

02;12

Атомная структура нанотрубок из углеродной смеси высокой реакционной способности

© *И.И. Бобринецкий, В.К. Неволин, В.И. Петрик, А.А. Строганов, Ю.А. Чаплыгин*

Московский государственный институт электронной техники (технический университет) (МИЭТ), Зеленоград
НИИ Физики фуллеренов и новых материалов РАЕН, Москва
E-mail: vkn@miee.ru

Поступило в Редакцию 23 октября 2002 г.

Приводятся результаты исследования поверхности углеродных нанотрубок с атомарным разрешением в сканирующем туннельном микроскопе, работающем в атмосферных условиях. Нанотрубки получены из углеродной смеси высокой реакционной способности. Анализируются причины, вызывающие искажения изображений. На основе полученных экспериментальных результатов вычисляются угол хиральности и диаметр свободных нанотрубок.

Углеродные нанотрубки, открытые в 1991 г. японским исследователем С. Иижима, многими научными группами рассматриваются как один из основных материалов для нанотехнологий. Огромный интерес к нанотрубкам со стороны ученых различных направлений вызван их уникальными электрическими и механическими свойствами. По своей структуре углеродные нанотрубки являются аллотропной формой углерода, представляющей собой цилиндр, свернутый из одной (однослойная нанотрубка) или нескольких графитовых плоскостей (многослойная нанотрубка). Многообразие свойств нанотрубок выводят обычно из геометрии атомной структуры поверхности, которая задается углом хиральности Θ и диаметром трубок [1].

В данной работе исследуются углеродные нанотрубки, полученные из углеродной смеси высокой реакционной способности [2]. Эксперименты проводились в сканирующем туннельном микроскопе (СТМ), работающем в атмосферных условиях, в отличие от работы [1], в которой результаты получены при сверхнизкой температуре 4 К. На основе

экспериментальных данных анализируются основные геометрические параметры трубок (хиральность и диаметр).

Получение углеродных нанотрубок методом холодной деструкции природного графита [2] является возможным новым дополнением к широко распространенным методам термического разложения графита в дуговом разряде, лазерного испарения [3] и химического осаждения из газовой фазы [4]. Впервые прямое экспериментальное доказательство образования нанотрубок в углеродной смеси высокой реакционной способности (УСВР), получаемой методом холодной деструкции природного графита, было представлено в работе [5]. Исследования УСВР проводились в атомно-силовом микроскопе. Были обнаружены нанотрубки Y-типа в свободном состоянии, названные ветвящимися [6]. Однако детальная структура обнаруженных нановолокон диаметром до нескольких десятков нанометров и длиной до $20\ \mu\text{m}$ не была ясна. В данной работе впервые проведены измерения в СТМ-поверхности нанотрубок из УСВР с атомарным разрешением.

В измерениях использовался модифицированный сканирующий зондовый микроскоп Solver-P47H (ЗАО „НТ-МДТ“, Зеленоград). Все исследования проводились на воздухе при комнатной температуре. Сменная СТМ-головка с жестким сканером (максимальный диапазон сканирования $12\ \mu\text{m}$) устанавливалась на виброзащитный блок с системой подвесов. Игла для проведения СТМ-измерений механически обрезалась из платиноиридиевой проволоки (Pt(90%), Ir(10%)). Для уменьшения вибрации зонда и подложки в процессе сканирования дополнительно была усовершенствована система акустической защиты.

Выделение нанотрубки из УСВР проводилось стандартными методами. Для разделения компонентов на более мелкие фракции использовалось ультразвуковое диспергирование в растворе диметилового спирта. Далее для уменьшения концентрации неустойчивых наноструктурированных образований, таких как C–C комплексы, графитовые плоскости и аморфный углерод, смесь промывалась в азотной кислоте и отжигалась при температуре 800°C в течение нескольких минут. Однако в результирующей смеси оставались крупные фракции, от которых избавлялись в процессе приготовления образца для исследований. Смесь с увеличенным содержанием нанотрубок насыпалась на свежий скол (этот факт существенен для адгезии нанотрубок) подложки из пиролитического графита. Крупные фрагменты с подложки удалялись с использованием воздушной пушки.

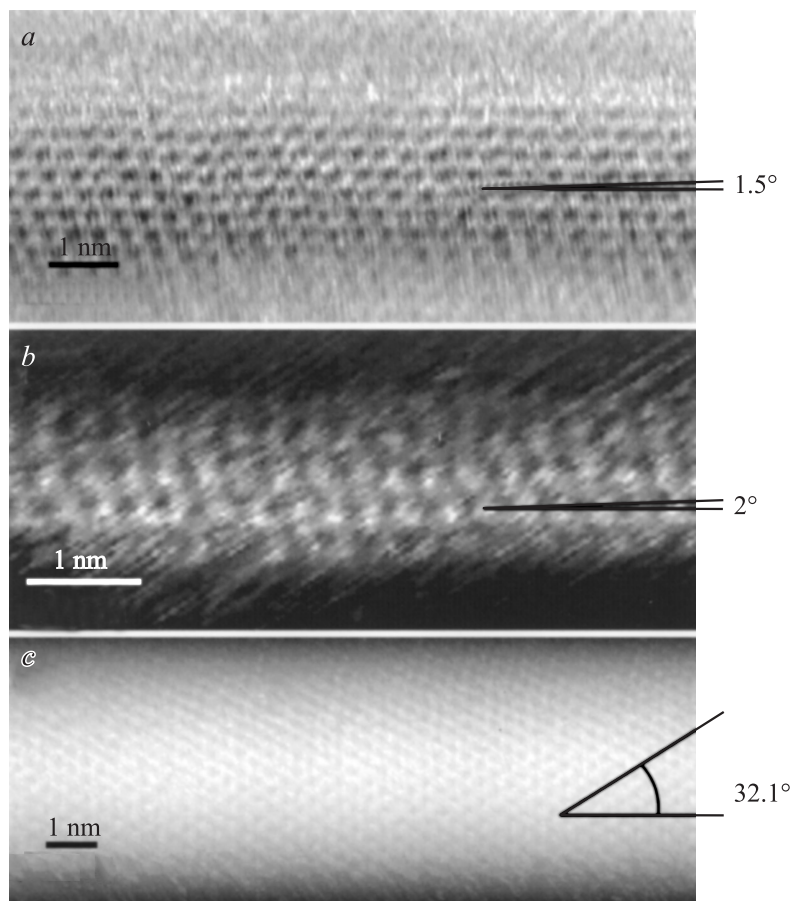
СТМ-измерения проводились в режиме постоянного тока с минимальным усилением обратной связи, имитируя режим „летающей“ иглы. Напряжение между иглой и подложкой составляло 20–100 мВ, ток задавался для различных измерений в пределах 40–200 пА. Большой разброс параметров сканирования связан с различными электрическими характеристиками исследуемых трубок, обусловлен влиянием слоя адсорбата и величиной контактного сопротивления между трубкой и подложкой.

Как было отмечено выше, хиральность и диаметр полностью определяют геометрию поверхности нанотрубок. В свою очередь, структура бездефектных трубок детерминирует их электрические свойства. Общее правило для хиральных нанотрубок гласит: они обладают металлическими свойствами в том случае, когда разность действительных чисел $(n - m)$, характеризующих направление вектора хиральности, кратна трем, и полупроводниковыми в остальных случаях [7]. При этом изменение угла хиральности на доли градуса и диаметра нанотрубки на единицы ангстрем может привести к существенным изменениям в проводимости. Данное обстоятельство налагает максимальную точность на проведение измерений.

Для получения достоверных данных, прежде всего, необходимо получить атомное изображение нанотрубки высокого разрешения. Угол измеряется между осью нанотрубки и наиболее плотно упакованными рядами атомов. При этом следует учитывать особенность сканирования графита в туннельном режиме, когда структура поверхности отображается только половиной атомов, с перекрывающимися орбиталями атомов второго подслоя [8]. Влияние подслоя неизбежно в случае многослойных нанотрубок. Поглешность в измерениях может вносить и цилиндрическая форма трубок, так как при сканировании иглы в режиме постоянного тока результат представляет собой конволюцию поверхности зонда и нанотрубки.

На рисунке представлены исследования поверхности нескольких нанотрубок. Для них были вычислены угол хиральности, количество атомов, видимых в сечении, перпендикулярном оси нанотрубки, измерены их ширина и высота. Результаты измерения представлены в таблице.

Хиральность нанотрубок, имеющих малый диаметр, как можно видеть из рисунка, a, b , близка к нулю с точностью до возможных ошибок измерений. Следует отметить, что на рисунке, a более четко прослеживается гексагональная структура, состоящая из шести атомов,



СТМ-изображение углеродных нанотрубок с атомным разрешением. Для каждой нанотрубки показан угол хиральности между рядами гексагонов и осью трубки: *a, b* — две нанотрубки с малым углом хиральности; *c* — нанотрубка с большим углом хиральности.

тогда как структура нанотрубки на рисунке, *b* имеет треугольный вид, состоящий только из половины реально составляющих поверхность атомов. Эффект, связанный с проявлением и исчезновением второ-

№ нанотрубки	Θ , grad	Число видимых атомов	Ширина, nm	Высота, nm	Диаметр свободной нанотрубки (эллиптическое сечение трубки на подложке), nm	Диаметр свободной нанотрубки (счет атомов) nm
<i>a</i>	1.5	8	2.5	0.43	1.04	1.36
<i>b</i>	2	4	1.8	0.22	0.62	0.63
<i>c</i>	32.1	13	7.0	1.30	3.0	3.17

го подслоя атомов в топографии, наблюдается и при сканировании плоской поверхности пиролитического графита при вариации режимов сканирования, таких как напряжение и ток. Эти параметры определяют расстояние между поверхностью подложки и острием зонда, что, в конечном счете, определяет распределение по сечению плотности тока туннелирующих электронов в зазоре и вид получаемого изображения. Естественно, электрические свойства нанотрубок, а именно, их полупроводниковый или металлический характер проводимости будут усиливать этот эффект.

Нанотрубки большего диаметра (см. рисунок, *c*) могут иметь несколько слоев в своей структуре, и наличие заметного угла хиральности (32.1°C) не вносит больших возмущений в изображение гексагональной структуры поверхности.

В таблице приведены значения, полученные непосредственным измерением ширины в высоты видимой части нанотрубок на подложках. В работе [1] проводятся аналогичные измерения с учетом поправки на уширение скана, вызванного цилиндрической формой нанотрубки. Данная форма вызывает изменение направления вектора плотности туннельного тока, что приводит к уширению диаметра получаемого изображения. Кроме того, под действием ван-дер-ваальсовых сил со стороны подложки нанотрубка не может сохранять свою правильную цилиндрическую форму и в сечении приобретает вид овала [9]. Измеренные высоты трубок подтверждают сделанное предположение. Силы, действующие со стороны зонда, также могут приводить к сплющиванию трубок. Прогиб трубок может стать особо ощутимым при проведении

экспериментов в атмосферных условиях (так называемый „самосжатый“ режим туннелирования).

В ряде теоретических работ [10] проводится анализ искажения постоянной решетки графита, связанного с деформацией плоскостей. Считается, что искажение является незначительным и отклоняется на доли процента от постоянной решетки графита. Таким образом, диаметр нанотрубки можно рассчитать, зная количество атомов, которые укладываются по окружности для нехиральной нанотрубки, и расположенных по траектории, максимально приближенной к окружности в случае хиральной нанотрубки. В последнем случае полученный результат должен быть спроецирован на нормаль к оси трубки. При этом можно ошибиться на 1–2 атома, находящихся на боковых поверхностях. Оценить диаметр нанотрубок можно и из предположения о том, что поперечное сечение нанотрубок на поверхности близко к эллиптическому. Результаты расчетов диаметра свободных нанотрубок двумя способами приведены в таблице. Можно видеть, что отношение экспериментальных величин ширины трубки к ее высоте меняется от 8.2 для самой узкой трубки до 5.4 для самой широкой. Отношение вычисленного диаметра свободной нанотрубки к ее экспериментальной высоте на подложке меняется от 3.2 до 2.3.

Таким образом, впервые продемонстрировано атомарное разрешение на воздухе поверхности нанотрубок, полученных методом холодной деструкции природного графита. Показано заметное изменение формы нанотрубок на подложках из пиролитического графита, проанализированы причины, вызывающие искажения изображений трубок. На основе полученных экспериментальных результатов вычислены угол хиральности и диаметр свободных нанотрубок.

Список литературы

- [1] *Venema L.C., Meunier V., Lambin Ph., Dekker C.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. N 4. P. 2991–2996.
- [2] *Петрик В.И.* Патент РФ № 2128624 с приоритетом от 17.10.97.
- [3] *Guo T., Nikolaev P., Thess A.* et al. // Chem. Phys. Lett. 1995. N 243. P. 49–54.
- [4] *Kind H., Bonard J.M., Hernadi K.* et al. // Langmuir. 2000. V. 16. P. 6877–6881.
- [5] *Минаев В.В., Неволин В.К., Петрик В.И.* // Микросистемная техника. 2002. № 1. С. 41–42.

- [6] Бобринецкий И.И., Неволин В.К., Петрик В.И. // Изв. вузов. Электроника. 2002. № 2. С. 105–106.
- [7] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. // Science of fullerene and carbon nanotubes. San Diego: Academic Press, 1996. P. 180.
- [8] Эдельман В.С. // ПТЭ. 1989. № 5. С. 25–49.
- [9] Hertel Tobias, Walkup Robert E., Avouris Phaedon. // Phys. Rev. B. 1998-II. V. 58. N 20. P. 870–873.
- [10] Ajayan P.M., Ebbesen T.M. // Rep. Prog. Phys. 1997. N 60. P. 1025–1062.