

О. Синицына, Г. Мешков, Н. Пискунов, О. Фетисова, С. Абрамчук,  
Л. Головань, А. Томишко, М. Томишко, О. Демичева, И. Яминский  
sinitsyna@gmail.com

## ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И УСТРОЙСТВ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ В КАЧЕСТВЕ РАБОЧИХ ЭЛЕМЕНТОВ

**У**никальные физико-химические свойства углеродных нанотрубок (УНТ) уже более 15 лет привлекают внимание ученых всего мира. Близки к коммерциализации прозрачные проводящие пленки на основе УНТ, используемые в производстве сенсорных панелей и дисплеев; нагревающиеся стекла для автомобилей и декоративных нагревателей; высокопрочные и легкие композиты для самолето- и автомобилестроения, производства спортивных принадлежностей, баллонов и контейнеров; материалы для химических источников тока; полевые эмиттеры; сенсорные структуры.

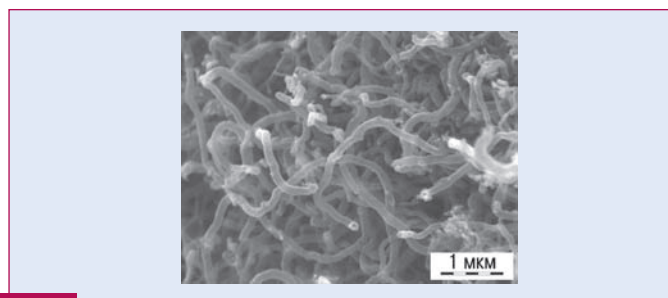
Физические свойства индивидуальной углеродной нанотрубки (УНТ) во многом зависят от ее строения: диаметра, хиральности, количества углеродных слоев [1,2]. Поскольку в процессе синтеза образуются смеси нанотрубок с различными параметрами, разделение которых представляет сложную задачу, преимущественно развиваются направления, в которых допускается использование смесей УНТ [3,4].

В России рынок УНТ только начинает формироваться [5]. Лабораторные методы их получения созданы в Институте проблем физической химии РАН, Центре естественно-научных исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, Институте неорганической химии СО РАН; технологии производства УНТ созданы в Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова (НИФХИ им. Л.Я. Карпова) (рис.1), Московском химико-технологическом университете им. Менделеева и в Тамбовском государственном техническом университете. Возможно, этот список может быть расширен. В частности, фирма ООО "Карбонлайт" предлагает широкий спектр полученных в России одностенных и многостенных УНТ.

Значительные усилия по развитию индустрии УНТ принимает Федеральное агентство по науке и инновациям Минобрнауки России. В частности, в рамках Федеральной целевой программы "Исследования и разработки по при-

оритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы" планируется обеспечить поддержку перспективных исследований и разработок на всех стадиях инновационного цикла: от генерации знаний до коммерциализации конкретных технологий.

В статье изложены основные результаты, полученные группой ученых из НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова и Центра перспективных технологий в ходе выполнения государственного контракта № 02.513.11.3173 "Оптимизация технологических процессов синтеза УНТ различных модификаций и создание на их основе функциональных элементов наноэлектроники". Основная задача – разработка методов синтеза одностенных и мно-



**Рис.1** Сканирующая электронная микроскопия многостенных УНТ непосредственно из реактора, не требующих дальнейшей очистки и произведенных в лаборатории новых материалов НИФХИ им. Л.Я. Карпова

гостенных УНТ и создание технологий производства игл для зондовой микроскопии, насыщаемых поглотителей и полевых эмиттеров на их основе.

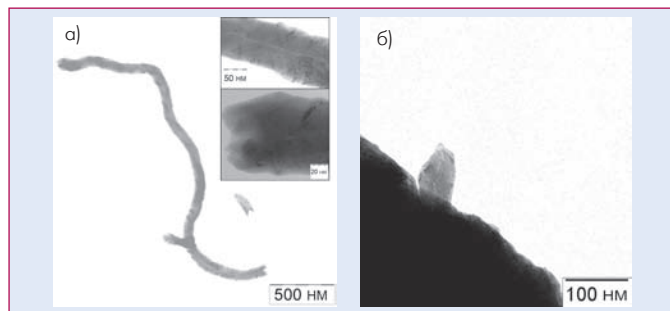
### ИГЛЫ ДЛЯ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

В сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) пространственное разрешение и точность отображения профиля исследуемой поверхности практически полностью определяется геометрией острия [6]. Важны механическая прочность и химическая стойкость игл. Для реализации методов СЗМ требуются проводящие и магнитные зонды, и поиск новых зондирующих элементов чрезвычайно актуален, поскольку существующие конструкции зондов недостаточно удовлетворяют потребностям наноиндустрии и, в частности, наноэлектроники. Основные проблемы связаны с плохим контролем формы и недостаточно острыми кончиками зондов, их окислением, разрушением или затуплением при жестких контактах с поверхностями.

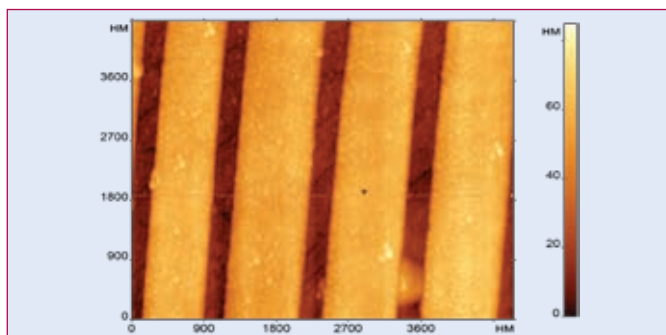
Уникальные механические свойства УНТ, в частности, высокая прочность, во много раз превосходящая прочность стали, делают их подходящими объектами для использования в качестве кончиков игл для зондовой микроскопии [7,8]. При жестком контакте с исследуемой поверхностью нанотрубки сгибаются, а после снятия нагрузки восстанавливают свою форму. Высокий фактор формы (отношение длины к диаметру) позволяет получать в контактном режиме атомно-силовой микроскопии (АСМ) изображения глубоких трещин на поверхности образца. УНТ химически инертны и не окисляются вплоть до температур около 500°C. Нанотрубки могут иметь высокую электропроводность, их внутренний канал может быть заполнен различными веществами, в том числе магнитными частицами.

Разработан ряд методик штучного производства зондов с УНТ, например в работах [9,10], однако они не допускают масштабирования процесса производства зондовых датчиков.

Исключением является уникальная технология, разработанная в лаборатории новых материалов НИФХИ им. Л.Я. Карпова, пригодная для массового выпуска зондов с нанотрубкой в качестве рабочего элемента. Для приготовления зондов в лаборатории были синтезированы и сепарированы открытые



**Рис.2** Электронные микрофотографии: а) МУНТ (на вставках – ее увеличенные фрагменты); б) кончик нихромовой проволоки с прикрепленной МУНТ



**Рис.3** АСМ изображение кремниевой тестовой решетки с полосками высотой 100 нм, скважностью 1 мкм, по которой проводился расчет угла сходимости при вершине для исследуемых зондов

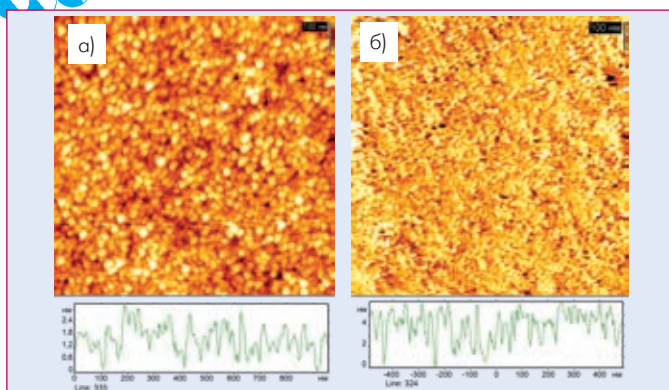
многостенные углеродные трубки (МУНТ), которые характеризуются "клешнеобразной" формой окончаний (рис.2а).

Кончик нанотрубки состоит из нескольких миниострий с радиусами закругления 4–10 нм и высотой более 20 нм. Для создания АСМ зондов МУНТ закрепляются на остриях коммерчески доступных кантилеверов с ферромагнитным покрытием. Иглы для сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) изготавливаются из нихромовой проволоки, к срезу которой присоединяются МУНТ. На рис.2б показана одна из СТМ игл с закрепленной на острие нанотрубкой (просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) LEO912AB, Германия).

Тестирование зондов проводилось на СЗМ "ФемтоСкан" производства Центра перспективных технологий. Показано, что добротность модифицированных кантилеверов на воздухе – около 500, что соответствует добротности исходных кантилеверов. Присоединение УНТ не приводит к увеличению теплового шума и повышенной восприимчивости к вибрациям, что может быть связано с высокой изгибной жесткостью МУНТ. Радиус закругления и угол сходимости при вершине, рассчитанные по АСМ изображениям тестовых решеток, составили 60 нм и 20° соответственно (рис.3).

Разрешающая способность СТМ игл с прикрепленными на вершине МУНТ оценена на основе анализа изображений платиновой пленки, поверхность которой сформирована кластерами Pt с диаметром до 5 нм. На рис.4а представлено изображение платиновой пленки, полученное иглой, изготовленной путем механического среза платиново-иридиевой проволоки (наиболее распространенная методика подготовки СТМ игл); на рис.4б – изображение той же пленки, полученное иглой с УНТ.

В случае Pt/Ir иглы без МУНТ происходит уплощение частиц платины. Для немодифицированной иглы средняя ширина частиц платины – 16 нм, средняя высота – 1 нм. Для иглы с МУНТ средняя ширина частиц – 15 нм, высота – 2,1 нм. Можно заключить, что радиус закругления для зонда с МУНТ приблизительно в два раза меньше, чем для немодифицированной Pt/Ir иглы. Разрешающая способность зондов с МУНТ



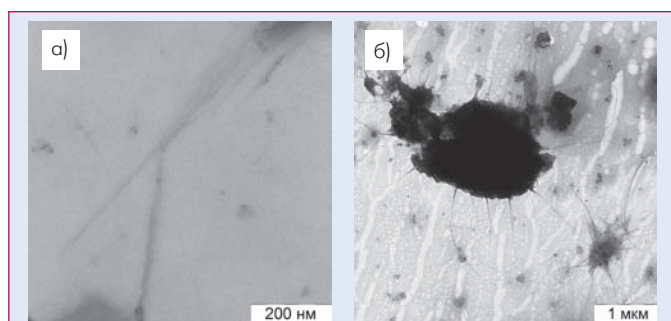
**Рис.4** СТМ изображения платиновой пленки и профили поверхностей: а) сканирование Pt/Ir иглой, заостренной путем механического среза, б) сканирование никромовой иглой с МУНТ острием

определялась по минимальной ширине и высоте платиновых частиц на СТМ изображениях и составила 2–6 нм в плоскости поверхности образца и 2–3 Е по вертикали. Из десяти испытанных зондов с нанотрубками только для одного было обнаружено удвоение частиц платины. Модифицированные МУНТ иглы устойчивы к силовому воздействию, возникающему при ударе иглы о поверхность при неосторожном подводе. При долговременном сканировании для СТМ игл происходит повышение качества изображений.

Таким образом, новая технология позволяет создавать устойчивые к деградации зонды с нанотрубкой на вершине острия для СЗМ с высоким пространственным разрешением.

## НАСЫЩАЕМЫЕ ПОГЛОТИТЕЛИ

Пикосекундные и фемтосекундные лазеры открывают широкие перспективы для исследования быстротекущих процессов в физике, химии и биологии. Ожидается, что сверхкороткие импульсы найдут применение при разработке новых технологий широкополосной связи. Создание лазеров со сверхкороткими импульсами стало возможным благодаря применению метода модуляции добротности, а также реализации режима синхронизации мод. Методы получения сверхкоротких импульсов могут быть осуществлены с использованием просветляющих фильтров (насыщающихся поглотителей). Насыщающиеся поглотители с рабочей областью в ближнем ИК-диапазоне могут быть созданы на базе одностенных углеродных нанотру-



**Рис.5** ПЭМ изображения осадка, образовавшегося на сеточке для электронного микроскопа при высыхании суспензии ОУНТ в растворе додецилсульфата натрия в тяжелой воде

бок (ОУНТ). Возможность реализации режима самосинхронизации мод для различных лазеров с использованием насыщающихся поглотителей, содержащих ОУНТ, продемонстрирована в Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН [11,12].

Разработка технологии производства насыщающихся поглотителей на основе ОУНТ – совместный проект НИФХИ им. Л.Я. Карпова, химического факультета МГУ и Центра перспективных технологий. Основные трудности при работе с УНТ – дезинтеграция пучков и крупных агломератов, возникающих при синтезе, и обеспечение устойчивости суспензий нанотрубок.

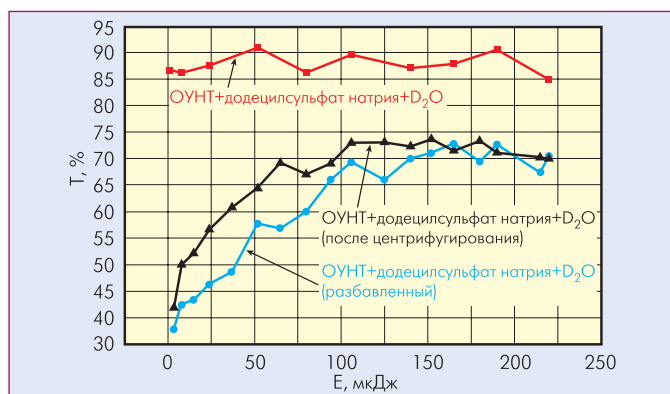
Дезинтеграция нанотрубок в растворителе достигается в результате мощной ультразвуковой обработки. Для стабилизации суспензий используются различные поверхностно-активные вещества (ПАВ) – в данном случае широко распространенный сурфактант додецилсульфат натрия, молекулы которого окружают отдельные нанотрубки и их пучки, образуя мицеллы. В качестве растворителя применялась тяжелая вода, для которой по сравнению с  $H_2O$  полосы поглощения в ближнем ИК-диапазоне смещены в длинноволновую область.

Анализ суспензий ОУНТ показал, что в образцах присутствует большое количество коротких пучков с длиной меньше 200 нм и диаметрами 5–25 нм (рис.5а). Длина сепарированных пучков не превышала 2 мкм. Укорочение нанотрубок является следствием ультразвуковой обработки суспензии. На рис.5б показаны крупные агрегаты, окруженные пучками ОУНТ, частично перешедшими в раствор. Частично связанные пучки ОУНТ наряду со свободными пучками вносят вклад в насыщаемое поглощение, но находящиеся в их центре крупные агрегаты приводят к увеличению рассеяния света суспензией. Кроме того, наблюдается медленная агрегация крупных агломератов, приводящая к выпадению осадка. Удаление крупных частиц проводилось путем центрифугирования с последующим отделением легкой фракции.

Зависимость коэффициента пропускания от энергии излучения лазера (PL2143A, Nd:YAG,  $\lambda=1064$  нм, длительность импульса ~ 30 пс, EKSPLA, Литва) для суспензий ОУНТ показана на рис.6.

Коэффициент пропускания определялся как отношение энергии импульсов (прошедших через кювету с образцом и в отсутствии образца). Для раствора додецилсульфата натрия без УНТ насыщение поглощения (увеличения пропускания) не наблюдалось, коэффициент пропускания  $T$  составил  $(88 \pm 3)\%$ . Для суспензий, содержащих ОУНТ, при увеличении энергии излучения с 3 до 150 мкДж коэффициент пропускания возрастал с 40 до 72%.

Согласно данным АСМ, путем нанесения суспензии ОУНТ на твердую подложку (в описанных экспериментах – слюда) можно добиться хорошего распределения небольших пучков и индивидуальных ОУНТ по поверхности – до 20 штук на  $10 \times 10$  мкм<sup>2</sup>, что соответствует объемной концентрации нанотрубок ~  $10^9$  мл<sup>-1</sup>.



**Рис. 6** Зависимость коэффициента пропускания от энергии излучения

Для более эффективного использования такого дорогого сырья как УНТ в процессе приготовления насыщаемых поглотителей требуется усовершенствование процесса дезинтеграции ОУНТ. Ведутся работы по созданию опытных образцов долгоживущих полевых эмиттеров с высокой плотностью эмиссионных токов на основе УНТ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. – Москва. Бином. Лаборатория знаний, 2006. – 293 с.
2. Харрис П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века. – М.: Техносфера, 2003. – 336 с.
3. Сборник под редакцией П.П. Мальцева. Нанотехнологии. Наноматериалы. Наносистемная техника. Мировые достижения. – М.: Техносфера, 2008. – 432 с.
4. Елецкий А.В. Перспективы применений углеродных нанотрубок. – Российские нанотехнологии, 2007, т. 2, №5–6, с. 6–17.
5. Крестинин А.В. Проблемы и перспективы развития индустрии углеродных нанотрубок в России, 2007, т. 2, №5–6, с. 18–23.
6. Филонов А., Яминский И. Обработка и анализ данных в сканирующей зондовой микроскопии: алгоритмы и методы. – Наноиндустрия, 2007, № 2, с. 32–34.
7. Елецкий А.В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе. – Успехи физических наук, 2007, т. 177, №3, с. 233–274.
8. Томишко М.М., Алексеев А.М., Клинова Л.Л., Томишко А.Г., Демичева О.В., Чмутин И.А. Зонды для сканирующих туннельных микроскопов на основе углеродных нанотрубок. – Нанотехника, 2006, №1, с. 15–17.
9. Eunjeong L. An integrated system of microcantilever arrays with carbon nanotube tips for imaging, sensing, and 3D nanomanipulation: Design and control. Sensors and Actuators A, 2007, v. 134, p. 286–295.
10. Pasquini A., Picotto G.B., Pisani M. STM carbon nanotube tips fabrication for critical dimension measurements. Sensors and Actuators A, 2005, v. 123–124, p. 655–659.
11. Таусенев А.В., Образцова Е.Д., Лобач А.С., Чернов А.И., Конов В.И., Конященко А.В., Крюков П.Г., Дианов Е.М. Самосинхронизация мод в эрбиевых волоконных лазерах с насыщающимися поглотителями в виде полимерных пленок, содержащих синтезированные методом дугового разряда одностенные углеродные нанотрубки. – Квантовая электроника, 2007, т. 37, № 3, с. 205–208.
12. Ильичев Н.Н., Образцова Е.Д., Пашинин П.П., Конов В.И., Гарнов С.В. Самосинхронизация мод с помощью пассивного затвора на основе одностенных углеродных нанотрубок в лазере на кристалле LiF: F<sup>2+</sup>. – Квантовая электроника, 2004, т. 34, №9, с. 785–786.