

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

Уникальные физико-химические свойства углеродных нанотрубок (УНТ) уже более 15 лет притягивают 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-

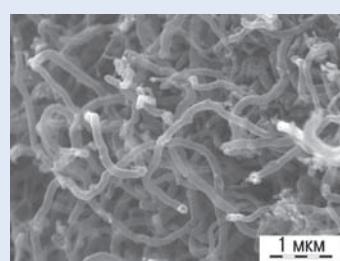


Рис.1 Сканирующая электронная микроскопия многостенных УНТ непосредственно из реактора, не требующих дальнейшей очистки и произведенных в лаборатории новых материалов НИФХИ им. Л.Я. Карпова

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 нанотрубкигибаются, 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

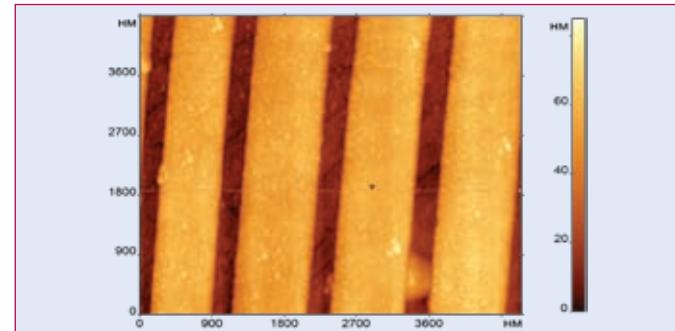


Рис.3 АСМ изображение кремниевой тестовой решетки с полосами высотой 100 нм, скважностью 1 мкм, по которой проводился расчет угла сходимости при вершине для исследуемых зондов

многостенные углеродные трубы (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 кантileверов с ферромагнитным покрытием. Иглы для сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) изготавливаются из никромовой 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 кантileверов на воздухе – около 500, что соответствует добротности исходных кантileверов. 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

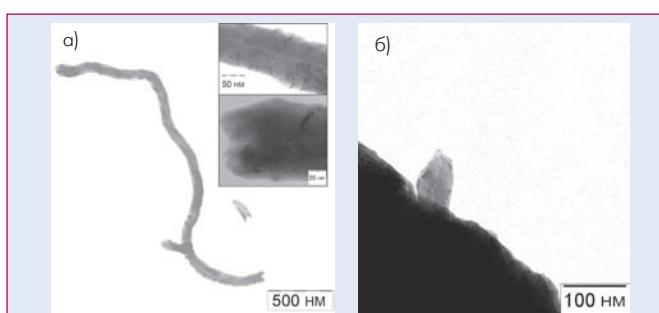


Рис.2 Электронные микрофотографии: а) МУНТ (на вставках – ее увеличенные фрагменты); б) кончик никромовой проволоки с прикрепленной МУНТ

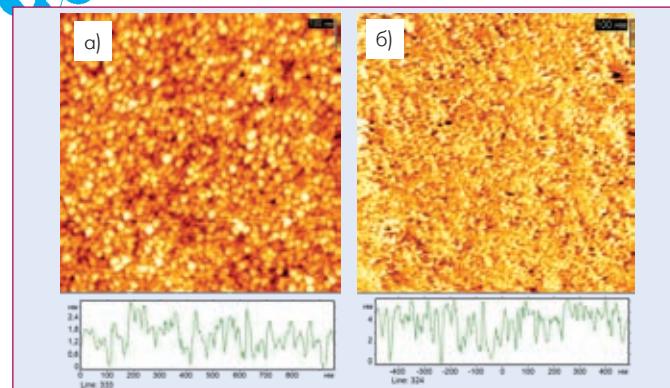


Рис.4 СТМ изображения платиновой пленки и профили поверхностей: а) сканирование Pt/Ig иглой, заостренной путем механического среза, б) сканирование никромовой иглой с МУНТ острием

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 быстропротекающих 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 просветляющихся фильтров (насыщающихся поглотителями). Насыщающиеся поглотители с рабочей областью в ближнем ИК-диапазоне могут быть созданы на базе одностенных углеродных нанотру-

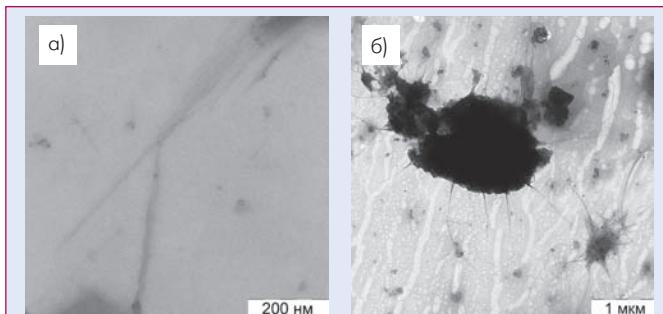


Рис.5 ПЭМ изображения осадка, образовавшегося на сеточке для электронного микроскопа при высыхании супензии ОУНТ в растворе додецилсульфата натрия в тяжелой воде

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 супензий нанотрубок.

Дезинтеграция нанотрубок в растворителе достигается в результате мощной ультразвуковой обработки. Для стабилизации супензий 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 смешены в длинноволновую область.

Анализ супензий 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 супензии. 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 супензией. Кроме того, наблюдается медленная агрегация крупных агломератов, приводящая к выпадению осадка. Удаление крупных частиц проводилось путем центрифugирования 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 супензий 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 Т составил $(88 \pm 3)\%$. Для супензий, содержащих ОУНТ, при увеличении энергии излучения с 3 до 150 мкДж коэффициент пропускания возрастал с 40 до 72%.

Согласно данным АСМ, путем нанесения супензии ОУНТ на твердую подложку (в описанных экспериментах – слюда) можно добиться хорошего распределения небольших пучков и индивидуальных ОУНТ по поверхности – до 20 штук на 10×10 мкм², что соответствует объемной концентрации нанотрубок $\sim 10^9$ мл⁻¹.

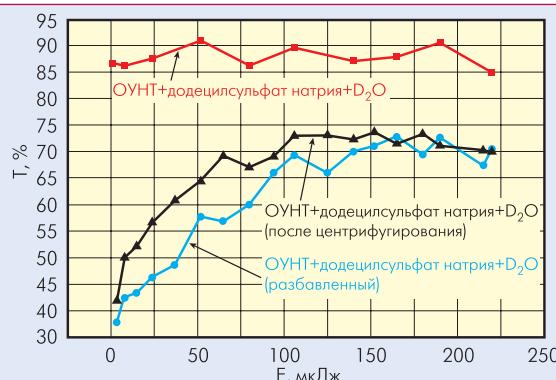


Рис.6 Зависимость коэффициента пропускания от энергии излучения

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 нанотрубы 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 эрбийевых волоконных лазерах с насыщающими поглотителями в виде полимерных пленок, содержащих синтезированные методом дугового разряда однослойные 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 однослойных углеродных нанотрубок в лазере на кристалле LiF: F²⁻. – Квантовая электроника, 2004, т. 34, №9, с. 785–786.