanics: Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes // *Science*, vol. 277, iss. 5334, pp. 1971-1975, (1997).
 254. H. Dai, J. Hafner, A. Rinzler, D. Colbert, R. Smalley. Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy // *Nature*, vol. 384, pp 147-150, (1996).
 255. Z. Pan, S. Xie, L. Lu, B. Chang, L. Sun, W. Zhou, G. Wang, D. Zhang. Tensile tests of ropes of very long aligned multiwall carbon nanotubes // *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, pp 3152-3156, (1999).
 256. K. Enomoto, S. Kitakata, T. Yasuhara, N. Ohtake, T. Kuzumaki, Y. Mitsuda. Measurement of Young's modulus of carbon nanotubes by nanoprobe manipulation in a transmission electron microscope // *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 15, pp 153115, (2006).
 257. B. Babic , J. Furer , S. Sahoo , Sh. Farhangfar , C. Schönenberger. Intrinsic thermal vibrations of suspended doubly clamped single-wall carbon nanotubes // *Nano Lett.*, vol. 3, iss. 11, pp 1577-1580, (2003).
 258. M. Nakajima, F. Arai, T. Fukuda. In situ measurement of Young's modulus of carbon nanotubes inside a TEM through a hybrid nanorobotic manipulation system // *Nanotechnology*, *IEEE Transactions on* vol. 5, iss. 3, pp 243-248, (2006).

259. A. Cao, P. Dickrell, W. Sawyer, M. Ghasemi-Nejhad, P. Ajayan. Super-compressible foamlike carbon nanotube films // *Science*, vol. 310, no. 5752, pp 1307-1310, (2005).
260. П. Харрис. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века // - М.: Техносфера, -336 с., (2003 г.), ISBN 5-94836-013-X.
261. M.-F. Yu, B. Files, S. Arepalli, R. Ruoff. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties // *Phys. Rev. Lett.* vol. 84, pp 5552-5555, (2000).
262. J. Huang, S. Chen, Z. Wang, K. Kempa, Y. Wang, S. Jo, G. Chen, M. Dresselhaus, Z. Ren. Superplastic carbon nanotubes // *Nature*, vol. 439, no. 1, pp 281-308, (2006).
263. Некоторые важнейшие характеристики УНТ. Таблица 2. // *Наука за рубежом*. Март 2012 г., (№ 11), ISSN 2222-517X.
264. Y. Saito, K. Nishikubo, K. Kawabata and T. Matsumoto. Carbon nanocapsules and single - layered nanotubes produced with platinum - group metals (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) by arc discharge // *J. Appl. Phys.*, vol. 80, no. 5, pp 3062-3067, (1996).
265. T. Ebbesen and P. Ajayan. Large-scale synthesis of carbon nanotubes // *Nature*, vol. 358, iss. 6383, pp 220-222, (1992).
266. T. Ebbesen, H. Hiura, J. Fujita, Y. Ochiai, S. Matsui, K. Tanigaki. Patterns in the bulk growth of carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett.*, vol. 209, iss. 1-2, pp 83-90, (1993).
267. G. Taylor, J. Fitz Gerald, L. Pang, M. Wilson. Cathode deposits in fullerene formation - microstructural evidence for independent pathways of pyrolytic carbon and nanobody formation // *J. Cryst. Growth*, vol. 135, iss. 1-2, pp 157-164, (1994).
268. D. Colbert, J. Zhang, S. McClure, P. Nikolaev, Z. Chen, J. Hafner, D. Owens, G. Kotula, C. Carter, J. Weaver, A. Rinzler, R. Smalley. Growth and sintering of fullerene nanotubes // *Science*, vol. 266, no. 5188, pp 1218-1222, (1994).

269. X. Wang, X. Lin, V. Dravid, J. Ketterson, R. Chang. Growth and characterization of bucky bundles // *Appl Phys. Lett.*, vol. 62, iss. 16, pp 1881-1883, (1993).
270. Ю. Лозовик, А. Попов. Образование и рост углеродных наноструктур - фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов // *УФН*, т. 167, № 7, с. 751-774, (1997).
271. V. Dravid, X. Lin, Y. Wang, X. Wang, A. Yee, J. Ketterson, R. P. H. Chang. Buckytubes and derivatives: their growth and implications for buckyball formation // *Science*, vol. 259, iss. 5101, pp. 1601-1604, (1993).
272. M. Imamura, H. Shimada, N. Matsubayashi, M. Yumura, K. Uchida, S. Oshima, Y. Kuriki, Y. Yoshimura, T. Sato, A. Nishijima. C K-Edge X-Ray absorption near-edge structure of carbon nanotubes // *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 33, iss. 2, pp L1016-L1018, (1994).
273. M. Ishigamia, J. Cumingsa, A. Zettla, S. Chen. A simple method for the continuous production of carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett.*, vol. 319, iss. 5-6, pp 457-459, (2000).
274. J.-C. Charlier, A. Vita, X. Blase, R. Car. Microscopic growth mechanisms for carbon nanotubes // *Science*, vol. 275, iss 5300, pp. 647-649, (1997).
275. S. Seraphin, D. Zhou. Single-walled carbon nanotubes produced at high yield by mixed catalysts // *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, iss 16, pp 2087-2089, (1994).
276. S. Seraphin. Single-walled tubes and encapsulation of nanocrystals into carbon clusters // *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, iss. 1, pp 290-297, (1995).
277. A. Loiseau, H. Pascard. Synthesis of long carbon nanotubes filled with *Se*, *S*, *Sb* and *Ge* by the arc method // *Chem. Phys. Lett.*, vol. 256, iss 3, pp 246-252, (1996).
278. C. Journet, W. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. Fischer. Large-scale

- production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique // *Nature*, vol. 388, iss. 6644, pp 756-758, (1997).
279. J. Lambert, P. Ajayan, P. Bernier, J. Planeix, V. Brotons, B. Coq, J. Castaing. Improving conditions towards isolating single-shell carbon nanotubes // *Chem.Phys. Lett.*, vol. 226, iss. 3-4, pp 364-371, (1994).
 280. C.-H. Kiang, M. Dresselhaus, R. Beyers, D. Bethune. Vapor-phase self-assembly of carbon nanomaterials // *Chem. Phys. Lett.*, vol. 259, iss 1-2, pp 41-47, (1996).
 281. C.-H. Kiang, W. Goddard, R. Beyers, J. Salem, D. Bethune. Catalytic synthesis of single-layer carbon nanotubes with a wide range of diameters // *J. Phys. Chem.*, vol. 98, iss. 26, pp 6612-6618, (1994).
 282. C.-H. Kiang, W. Goddard. Polyene ring nucleus growth model for single-layer carbon nanotubes // *Phys. Rev. Lett.*, no. 14, pp 2515-2518, (1996).
 283. B. Liu, T. Wagberg, E. Olsson, R. Yang, H. Li, S. Zhang, H. Yang, G. Zou, B. Sundqvist. Synthesis and characterization of single-walled nanotubes produced with Ce/Ni as catalysts // *Chem. Phys. Lett.*, vol. 320, iss. 3-4, pp 365-372, (2000).
 284. Y. Ando, X. Zhao, K. Hirahara, K. Suenaga, S. Bandow, S. Iijima. Mass production of single-wall carbon nanotubes by the arc plasma jet method // *Chem. Phys. Lett.*, vol. 323, iss. 5-6, pp 580-585, (2000).
 285. T. Guo, P. Nikolaev, A. Rinzler, D. TomBnek, D. Colbert, R. Smalley. Self-Assembly of Tubular Fullerenes // *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 27, pp 10694-10697, (1995).
 286. A. Szabo, C. Perri, A. Csato, G. Giordano, D. Vuono and J. Nagy. Synthesis Methods of Carbon Nanotubes and Related Materials // *Materials* 2010, 3, pp 3092-3140, ISSN 1996-1944, <http://www.mdpi.com/journal/materials/>.
 287. T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. Colbert, R. Smalley.

- Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization // *Chem. Phys. Lett.*, vol. 243, pp 49-54, (1995).
288. A. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. Huffman, F. Rodriguez-Macias, P. Boul, A. Lu, D. Heymann, D. Colbert, R. Lee, J. Fischer, A. Rao, P. Eklund, R. Smalley. Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization // *Appl. Phys.*, vol. A 67, iss. 1, pp 29-37, (1998).
289. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. Rinzler, D. Colbert, G. Scuseria, D. Tomanek, J. Fischer, R. Smalley. Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes // *Science*, vol. 273, no. 5274, pp 483-487, (1996).
290. A. Dillon, P. Parilla, J. Alleman, J. Perkins, M. Heben. Controlling single-wall nanotube diameters with variation in laser pulse power // *Chem. Phys. Lett.*, vol. 316, iss. 1-2, pp 13-18, (2000).
291. M. Ge, K. Sattler. Vapor-condensation generation and STM analysis of fullerene tubes // *Science*, vol. 260, iss. 5107, pp. 515-518, (1993).
292. M. Ge, K. Sattler. Scanning tunneling microscopy of vapor-phase grown nanotubes of carbon // *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 54, iss 12, pp 1871-1877, (1993).
293. M. Ge, K. Sattler. Scanning tunneling microscopy of single-shell nanotubes of carbon // *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, iss 18, pp 2284-2286, (1994).
294. K. Sattler. Scanning tunneling microscopy of carbon nanotubes and nanocones // *Carbon*, vol. 33, iss 7, pp 915-920, (1995).
295. Z. Wang, F. Zhu, W. Wang, M. Ruan. Synthesis of carbon nanostructures by ion sputtering // *Phys. Lett. A*, vol. 242, iss. 4-5, pp 261-265, (1998).
296. C. Collazo-Davila, E. Bengu, C. Leslie, and L. Marks.

- Formation of BN nanoarches: Possibly the key to cubic boron nitride film growth // *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, iss. 3, pp 314-316, (1998).
297. D. Goldberg, Y. Bando, M. Eremets, K. Takemura, K. Kurashima, K. Tamiya, H. Yusa. Boron nitride nanotube growth defects and their annealing-out under electron irradiation // *Chem. Phys. Lett.*, vol. 279, iss 3-4, pp 191-196, (1997).
298. F. Banhart, M. Zwangera, H.-J. Muhrb. The formation of curled concentric-shell clusters in boron nitride under electron irradiation // *Chem. Phys. Lett.*, vol. 231, iss. 1, pp 98-104, (1994).
299. D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sasaki. Boron-doped carbon fullerenes and nanotubules formed through electron irradiation-induced solid-state phase transformation // *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, iss. 17, pp 2108-2110, (1998).
300. C. Journet, P. Bernier. Production of carbon nanotubes // *Appl. Phys. A*, vol. 67, iss 1, pp 1-9, (1998).
301. M. Monthieux, P. Serp, E. Flahaut, M. Razaflnimanana, C. Laurent, A. Peigney, W. Bacsa, J.-M. Broto. Introduction to Carbon Nanotubes // [http://home.ufam.edu.br/berti/nanomateriais/Introduction to Carbon Nanotubes.pdf](http://home.ufam.edu.br/berti/nanomateriais/Introduction%20to%20Carbon%20Nanotubes.pdf).
302. Антоненко С.В. Технология наноструктур: Учебное пособие. М.: МИФИ, 2008 г., -116 с.
303. M. José-Yacamán, M. Miki-Yoshida, L. Rendón, J. Santiesteban. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure // *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, no. 6, pp. 657-659, (1993).
304. V. Ivanov, J. Nagy, P. Lambin, A. Lucas, X. B. Zhang, X.F. Zhang, D. Bernaerts; G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, J. Landuyt. The study of carbon nanotubules produced by catalytic method // *Chem. Phys. Lett.*, vol. 223, iss. 4, pp 329-335, (1994).

305. V. Ivanov, A. Fonseca, J. Nagy, A. Lucas, P. Lambin, D. Bernaerts, X. Zhang. Catalytic production and purification of nanotubules having fullerene-scale diameters // *Carbon*, vol. 33, iss. 12, pp 1727-1738, (1995).
306. K. Hernadi, A. Fonseca, J. Nagy, D. Bernaerts, A. Lucas. Fe-catalyzed carbon nanotube formation // *Carbon*, vol. 34, iss.10, pp 1249-1257, (1996).
307. W. Li, S. Xie, L. Qian, B. Chang, B. Zou, W. Zhou, R. Zhao, G. Wang. Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes // *Science*, vol. 274, iss. 5293, pp. 1701-1703, (1996).
308. Z. Pan, S. Xie, B. Chang, C. Wang, L. Lu, W. Liu, W. Zhou, W. Li, L. Qian. Very long carbon nanotubes // *Nature*, vol. 394, no. 6694, pp. 631-632, (1998).
309. Z. Pan, S. Xie, B. Chang, L. Sun, W. Zhou, G. Wang. Direct growth of aligned open carbon nanotubes by chemical vapor deposition // *Chem. Phys. Lett.*, vol. 299, iss. 1, pp 97-102, (1999).
310. L. Biró, G. Molnár, I. Szabó, Z. Vértesy, Z. Horváth, J. Gyulai, Z. Kónya, P. Piedigrosso, A. Fonseca, J. Nagy and P. Thiry. Selective nucleation and growth of carbon nanotubes at the $CoSi_2/Si$ interface // *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, pp 706-708, (2000).
311. F. Rohmund, L. Falk, E. Campbell, in *Electronic Properties of Novel Materials - Molecular Nanostructures: XIV Intern. Winterschool / Euroconf.*, Austria, 2000 (AIP Conf. Proc, Vol. 544, Eds H Kuzmany et al.) (Melville. N.Y.: AIP, 2000), p. 234.
312. F. Rohmund, L. Falk, E. Campbell. A simple method for the production of large arrays of aligned carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett.*, vol. 328, iss. 4-6, pp 369-373, (2000).
313. K. Bladh, L. Falk, F. Rohmund. On the iron-catalysed growth of single-walled carbon nanotubes and encapsulated metal particles in the gas phase // *Appl. Phys. A*, vol. 70, pp 317-322, (2000).

314. A. Fonseca, K. Hernadi, P. Piedigrosso, J.-F. Colomer, K. Mukhopadhyay, R. Doome, S. Lazarescu, L. Biry, Ph. Lambin, P. Thiry, D. Bernaerts, J. Nagy. Synthesis of single- and multi-wall carbon nanotubes over supported catalysts // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. A*, vol. 67, pp 11-22, (1998).
315. А. Насибулин, С. Шандаков, М. Тиммерманс, Э. Кауппинен. Аэрозольный синтез однослойных углеродных нанотрубок и их применение // *Успехи химии*, т. 80, № 8, с. 805-820, (2011).
316. A. Moisala, A. Nasibulin, S. Shandakov, H. Jiang, E. Kauppinen. On-line detection of single-walled carbon nanotube formation during aerosol synthesis methods // *Carbon*, vol. 43, iss. 10, pp 2066-2074, (2005).
317. A. Moisala, A. Nasibulin, D. Brown, H. Jiang, L. Khriachtchev, E. Kauppinen. Single-walled carbon nanotube synthesis using ferrocene and iron pentacarbonyl in a laminar flow reactor // *Chem. Eng. Science*, vol. 61, iss. 13, pp 4393-4402, (2006).
318. W. Hsu, J. Hare, M. Terrones, H. Kroto, D. Walton. Condensed-phase nanotubes // *Nature*, vol. 377, iss. 6551, p. 687, (1995).
319. G. Chen, X. Fan, A. Luget, M. Shaffer, D. Fray, A. Windle. Electrolytic conversion of graphite to carbon nanotubes in fused salts // *J. Electroanalytical Chem.*, vol. 446, iss. 1-2, pp 1-6, (1998).
320. M. Terrones, W. Hsu, A. Schilder. H. Terrones, N. Grobert. J. Hare, Y. Zhu. M. Schwoerer, K. Prassides. H. Kroto, D. Walton. Novel nanotubes and encapsulated nanowires // *Appl. Phys. A*, vol. 66, no. 3, pp 307-317, (1998).
321. A. Eatemadi, H. Daraee, H. Karimkhanloo, M. Kouhi, N. Zarghami, A. Akbarzadeh, M. Abasi, Y. Hanifehpour, S. Joo. Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications // *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, iss.1, pp 1-13, (2014).

322. P. Ajayan, T. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, H. Hiura. Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling // *Nature*, vol. 362, iss. 6420, pp 522-525, (1993).
323. L. Pang, J. Saxby, S. Chatfield. Thermogravimetric analysis of carbon nanotubes and nanoparticles // *J. Phys. Chem.*, vol.97, no. 27, pp 6941-6942, (1993).
324. K. Morishita, T. Takarada, K. Uchida, M. Yumura. Purification of carbon nanotube using gasification reaction // *J. TANSO*, vol. 1997, no. 180, pp 245-249, (1997).
325. K. Morishita, T. Takarada. Gasification behavior of carbon nanotubes // *Carbon*, vol. 35, iss. 7, pp 977-981, (1997).
326. T. Ebbesen, P. Ajayan. H. Hura, K. Tanigaki. Purification of nanotubes // *Nature*, vol. 367, no. 6463, pp 519-526, (1994).
327. Y. Ando, X. Zhao, M. Ohkohchi. Sponge of Purified Carbon Nanotubes // *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 1998, pp. L61-L63, (1998).
328. S. Bandow, S. Asaka, X. Zhao, V. Ando. Purification and magnetic properties of carbon nanotubes // *Appl. Phys. A*, vol. 67, iss. 1, pp 23-27 (1998).
329. R. Seshadri, A. Govindaraj, H. Aiyer, R. Sen, G. Subbanna, A. Raju, C. Rao. Investigations of carbon nanotubes // *Current science (Bangalore)*, vol. 66, iss. 11, pp 839 -847, (1994).
330. J. Lefebvre, R. Antonov, A.T. Johnson. STM morphology study of ropes of single-wall carbon nanotubes // *Appl. Phys. A*, vol. 67, iss. 1, pp 71-74, (1998).
331. E. Dujardin, T. Ebbesen, A. Krishnan, M. Treacy. Purification of Single-Shell Nanotubes // *Adv. Mater.*, vol. 10, iss. 8, pp 611-613, (1998).
332. K. Shelimov, R. Esenaliev, A. Rinzler, C. Huffman, R. Smalley. Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration // *Chem. Phys. Lett.*, vol. 282, pp 429-434, (1998).

333. P.-X. Hou, C. Liu, H.-M. Cheng. Purification of carbon nanotubes // *Carbon*, vol. 46, iss. 15, pp 2003-2025, (2008).
334. K. Yamamoto, S. Akita, Y. Nakayama. Orientation and purification of carbon nanotubes using ac electrophoresis // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 31, no. 8, pp L34-L36, (1998).
335. A. Boccaccini, J. Cho, J. Roether, B. Thomas, E. Minay, M. Shaffer. Electrophoretic deposition of carbon nanotubes // *Carbon*, vol. 44, iss. 15 pp 3149-3160, (2006).
336. J. Liu, A. Rinzler, H. Dai, J. Hafner, R. Bradley, P. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.-S. Shon, T. Lee, D. Colbert, R. Smalley. Fullerene Pipes // *Science Z*, vol.280, iss. 5367, pp 1253-1256, (1998).
337. R. Service. Superstrong nanotubes show they are smart, too // *Science*, vol. 281, iss. 5379, pp. 940-942, (1998).
338. R. Smalley, B. Yakobson. The future of the fullerenes // *Solid State Commun.*, vol. 107, no. 11, pp. 597-606, (1998).
339. M. Terrones, W. Hsu, H. Kroto, D. Walton. Nanotubes: A Revolution in materials science and electronics // *Fullerenes and Related Structures*. Vol. 199, of the series *Topics in Current Chemistry*, pp 189-234, (1999).
340. S. Subramoney. Novel nanocarbons - structure, properties, and potential applications // *Adv. Mater.*, vol. 10, iss. 15, pp 1157-1171, (1998).
341. P. Ajayan. Nanotubes from Carbon // *Chem. Rev.*, vol. 99, iss. 7, pp 1787-1799, (1999).
342. F. Edelman. Fullerene Pipes, Tube-in-Tube Membranes, and Carbon-Nanotube Tips: Adding New Dimensions to Molecular Technology // *Angew. Chem Int. Ed.*, vol. 38, iss. 10, pp 1381-1387, (1999).
343. B. Vigolo, A. Pénicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. Journet, P. Bernier, P. Poulin. Macroscopic Fibers and Ribbons of Oriented Carbon Nanotubes // *Science*, vol., 290, iss. 5495,

- pp. 1331-1334, (2000).
344. P. Poulin, B. Vigolo, P. Launois. Films and fibers of oriented single wall nanotubes // *Carbon*, vol. 40, iss. 10, pp 1741-1749, (2002).
345. А. Елецкий. Перспективы применений углеродных нанотрубок // *Российские нанотехнологии*, т. 2, № 5-6, с. 6-17, (2007).
346. A. Neimark, S. Ruetsch, K. Kornev, P. Ravikovitch, Ph. Poulin, S. Badaire, M. Maugey. Hierarchical pore structure and wetting properties of single-wall carbon nanotube fibers // *Nano Lett.*, vol. 3, no. 3, pp 419-423, (2003).
347. M. Zhang, K. Atkinson, R. Baughman. Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology // *Science*, vol. 306, no. 5700, pp 1358-1361, (2004).
348. M. Zhang, S. Fang, A. Zakhidov, S. Lee, A. Aliev, C. Williams, K. Atkinson, R. Baughman. Strong, transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets // *Science*, vol. 309. no. 5738, pp. 1215-1219, (2005).
349. X. Lepro, M. Lima, R. Baughman. Spinnable carbon nanotube forests grown on thin, flexible metallic substrates // *Carbon*, vol. 48, iss. 12, pp 3621-3627, (2010).
350. P. Ajayan, O. Stephan, C. Colliex, D. Trauth. Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin--nanotube composite // *Science*, vol. 265, iss. 5176, pp 1212-1214, (1994).
351. P. Ajayan, P. Redlich, M. Ruhle. Structure of carbon nanotube-based nanocomposites // *J. Microscopy-Oxford*, vol. 185, pp 275-282, (1997).
352. P. Ajayan, J. Tour. Nanotube composites // *Nature*, vol. 447, pp 1066-1068, (2007).
353. P. Ajayan, L. Schadler, C. Giannaris, A. Rubio. Single-walled carbon nanotube-polymer composites: strength and weakness // *Adv. Mater.*, vol. 12, iss. 10, pp 750-753, (2000).
354. J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, N. Thomson, A. Kulik, L. Forro,

- W. Benoit, L. Zuppiroli. Mechanical properties of carbon nanotubes // *Appl. Phys. A*, vol. 69, iss. 3, pp 255-260, (1999).
355. S. Chesnokov, V. Nalimova, A. Rinzler, R. Smalley, J. Fischer. Mechanical energy storage in carbon nanotube springs // *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, iss. 2, pp 343-346, (1999).
 356. C. Seife. Tubes of pure carbon could be the key to super-strong materials // *Mater. today*, vol. 2, iss. 1, p 25, (1999).
 357. M. Reibold, P. Paufler, A. Levin, W. Kochmann, N. Pätzke, D. Meyer. Materials: Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre // *Nature*, vol. 444, p 286, (2006).
 358. N. Ferrer-Anglada, V. Gomis, Z. El-Hachemi, M. Kaempgen, S. Roth. Conducting transparent thin films based on Carbon Nanotubes - Conducting Polymers // *AIP Conf. Proc.* 723, pp 591-594, Conference date: 6-13 March 2004, Location: Kirchberg, Tirol (Austria).
 359. J. Cumings, A. Zettl. Low-friction nanoscale linear bearing realized from multiwall carbon nanotubes // *Science*, vol. 289, iss. 5479, pp. 602-604, (2000).
 360. Zettl and J. Cumings. Sharpened nanotubes, nanobearings, and nanosprings. In *Electronic Properties of Novel Materials - Molecular Nanostructures*, H. Kuzmany, J. Fink, M. Nehring, and S. Roth, eds. American Institute of Physics, New York 544, pp.526-531, (2000).
 361. J. Kang, K. Song, H. Hwang, Q. Jiang. Nanotube oscillator based on a short single-walled carbon nanotube bundle // *Nanotechnology*, vol. 17, iss. 9, pp 2250-2258, (2006).
 362. Q. Zheng, Q. Jiang. Multiwalled carbon nanotubes as gigahertz oscillators // *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, iss. 4, pp 045503-045505, (2002).
 363. V. Sazonova, Y. Yaish, H. Ustunel, D. Roundy, T. Arias, P. McEuen. A tunable carbon nanotube electromechanical oscillator // *Nature*, vol. 431, pp 284-287, (2004).

364. http://www.schoolhels.fi/school/school_today/dostigeniya/2012_2013/nanotexno-logiya/page15.htm/.
365. S. Wind, J. Appenzeller, R. Martel, V. Derycke, Ph. Avouris. Vertical scaling of carbon nanotube field-effect transistors using top gate electrodes // *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 20 , pp 3817-3819, (2002).
366. П. Швец. Транзистор на УНТ: лабораторная реальность // *Техника-молодёжи*, № 920, май 2010 г., с. 14-15.
367. К.С. Новосёлов. Графен: материалы Флатландии // *УФН*, т. 181, № 12, с. 1299-1311, (2011).
368. J. Bunch , S. Verbridge , J. Alden , A. Zande , J. Parpia , H. Craighead, P. McEuen. Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets // *Nano Lett.*, vol. 8, iss. 8, pp 2458-2462, (2008).
369. А.А. Соколик. Коллективные электронные явления в графене // Диссертация на соискание учёной степени к. ф. -м. н., код специальности: 01. 04. 02, Троицк, 2010. - 168 с.
370. S. Mouras, A. Hamm, D. Djurado, J.-C. Cousseins. Synthesis of first stage graphite intercalation compounds with fluorides // *Revue de chimie minérale* (1987). ISSN 0035-1032. V. 24, №5, pp 572-582.
371. P.R. Wallace, The band theory of graphite // *Phys. Rev.* vol. 71, iss. 9, pp. 622-634, (1947).
372. J.C. Slonczewski, P.R. Weiss. Band structure of graphite // *Phys. Rev.*, vol.109, iss. 2, pp. 272-279, (1958).
373. Н.Н. Боголюбов, Д.В. Ширков, Введение в теорию квантованных полей. - М, Наука, 1984. - 600 с.
374. G.W. Semenoff. Condensed-matter simulation of a three-dimensional anomaly // *Phys. Rev. Lett.*, vol. 53, iss. 26, pp. 2449-2452, (1984).
375. J.W. McClure. Band structure of graphite and de Haas-van Alphen effect // *Phys. Rev.*, vol. 108, iss. 3, pp. 612-618 (1957).
376. G.S. Painter, D.E. Ellis. Electronic band structure and optical

- properties of graphite from a variational approach // Phys. Rev. B, vol. 1, iss. 12, pp. 4747-4752, (1970).
377. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. Intercalation compounds of graphite // Adv. in Phys. 30, No. 2, pp. 139-326 (1981).
 378. D.P. DiVincenzo, E.J. Mele. Self-consistent effective-mass theory of intralayer screening in graphite intercalation compounds // Phys. Rev. B, vol. 29, iss. 4, pp. 1685-1694, (1984).
 379. K.W.-K. Shung. Dielectric function and plasmon structure of stage-1 intercalated graphite // Phys. Rev. B, vol. 34, iss. 2, pp. 979-993, (1986).
 380. K.W.-K. Shung. Lifetime effects in low-stage intercalated graphite systems // Phys. Rev. B, vol. 34, iss. 2, pp. 1264-1273, (1986).
 381. B.C. Brodie. On the atomic weight of graphite // Phil. Trans. R. Soc. Lond., vol. 149, pp 249-259, (1859).
 382. K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, V. Grigorieva, A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films // Science, vol. 306, pp 666-669, (2004).
 383. K. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. Booth, V. Khotkevich, S. Morozov, and A. Geim. Two-dimensional atomic crystals // PNAS, vol. 102 no. 30, pp 10451-10453, (2005).
 384. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика, Т. 1, М.: Наука, 1976. - 584 с.
 385. Peierls R. E. Bemerkungen tiber Umwandlungstemperaturen. Heir, Phys. Acta 7, pp 81-83, (1934).
 386. Peierls R. E. Quelques proprietes fypiques des corpses solides. Ann. I. H. Poincare 5, pp 177-222, (1935).
 387. L. D. Landau. Zur Theorie der phasenumwandlungen II // Phys. Z. Sowjetunion, Vol. 11, pp. 26-35, (1937).
 388. А. Гейм и Ф. Ким. Углерод - страна чудес // В мире науки,

№ 07 (июль), 2008 г., с. 30-37.

389. А.К. Гейм. Случайные блуждания: непредсказуемый путь к графену (Нобелевская лекция. Стокгольм, 8 декабря 2010 г.) // УФН, т. 181, № 12, с. 1284-1298, (2011).
390. С.М. Комаров. Физика в тончайшем листе // Химия и жизнь. 2010, № 11, с. 5-9.
391. A.K. Geim, K. S. Novoselov. The rise of graphene // Nature Materials, vol. 6, no. 3, pp 183-191, (2007).
392. A.K. Geim. Graphene: Status and Prospects // Science, vol. 324, iss. 5934, pp 1530-1534, (2009).
393. Фирсов А.А. Тонкие и ультратонкие пленки графита и их гальваномагнитные свойства: автореферат диссертации канд. физ.-мат. наук // Черноголовка, 2006. - 26 с.
394. Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. Blighe, Z. Sun, S. De, I. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. Gun'Ko, J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardac, A. Ferrari, J. Coleman. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite // Nature Nanotechnology, vol. 3, pp. 563 - 568, (2008).
395. J. Wintterlin, M.-L. Bocquet. Graphene on metal surfaces // Surface Science, vol. 603, iss. 10-12, pp 1841-1852, (2009).
396. M. Eizenberg, J.M. Blakely. Carbon monolayer phase condensation on $Ni(111)$ // Surface Science, vol. 82, iss.1, pp 228-236, (1979).
397. T. Aizawa, R. Souda, S. Otani, Y. Ishizawa, and C. Oshima. Anomalous bond of monolayer graphite on transition-metal carbide surfaces // Phys. Rev. Lett., vol. 64, pp. 768-771 (1990).
398. C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. Marchenkov, E. Conrad, P. First, W.A. de Heer. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial grapheme // Science, vol 312, pp 1191-1196, (2006).

399. A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. Dresselhaus, J. Kong. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition // *Nano Lett.*, vol. 9, iss. 1, pp 30-35, (2009).
400. K. Loh, Q. Bao, P. Ang, J. Yang. The chemistry of graphene // *J. Mater. Chem.*, vol. 20, pp 2277-2289, (2010).
401. K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, M. Katsnelson, I. Grigorieva, S. Dubonos, A. Firsov. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene // *Nature*, vol. 438, pp 197-200, (2005).
402. A. Ferrari, J. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. Novoselov, S. Roth, A. Geim. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers // *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, iss. 18, pp 187401-187404, (2006).
403. L. Malard, M. Pimenta, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus. Raman spectroscopy in graphene // *Physics Reports*, vol. 473, no. 5, pp. 51-87, (2009).
404. Y. Zhang, Y. Tan, H. Stormer, P. Kim. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in grapheme // *Nature*, vol. 438, iss. 7065, pp 201-204, (2005).
405. S. Park, R. Ruoff. Chemical methods for the production of graphenes // *Nature Nanotechnology*, vol. 4, no. 4, pp 217-224, (2009).
406. X. Li, G. Zhang, X. Bai, X. Sun, X. Wang, E. Wang, H. Dai. Highly conducting graphene sheets and Langmuir-Blodgett films // *Nature Nanotechnology*, vol. 3, no. 9, pp 538-542, (2008).
407. E. Bekyarova, M. Itkis, J. McWilliams, M. Hamon, R. Haddon. Solution properties of graphite and graphene sandip niyogi // *Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 24, pp. 7720-7721, (2006).
408. G. Cravotto, P. Cintas. Sonication-assisted fabrication and post-synthetic modifications of graphene-like materials // *Chemistry - A European Journal*, vol. 16, iss. 18, pp. 5246-5259, (2010).

409. Микробиология: словарь терминов. Фирсов Н.Н., М: Дрофа, - 54 с., 2006 г.
410. В. Базуев, Л.Д. Курбатова. Химия летучих ρ -дикетонатов и их использование при синтезе тонких высокотемпературных сверхпроводящих пленок // Успехи химии, т. 62, № 10, с. 1037-1046, (1993).
411. The chemistry of metal *CVD* // ed. by Toivo Kodas and Mark Hampden-Smith. - Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, ISBN 3-527-29071-0, 1994.
412. http://www.nanometer.ru/2010/02/28/12673463624290/PROP_FILE_files_1/CV.
413. B. Banerjee, T. Hirt, P. Walker. Pyrolytic carbon formation from carbon suboxide // Nature, vol. 192, pp. 450-451, (1961).
414. C. Mattevi, H. Kim and M. Chhowalla. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper // J. Mater. Chem., vol. 21, pp. 3324-3334, (2011).
415. J. Vaari, J. Lahtinen, P. Hautojärvi. The adsorption and decomposition of acetylene on clean and *K*-covered *Co*(0001) // Catalysis Lett., vol. 44, iss. 1, pp 43-49, (1997).
416. H. Ueta, M. Saida, C. Nakai, Y. Yamada, M. Sasaki, S. Yamamoto. Highly oriented monolayer graphite formation on *Pt*(111) by a supersonic methane beam // Surface Science, vol. 560, iss. 1-3, pp 183-190, (2004).
417. D. Starr, E. Pazhetnov, A. Stadnichenko, A. Boronin, S. Shaikhutdinov. Carbon films grown on *Pt*(111) as supports for model gold catalysts // Surface Science, vol. 600, iss. 13, pp 2688-2695, (2006).
418. N. Gall, E. Rut'kov, A. Tontegode. Interaction of silver atoms with iridium and with a two-dimensional graphite film on iridium: Adsorption, desorption, and dissolution // Physics of the Solid State, vol. 46, iss. 2, pp 371-377, (2004).
419. J. Coraux, A. N'Diaye, C. Busse, and T. Michely. Structural

- coherency of graphene on *Ir*(111) // Nano Lett., vol. 8, iss. 2, pp 565-570, (2008).
420. A. Vazquez de Parga, F. Calleja, B. Borca, M. Passeggi, Jr., J. Hinarejos, F. Guinea, R. Miranda. Periodically rippled graphene: growth and spatially resolved electronic structure // Phys. Rev. Lett., vol. 100, iss. 5, pp 056807 (1-4), (2008).
 421. S. Marchini, S. Günther, and J. Wintterlin. Scanning tunneling microscopy of graphene on *Ru*(0001) // Phys. Rev. B, vol. 76, iss. 7, pp 075429 (1-9), (2007).
 422. A. Reina, S. Thiele, X Jia, S. Bhaviripudi, M. Dresselhaus, J. Schaefer, J. Kong. Growth of large-area single- and Bi-layer graphene by controlled carbon precipitation on polycrystalline Ni surfaces // Nano Research, vol. 2, iss. 6, pp 509-516, (2009).
 423. K. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Lee, J. Kim, K. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, B. Hong. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes // Nature, vol. 457, no. 7230, pp. 706-710, (2009).
 424. А. Елецкий, И. Искандарова, А. Книжник, Д. Красиков. Графен: методы получения и теплофизические свойства // УФН, том 181, №3, с. 233-268, (2011).
 425. X. Li, W. Cai, L. Colombo and R. Ruoff . Evolution of Graphene Growth on Ni and Cu by Carbon Isotope Labeling // Nano Letters., vol. 9, iss. 12, pp 4268-4272, (2009).
 426. Костогруд И.А., Замчий А.О., Баранов Е.А., Калюжный Н.А., Смовж Д.В. Синтез многослойного графена методом газофазного осаждения на меди // Научное обозрение. Физико-математические науки. - 2014. - № 1. - С. 54-55; URL: <http://physics.science-review.ru/ru/article/view?id=76/>.
 427. S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Kim, Y. Song, Y. Kim, K. Kim, B. Özyilmaz, J. Ahn, B. Hong, S. Iijima. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes // Nature

- Nanotechnology, vol. 5, pp. 574-578, (2010).
428. X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. Banerjee, L. Colombo, R. Ruoff. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils // *Science*, vol. 324, no. 5932, pp. 1312-1314, (2009).
 429. A. Dato, V. Radmilovic, Z. Lee, J. Phillips and M. Frenklach. Substrate-Free Gas-Phase Synthesis of Graphene Sheets // *Nano Lett.*, vol. 8, iss. 7, pp 2012-2016, (2008).
 430. J. Hass, R. Feng, T. Li, X. Li, Z. Zong, W. A. de Heer, P. First, E. Conrad, C. Jeffrey, C. Berger. Highly ordered graphene for two dimensional electronics // *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, pp 143106-143108, (2006).
 431. D. Gaskill, G. Jernigan, P. Campbell, J. Tedesco, J. Culbertson, B. VanMil, R. Myers-Ward, C. Eddy, Jr., J. Moon, D. Curtis, M. Hu, D. Wong, C. McGuire, J. Robinson, M. Fanton, T. Stitt, D. Snyder, X. Wang, and E. Frantz. Epitaxial graphene growth on SiC wafers // *ECS Trans.*, vol. 19, no. 5, pp. 117-124, 2009.
 432. M. Hupalo, E. H. Conrad, and M. C. Tringides. Growth mechanism for epitaxial graphene on vicinal 6H-SiC (0001) surfaces: A scanning tunneling microscopy study // *Phys. Rev. B*, vol. 80, iss. 4, pp 401(R)-405(R), (2009).
 433. K. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. Kellogg, L. Ley, J. McChesney, T. Ohta, S. Reshanov, J. Röhl, E. Rotenberg, A. Schmid, D. Waldmann, H. Weber, T. Seyller. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide // *Nature Materials*, vol. 8, no. 3, pp 203-207, (2009).
 434. H. Boehm, A. Clauss, G. Fischer, U. Hofmann. Surface properties of extremely thin graphite lamellae // 1961 - 5th Biennial Conference - State College, PA, Part II: Surface Properties, Adsorption and Reactivity, pp 73-80, (1962).

435. S. Stankovich, D. Dikin, G. Dommett, K. Kohlhaas, E. Zimney, E. Stach, R. Piner, S. Nguyen, R. Ruoff. Graphene-based composite materials // *Nature Lett.*, vol. 442, iss. 7100, pp 282-286, (2006).
436. S. Stankovich, R. Piner, X. Chen, N. Wu, S. Nguyen, R. Ruoff. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly (sodium 4-styrenesulfonate) // *J. Mater. Chem.*, vol. 16, pp 155-158, (2006).
437. S. Stankovich, D. Dikin, R. Piner, K. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. Nguyen, R. Ruoff. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide // *Carbon*, vol. 45, iss. 7, pp 1558-1565, (2007).
438. Е. Грайфер, В. Макотченко, А. Назаров, С.-Дж. Ким, В. Федоров. Графен: химические подходы к синтезу и модифицированию // *Успехи химии*, т. 80, № 8, с. 784-803, (2011).
439. <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4221.html/>.
440. B. Brodie. On the Atomic Weight of Graphite // *Philos. Trans. R. Soc. London*, vol. 149, pp. 249-259, (1859).
441. L. Staudenmaier. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure // *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, vol. 31, iss. 2, pp 1481-1487, (1898).
442. L. Staudenmaier, Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure // *Ber. Dsch. Chem. Ges.*, vol. 32, is. 2, pp 1394-1399, (1899).
443. ГОСТ Р 52361 2005. Контроль объекта аналитический. Термины и определения.
444. W. Hummers, R. Offeman. Preparation of Graphitic Oxide // *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, is. 6, pp 1339-1339, (1958).
445. N. Kovtyukhova, P. Ollivier, B. Martin, T. Mallouk, S. Chizhik, E. Buzaneva, A. Gorchinskiy. Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations // *J. Chem. Mater.*, vol. 11, no. 3, pp.

- 771-778, (1999).
446. S. Park, R. Ruoff. Chemical methods for the production of graphenes // *Nature Nanotechnology*, vol. 4, pp 217-224, (2009).
 447. D. Dreyer, S. Park, C. Bielawski, R. Ruoff. The chemistry of graphene oxide // *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, pp 228-240, (2010).
 448. G. Eda, M. Chhowalla. Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics // *Advanced Materials*, vol. 22, iss. 22, pp 2392-2415, (2010).
 449. A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski. Structure of graphite oxide revisited // *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, iss. 23, pp 4477-4482, (1998).
 450. H.-K. Jeong, Y. Lee, R. Lahaye, M.-H. Park, K. An, I. Kim, C.-W. Yang, C. Park, R. Ruoff, Y. Lee. Evidence of graphitic AB stacking order of graphite oxides. // *J Am. Chem. Soc.*, vol.130, no. 4, pp 1362-1366, (2008).
 451. T. Szabo, O. Berkesi, P. Forgo, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, I. Dekany. Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides // *Chem. Mater.*, vol. 18, iss. 11, pp 2740-2749, (2006).
 452. U. Hofmann, R. Holst. Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd // *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B*, vol. 72, pp 754-771, (1939).
 453. G. Ruess. Über das Graphitoxhydroxyd (Graphitoxyd). Monatshefte für Chemie // *Chemical Monthly*, vol. 76, iss.3, pp. 381-417, (1947).
 454. W. Scholz und H.P. Boehm. Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 369, iss. 3-6, pp 327-340, (1969).
 455. H. He, J. Klinowski, M. Forster, A. Lerf. A new structural model for graphite oxide // *Chem. Phys. Lett.*, vol. 287, iss. 1-2, pp 53-56, (1998).
 456. А. Алексенский, П. Брунков, А. Дидейкин, Д. Кириленко,

- Ю. Кудашова, Д. Саксеев, В. Севрюк, М. Шестаков. Одно-
слойные пленки оксида графена на поверхности кремния // *Журнал технической физики*, том 83, вып. 11, с. 67-71, (2013).
457. K. Loh, Q. Bao, G. Eda, M. Chhowalla. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications // *Nature Chemistry*, vol. 2, no. 12, pp 1015-1024, (2010).
458. G. Eda, G. Fanchini, M. Chhowalla. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material // *Nature Nanotechnol.*, vol. 3, no. 5, pp 270-274, (2008).
459. C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin. Production, properties and potential of graphene // *J. Carbon*, vol. 48, iss.8, pp 2127-2150, (2010).
460. H. Yamaguchi, G. Eda, C. Mattevi, H. Kim, M. Chhowalla. Highly uniform 300 mm wafer-scale deposition of single and multilayered chemically derived graphene thin films // *ACS Nano*, vol. 4, iss. 1, pp 524-528, (2010).
461. K. Paton, E. Varrla, C. Backes, R. Smith, U. Khan, A. O'Neill, C. Boland, M. Lotya, O. Istrate, P. King, T. Higgins, S. Barwich, P. May, P. Puczkarski, I. Ahmed, M. Moebius, H. Pettersson, E. Long, J. Coelho, S. O'Brien, E. McGuire, B. Sanchez, G. Duesberg, N. McEvoy, T. Pennycook, C. Downing, A. Crossley, V. Nicolosi, J. Coleman. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids // *Nature Materials*, vol. 13, no. 6, pp. 624-630, (2014).
462. Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. Blighe, Z Sun, S. De, I. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. Gun'Ko, J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. Ferrari, J. Coleman. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite

- // Nature Nanotechnology, vol. 3, no. 9, pp 563-568, (2008).
463. U. Khan, H. Porwal, A. O'Neill, K. Nawaz, P. May, J. Coleman. Solvent-exfoliated graphene at extremely high concentration // Langmuir, vol. 27, iss. 15, pp 9077-9082, (2011).
 464. X. Chen, J. Dobson, C. Raston. Vortex fluidic exfoliation of graphite and boron nitride // Chem. Commun., vol. 48, no.31, pp 3703-3705, (2012).
 465. L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, H. Dai. Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes // Nature, vol. 458, iss. 7240, pp 877-880, (2009).
 466. D. Kosynkin, A. Higginbotham, A. Sinitskii, J. Lomeda, A. Dimiev, B. Price, J. Tour. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons // Nature, vol. 458, pp 872-876, iss. 7240, (2009).
 467. Z. Zhang , Z. Sun, J. Yao, D. Kosynkin, J. Tour. Transforming carbon nanotube devices into nanoribbon devices // J Am. Chem. Soc., vol. 131, no. 37, pp 13460-13463, (2009).
 468. A. Cano-Marquez, F. Rodriguez-Macías, J. Campos-Delgado, C. Espinosa- González, F. Tristán-López, D. Ramirez-González, D. Cullen, D. Smith, M. Terrones, Y. Vega-Cantú. Ex-MWNTs: Graphene sheets and ribbons produced by lithium intercalation and exfoliation of carbon nanotubes // Nano Lett., vol. 9, iss. 4, pp. 1527-1533, (2009).
 469. I. Janowska, O. Ersen, T. Jacob, P. Vennégues, D. Bégin, M.-J. Ledoux, C. Pham-Huu. Catalytic unzipping of carbon nanotubes to few-layer graphene sheets under microwaves irradiation // Appl. Catalysis A: General, vol. 371, iss. 1-2, pp 22-30, (2009).
 470. A. Elias, A. Botello-Mendez, D. Meneses-Rodriguez, V. Gonzalez, D. Ramirez-Gonzalez, L. Ci, E. Munoz-Sandoval, P. Ajayan, H. Terrones, M. Terrones. Longitudinal Cutting of Pure and Doped Carbon Nanotubes to Form Graphitic Nanoribbons

- Using Metal Clusters as Nanoscalpels // *Nano Lett.*, vol. 10, iss. 2, pp 366-372, (2010).
471. L. Jiao, X. Wang, G. Diankov, H. Wang, H. Dai. Facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons // *Nature Nanotechnology*, vol. 5, pp 321-325, (2010).
 472. S. Wang, L. Tang, Q. Bao, M. Lin, S. Deng, B. Goh, K. Loh. Room-temperature synthesis of soluble carbon nanotubes by the sonication of graphene oxide nanosheets // *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, iss. 46, pp 16832-16837, (2009).
 473. M. Ge, K. Sattler. Observation of fullerene cones // *Chem. phys. lett.*, vol. 220, iss. 3-5, pp 192-196, (1994).
 474. A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita, S. Iijima. Direct evidence for atomic defects in graphene layers // *Nature*, vol. 430, no. 7002, pp 870-873, (2004).
 475. L. Euler. Demonstratio nonnullarum insignium proprietatum, quibus solida hedris planis inclusa sunt praedita. *Novi Commentarii Academiae Scientiarum Petropolitanae* 4: pp 140-160, 1758. Представлено Санкт-Петербургской Академии 06.04.1752 года. *Opera Omnia* 1(26): 94-108.
 476. F. Cataldo. The impact of a fullerene-like concept in carbon black science // *Carbon*, vol. 40, iss. 2, pp 157-162, (2002).
 477. A. Fonseca, K. Hernadi, J. Nagy, Ph. Lambin, A. Lucas. Model structure of perfectly graphitizable coiled carbon nanotubes // *Carbon*, vol. 33, iss. 12, pp 1759-1775, (1995).
 478. S. Ihara, S. Itoh, K. Akagi, R. Tamura, M. Tsukada. Structure of polygonal defects in graphitic carbon sheets // *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 20, pp 14713-14719, (1996).
 479. R. Tamura, K. Akagi, M. Tsukada, S. Itoh, S. Ihara. Electronic properties of polygonal defects in graphitic carbon sheets // *Phys. Rev. B*, vol. 56, iss. 3, pp 1404-1411, 1997.
 480. H. Xin, Q. Han, X.-H. Yao. Buckling and axially compressive properties of perfect and defective single-walled carbon

- nanotubes // Carbon, vol. 45, iss. 13, pp 2486-2495, (2007).
481. M. Sammalkorpi, A. Krashennnikov, A. Kuronen, K. Nordlund, K. Kaski. Mechanical properties of carbon nanotubes with vacancies and related defects // Phys. Rev. B, vol. 70, no. 24, pp. 245416 (1-8), (2004).
 482. Y. Miyamoto, A. Rubio, S. Berber, M. Yoon, D. Tomanek. Spectroscopic characterization of Stone-Wales defects in nanotubes // Phys. Rev. B, vol. 69, iss. 12, pp 121413 (1-4), (2004).
 483. M. Huang, T. Pascal , H. Kim, W. Goddard , J. Greer. Electronic-mechanical coupling in graphene from in situ nanoindentation experiments and multiscale atomistic simulations // Nano lett., vol. 11, no. 3, pp 1241-1246, (2011).
 484. C. Lee, X. Wei, J. Kysar, J. Hone. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene // Science, vol. 321, iss. 5887, pp 385-388, (2008).
 485. C. Lee, X. Wei, Q. Li, R. Carpick, J. Kysarland, J. Hone. Elastic and frictional properties of graphene // Phys. status solidi (b), vol. 246, iss. 11-12, pp 2562-2567, (2009).
 486. K. Xu, P. Cao and J. Heath. Scanning tunneling microscopy characterization of the electrical properties of wrinkles in exfoliated graphene monolayers // Nano Lett., vol. 9, no. 12, pp 4446-4451, (2009).
 487. J.-K. Lee, S. Yamazaki, H. Yun, J. Park, G. Kennedy, G.-T. Kim, O. Pietzsch, R. Wiesendanger, S. Lee, S. Hong, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth. Modification of electrical properties of graphene by substrate-induced nanomodulation // Nano Lett., vol. 13, no. 8, pp 3494-3500, (2013).
 488. A. Balandin, S.Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao and C. Lau. Superior thermal conductivity of single-layer graphene // Nano Lett., vol. 8, no. 3, pp. 902-907, (2008).
 489. Z. Chen, Y.-M. Lin, M. Rooks and P. Avouris. Graphene nano-

- ribbon electronics // *Physica E*, vol. 40, no. 2, pp228-232, (2007).
490. X. Du, I. Skachko, A. Barker, E. Andrei. Approaching ballistic transport in suspended graphene // *Nature Nanotechnology*, vol. 3, no. 8, pp 491-495, (2008).
 491. K. Bolotin, K. Sikes, J. Hone, H. Stormer, and P. Kim. Temperature-dependent transport in suspended graphene // *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, pp 096802 (1-4), (2008).
 492. J.-C. Charlier, J.-P. Michenaud, X. Gonze, and J.-P. Vigneron. Tight-binding model for the electronic properties of simple hexagonal graphite // *Phys. Rev. B*, vol. 44, no.24, pp. 13237-13249, (1991).
 493. A. Young, Ph. Kim. Quantum interference and Klein tunnelling in graphene heterojunctions // *J. Nature Physics*, vol. 5, iss. 3, pp 222-226, (2009).
 494. D. Rode. Electron Transport in InSb, InAs, and InP // *Phys. Rev. B*, vol. 3, no. 10, pp. 3287-3299, (1971).
 495. F. Schedin, A. Geim, S. Morozov, E. Hill, P. Blake, M. Katsnelson, K. Novoselov. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene // *Nature Materials*, vol. 6, pp. 652-655, (2007).
 496. J. Jobst, D. Waldmann, F. Speck, R. Hirner, D. Maude, T. Seyller, H. Weber. Quantum oscillations and quantum Hall effect in epitaxial graphene // *Phys. Rev. B*, vol. 81, iss. 19, pp 195434 (1-6), (2010).
 497. M. Orlita, C. Faugeras, P. Plochocka, P. Neugebauer, G. Martinez, D. Maude, A.-L. Barra, M. Sprinkle, C. Berger, W. A. de Heer, and M. Potemski. Approaching the Dirac point in high mobility multilayer epitaxial graphene // *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, pp. 267601-267604, (2008).
 498. A. Neto, F. Guinea, N. Peres, K. Novoselov, and A. Geim. The electronic properties of graphene // *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81,

- no. 1, pp. 109-162, (2009).
499. X. Du, I. Skachko, F. Duerr, A. Luican, E. Andrei. Fractional quantum Hall effect and insulating phase of Dirac electrons in graphene // *Nature*, vol. 462, iss. 7270, pp 192-195, (2009).
 500. K. Bolotin, F. Ghahari, M. Shulman, H. Stormer, P. Kim. Observation of the fractional quantum Hall effect in graphene // *Nature*, vol. 462, iss. 7270, pp 196-199, (2009).
 501. I. Meric, M. Han, A. Young, B. Ozyilmaz, Ph. Kim, K. Shepard. Current saturation in zero-bandgap, top-gated graphene field-effect transistors // *Nature Nanotechnology*, vol. 3, pp 654-659, iss. 11, (2008).
 502. S. Morozov, K. Novoselov, M. Katsnelson, F. Schedin, D. Elias, J. Jaszczak, A. Geim. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer // *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, iss. 1, pp 016602 (1-4), (2008).
 503. Y.-M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. Jenkins, D. Farmer, H.-Y. Chiu, A. Grill, Ph. Avouris. 100-GHz transistors from wafer-scale epitaxial graphene // *Science*, vol. 327, p 662, (2010).
 504. S. Pei, H.-M. Cheng. The reduction of graphene oxide // *Carbon*, vol. 50, iss. 9, pp 3210-3228, (2012).
 505. L. Gao, W. Ren, F. Li, and H.-M. Cheng. Total Color Difference for Rapid and Accurate Identification of Graphene // *J. ACS Nano*, vol. 2, no. 8, pp 1625-1633, (2008).
 506. E. Treossi, M. Melucci, A. Liscio, M. Gazzano, P. Samorì, V. Palermo. High-contrast visualization of graphene oxide on dye-sensitized glass, quartz, and silicon by fluorescence quenching // *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, iss. 43, pp 15576-15577, (2009).
 507. T. Gokus, R. Nair, A. Bonetti, M. Bohmler, A. Lombardo, K. Novoselov, A. Geim, A. Ferrari, and A. Hartschuh. Making graphene luminescent by oxygen plasma treatment // *J. ACS Nano*, vol. 3, no. 12, pp. 3963-3968, (2009).
 508. R. Nair, P. Blake, A. Grigorenko, K. Novoselov, T. Booth, T.

- Stauber, N. Peres, A. Geim. Fine structure constant defines visual transparency of graphene // *Science*, vol. 320, iss. 5881, pp. 1308-1315, (2008).
509. A. Kuzmenko, E. van Heumen, F. Carbone, and D. van der Marel. Universal Optical Conductance of Graphite // *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, pp 117401 (1-4), (2008).
 510. K. Zakharchenko, A. Fasolino, J. Los, M. Katsnelson. Melting of graphene: from two to one dimension // *J. Phys.: Condensed Matter*, vol. 23, no. 20, pp 1-12, (2011).
 511. В. Еремин. Решение задач по нанохимии и нанотехнологиям // <http://www.twirpx.com/file/794067/>.
 512. M. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R. Ruoff. Graphene-based ultracapacitors // *Nano Letters*, vol. 8, iss. 10, pp.3498-3502, (2008).
 513. Y. Chen, X. Zhang, P. Yu, Y. Ma. Electrophoretic deposition of graphene nanosheets on nickel foams for electrochemical capacitors // *J. Power Sources*, vol. 195, iss. 9, pp 3031-3035, (2010).
 514. X. Du, P. Guo, H. Song, X. Chen. Graphene nanosheets as electrode material for electric double-layer capacitors // *Electrochimica Acta*, vol. 55, iss. 16, pp 4812-4819, (2010).
 515. Z.-S. Wu, D.-W. Wang, W. Ren, J. Zhao, G. Zhou, F. Li, H.-M. Cheng. Anchoring hydrous RuO_2 on graphene sheets for high-performance electrochemical capacitors // *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, iss. 20, pp 3595-3602, (2010).
 516. A. Shylau, J. Klos, and I. Zozoulenko. Capacitance of graphene nanoribbons // *Phys. Rev. B*, vol. 80, iss. 20, pp 205402 (1-9), (2009).
 517. M. El-Kady, V. Strong, S. Dubin, R. Kaner. Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors // *Science*, vol. 335, iss. 6074, pp. 1326-1330, (2012).
 518. K. Novoselov, V. Fal'ko, L. Colombo, P. Gellert, M. Schwab,

- K. Kim. A roadmap for grapheme // *Nature*, vol. 490, iss. 7419, pp. 192-200, (2012).
519. J.-H. Lee, P. Loya, J. Lou, E. Thomas. Dynamic mechanical behavior of multilayer graphene via supersonic projectile penetration // *Science*, vol. 346, iss. 6213, pp. 1092-1096, (2014).
 520. J. Field, S. Walley, W. Proud, H. Goldrein, C. Siviour. Review of experimental techniques for high rate deformation and shock studies // *J. Impact Eng.*, vol. 30, iss. 7, pp 725-775, (2004).
 521. B. Gotsmann, H. Rothuizen, U. Duerig. Ballistic nanoindentation of polymers // *Applied Physics Letters*, vol. 93, iss. 9, p. 093116, (2008).
 522. B. Gama, S. Lopatnikov and J. Gillespie. Hopkinson bar experimental technique: A critical review // *Appl. Mech. Rev.*, vol. 57, iss. 4, pp 223-250, (2004).
 523. J. Zukas. High velocity impact dynamics // The University of Michigan, Wiley, 1990. - 935 p. - ISBN 97804.
 524. J.-H. Lee, D. Veysset, J. Singer, M. Retsch, G. Saini, T. Pezeril, K. Nelson, E. Thomas. High strain rate deformation of layered nanocomposites // *Nature Communications*, vol. 3, pp 1164 (1-9), (2012).
 525. S. Hu, M. Lozada-Hidalgo, F. Wang, A. Mishchenko, F. Schedin, R. Nair, E. Hill, D. Boukhvalov, M. Katsnelson, R. Dryfe, I. Grigorieva, H. Wu, A. Geim. Proton transport through one-atom-thick crystals // *Nature*, vol. 516, iss. 7530, pp 227-230, (2014).
 526. Основы водородной энергетики. Под ред. В.А. Мошникова и Е.И. Терукова. 2-е изд. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ». - 2011 г., - 288 с.
 527. J. Sofo, A. Chaudhari, and G. Barber. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon // *Phys. Rev. B*, vol. 75, iss. 15, pp 153401 (1-14), (2007).

528. D. Boukhvalov, M. Katsnelson, and A. Lichtenstein. Hydrogen on graphene: Electronic structure, total energy, structural distortions and magnetism from first-principles calculations // Phys. Rev. B, vol. 77, pp 035427 (1-7), (2008).
529. M. Sluiter, Y. Kawazoe. Cluster expansion method for adsorption: Application to hydrogen chemisorption on graphene // Phys. Rev. B, vol. 68, iss. 8, pp 085410 (1-7), (2003).
530. R. Baughman, H. Eckhardt and M. Kertesz. Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp^2 and sp atoms // J. Chem. Phys., vol. 87, iss. 11, pp 6687-6699, (1987).
531. D. Elias, R. Nair, T. Mohiuddin, S. Morozov, P. Blake, M. Halsall, A. Ferrari, D. Boukhvalov, M. Katsnelson, A. Geim, K. Novoselov. Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane // Science, vol. 323, no. 5914, pp. 610-613, (2009).
532. A. Savchenko. Transforming Graphene // Science, vol. 323, pp 589-590, 2009.
533. L. Antipina, P. Avramov, S. Sakai, H. Naramoto, M. Ohtomo, S. Entani, Y. Matsumoto, and P. Sorokin. High hydrogen-adsorption-rate material based on graphane decorated with alkali metals // Phys. Rev. B, vol. 86, iss. 8, 085435 (1-7), (2012).
534. J. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems // Phys. rev. B, vol. 23, no. 10, pp. 5048-5079, (1981).
535. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari., F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G.

- Scalzero, A. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. Wentzcovitch. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials // *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 21, pp 395502 (1-19), (2009).
536. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение: Справ. изд. // Д. Ю. Гамбург, В. П. Семенов, Н. Ф. Дубовкин, Л. Н. Смирнова; Под ред. Д. Ю. Гамбурга, Н. Ф. Дубовкина. - М: Химия, 1989, - 672 с.
537. Мацкерле Ю. Современный экономичный автомобиль // Пер. с чешск. В. Б. Иванова; Под ред. А. Р. Бенедиктова. - М.: Машиностроение, 1987. - 320 с.: ил.
538. D. Malko, C. Neiss, F. Viñes, and A. Görling. Competition for graphene: graphynes with direction-dependent Dirac cones // *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, iss. 8, pp 086804 (1-4), 2012.
539. P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, pp B864-B871, (1964).
540. W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, pp A 1133-A 1138, (1965).
541. W. Koch, M. Holthausen. A Chemist's guide to density functional theory // Second Edition, Wiley-VCH, 2001. - 293p.
542. R. Nair, W. Ren, R. Jalil, I. Riaz, V. Kravets, L. Britnell, P. Blake, F. Schedin, A. Mayorov, S. Yuan, M. Katsnelson, H.-M. Cheng, W. Strupinski, L. Bulusheva, A. Okotrub, I. Grigorieva, A. Grigorenko, K. Novoselov, and A. Geim. Fluorographene: A Two-Dimensional Counterpart of Teflon // *Small*, vol. 6, no. 24, pp 2877-2884, (2010).
543. O. Ruff, O. Bretschneider. Die Reaktionsprodukte der verschiedenen Kohlen-stoffformen mit Fluor II (Kohlenstoffmonofluorid) // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 217, iss. 1, pp 1-18, (1934).
544. Y. Kita, N. Watanabe, Y. Fujii. Chemical composition and

- crystal structure of graphite fluoride // *Am. Chem. Soc.*, vol. 101, iss. 14, pp 3832-3841, (1979).
545. J. Robinson, J. Burgess, C. Junkermeier, S. Badescu, T. Reinecke, F. Perkins, M. Zalalutdniov, J. Baldwin, J. Culbertson, P. Sheehan, and E. Snow. Properties of fluorinated graphene films // *Nano Lett.* vol. 10, iss. 8, pp 3001-3005, (2010).
 546. Л. Чернозатонский, П. Сорокин, А.Артюх. Новые наноструктуры на основе графена: физико-химические свойства и приложения // *Успехи химии*, 83 (3), с. 263-264, (2014).
 547. Touhara, H.; Kadono, K.; Fujii, Y.; Watanabe, N. On the structure of graphite fluoride // *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 544, pp 7-20, (1987).
 548. N. Watanabe. Two types of graphite fluorides, $(CF)_n$ and $(C_2F)_n$, and discharge characteristics and mechanisms of electrodes of $(CF)_n$ and $(C_2F)_n$ in lithium batteries // *Solid State Ionics*, vol. 1, iss.1-2, pp 87-110, (1980).
 549. K. Kudin, G. Scuseria, B. Yakobson. C_2F , BN and C nanoshell elasticity from ab initio computations // *Phys. Rev. B*, vol. 64, pp 235406 (1-10), (2001).
 550. K. Kudin, H. Bettinger, G. Scuseria. Fluorinated single-wall carbon nanotubes // *Phys. Rev. B*, vol. 63, iss. 4, pp 045413, (2001).
 551. S.-H. Cheng, K. Zou, H. Gutierrez, A. Gupta, N. Shen, P. Eklund, J. Sofo, and J. Zhu. Reversible fluorination of graphene: towards a two-dimensional wide bandgap semiconductor // *Phys. Rev. B*, vol. 81, 205435 (1-7), (2010).
 552. R. Zboril, F. Karlicky, A. Bourlino, T. Steriotis, A. Stubos, V. Georgakilas, K. Safarova, D. Jancík, C. Trapalis, and M. Otyepka. Graphene fluoride: a stable stoichiometric graphene derivative and its chemical conversion to graphene // *Small*, vol. 6, iss.24, pp 2885-2891, (2010).
 553. B. Bourlinos, K. Safarova, K. Siskova and R. Zboril. The

- production of chemically converted graphenes from graphite fluoride // Carbon, vol. 50, iss.3, pp 1425-1428, (2012).
554. K.-J. Jeon, Z. Lee, E. Pollak, L. Moreschini, A. Bostwick, C.-M. Park, R. Mendelsberg, V. Radmilovic, R. Kostecki, T. Richardson, E. Rotenberg. Fluorographene: A Wide Bandgap Semiconductor with Ultraviolet Luminescence //ACS Nano, vol. 5, iss. 2, pp 1042-1046, (2011).
555. <http://www.popmech.ru/history/6596-skolzkiiy-tip-teflon/>.
556. Паншин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. Л.: Химия, 1978 стр. 27, 41, 193-194.
557. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977, - 213 с.
558. K. Worsley, P Ramesh, S. Mandal, S Niyogi, M. Itkis, R. Haddon. Soluble graphene derived from graphite fluoride // Chem. Phys. Lett., vol. 445, iss. 1-3, pp 51-56, (2007).
559. F. Withers, M. Dubois, and A. Savchenko. Electron properties of fluorinated single-layer graphene transistors // Phys. Rev. B, vol. 82, iss. 7, pp 073403 (1- 5), (2010).
560. Carbon Materials. Graphite Fluorides. By N. Watanabe, T. Nakajima and H. Touhara. Elsevier, Amsterdam 1988. xi, 263 pp., bound, DFI 220.00.-ISBN 0-444-42885-2.
561. U. Dettlaff-Weglikowska, V. Skakalova, J. Meyer, J. Cech, B. Mueller, S. Roth. Effect of fluorination on electrical properties of single walled carbon nanotubes and C_{60} peapods in networks // Curr. Appl. Phys., vol. 7, no.1, pp 42-46, (2007).
562. J. Meyer, C. Girit, M. Crommie, and A. Zettl. Hydrocarbon lithography on graphene membranes // Appl. Phys. Lett., vol. 92, iss. 12, pp 123110 (1-3), (2008).
563. A. Ferrari. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects // Solid State Commun., vol. 143, iss. 1-2, pp 47-57, (2007).

564. D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D. Field, C. Ventrice, R. Ruoff. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy // Carbon, vol. 47, iss. 1, pp 145-152, (2009).
565. J.-C. Charlier, X. Gonze, and J.-P. Michenaud. First-principles study of graphite monofluoride $(CF)_n$ // Phys. Rev. B, vol. 47, iss. 24, pp 16162-16168, (1993).
566. Y. Takagi, K. Kusakabe. Transition from direct band gap to indirect band gap in fluorinated carbon // Phys. Rev. B, vol. 65, pp 121103 R (1-4), (2002).
567. J. Meyer, A. Geim, M. Katsnelson, K. Novoselov, T. Booth, S. Roth. The structure of suspended graphene sheets // Nature, vol. 446, iss. 7131, pp 60-63, (2007).
568. V. Kravets, A. Grigorenko, R. Nair, P. Blake, S. Anissimova, K. Novoselov, and A. Geim. Spectroscopic ellipsometry of graphene and an exciton-shifted van Hove peak in absorption // Phys. Rev. B, vol. 81, iss. 15, pp 155413 (1-6), (2010).
569. K. Mak, M. Sfeir, Y. Wu, C. Lui, J. Misewich and T. Heinz. Measurement of the Optical Conductivity of Graphene // Phys. Rev. Lett., vol. 101, iss. 19, pp 196405 (1-9), (2008).
570. T. Stauber, N. Peres, and A. Geim. The optical conductivity of graphene in the visible region of the spectrum // Phys. Rev. B, vol. 78, pp 085432 (1-8), (2008).
571. A. Castro Neto, F. Guinea, N. Peres, K. Novoselov and A. Geim. The electronic properties of graphene // Rev. Mod. Phys., vol. 81, no. 1, pp 109-162, (2009).
572. L. Yang, J. Deslippe, C.-H. Park, M. Cohen, and S. Louie. Excitonic effects on the optical response of graphene and bilayer graphene // Phys. Rev. Lett., vol. 103, iss. 18, pp 186802 (1-12), (2009).
573. N. Kumagai, M. Kawamura, H. Hirohata, K. Tanno, Y. Chong,

- N. Watanabe. Effect on discharge of the heat treatment of graphite fluoride under a hydrogen atmosphere // J. Appl. Electrochemistry, vol. 25, iss. 9, pp 869-873, (1995).
574. B.I. Shklovskii A.L. Efros. Electronic properties of doped semiconductors // Springer-Verlag Berlin Heidelberg NewYork Tokyo 1984.
575. D. Samarakoon, Z. Chen, C. Nicolas, X. Wang. Structural and electronic properties of fluorographene // Small, vol. 7, iss. 7, pp 965-969, (2011).
576. R. Zbořil, F. Karlický, A. Bourlinos, T. Steriotis, A. Stubos, V. Georgakilas, K. Šafářová, D. Jančík, C. Trapalis, and M. Otyepka. Graphene Fluoride: A stable stoichiometric graphene derivative and its chemical conversion to graphene // Small, vol. 6, iss. 24, pp 2885-2891, (2010).
577. T. Jalali, M. Spootin. Studying stability of fluorographene with DFT // J. Appl. and Basic Sciences, vol. 8, iss. 9, pp 1205-1214, (2014).
578. J. Conesa, R. Font. Polytetrafluoroethylene decomposition in air and nitrogen // Polym. Eng. And Science, vol. 41, iss. 12, pp 2137-2147, (2004).
579. M. Poot, and H. van der Zan. Nanomechanical properties of few-layer graphene membranes // Appl. Phys. Lett., vol, 92, pp 063111 (1-3), (2008).

