

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

**Механические свойства углеродных наноструктур
и материалов на их основе**

А.В. Елецкий

Представлен обзор современного состояния исследований и разработок, направленных на изучение механических свойств углеродных нанотрубок (УНТ) и материалов на их основе. Рассмотрены структурные особенности УНТ, определяющие их механические характеристики. Анализируется применимость представлений классической механики для описания поведения нанометровых объектов. Представлены результаты экспериментального исследования механических характеристик УНТ и макроскопических объектов, содержащих нанотрубки. Обсуждается проблема повышения механических параметров полимерных материалов в результате добавления углеродных наноструктур. Анализируются примеры эффективного действия наноэлектромеханических систем на основе УНТ.

PACS numbers: 61.46.+w, 62.25.+g, 81.07.-b, 85.85.+j

Содержание

1. Введение (233).
2. Упругие свойства углеродных нанотрубок (234).
 - 2.1. Модули упругости.
 - 2.2. Изгибная жесткость и прочность нанотрубок.
 - 2.3. Поперечная упругость.
 - 2.4. Торсионный модуль упругости.
 - 2.5. Осевое сжатие и эйлеровская неустойчивость.
 - 2.6. Электромеханические свойства углеродных нанотрубок.
3. Материалы и композиты на основе углеродных нанотрубок (250).
 - 3.1. Материалы из нанотрубок.
 - 3.2. Полимеры и композиционные материалы на основе углеродных наноструктур.
4. Применения углеродных нанотрубок, основанные на их механических свойствах (261).
 - 4.1. Зонды на основе углеродных нанотрубок.
 - 4.2. Наноэлектромеханические системы.
 - 4.3. Нанотрубка как транспортная система.
 - 4.4. Другие механические применения углеродных нанотрубок.
5. Заключение (271).

Список литературы (272).

1. Введение

Открытие в конце XX века нового класса замкнутых поверхностных структур углерода, сфероидальная либо цилиндрическая поверхность которых выполнена шестиугольниками и пятиугольниками с атомами угле-

А.В. Елецкий. Российский научный центр "Курчатовский институт", 123182 Москва, пл. Курчатова 1, Российской Федерации
Тел./Факс (495) 196-72-80
E-mail: eletskii@imp.kiae.ru

*Статья поступила 2 августа 2006 г.,
после доработки 4 сентября 2006 г.*

рода в вершинах, положило начало одному из направлений нанотехнологии, связанному с исследованиями и разработками наноматериалов на основе таких структур. Интерес к исследованиям подобных структур обусловлен, с одной стороны, их уникальными физико-химическими характеристиками, а с другой стороны, значительным потенциалом прикладного использования. Наиболее интересными разновидностями этих новых углеродных структур являются фуллерены и нанотрубки. Так, поверхность фуллеренов, имеющая замкнутую сферическую или сфероидальную форму [1 – 3], содержит не только правильные шестиугольники, число которых зависит от размера молекулы фуллера, но также двенадцать регулярным образом расположенных правильных пятиугольников. Открытие фуллеренов отмечено Нобелевской премией по химии за 1996 г. [4 – 6].

Еще один класс поверхностных углеродных наноструктур включает в себя углеродные нанотрубки (УНТ) [7], представляющие собой протяженные объекты в виде полого цилиндра диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких микрон. Такие трубы составлены из одного или нескольких свернутых в цилиндр гексагональных графитовых слоев и заканчиваются обычно полусферической головкой, которая может рассматриваться как половина молекулы фуллера.

Наиболее общий способ получения как фуллеренов, так и УНТ основан на применении дугового разряда с графитовыми электродами, где в качестве буферного газа используется гелий либо аргон. Атомы углерода, образующиеся в результате термического испарения графита, который составляет материал анода, при определенных условиях конденсируются, образуя сажу. Эта сажа в зависимости от давления буферного газа содержит либо фуллерены [2] (при давлениях 100 – 200 торр),

либо многослойные нанотрубки (при давлении порядка атмосферного). Другие методы получения УНТ основаны на испарении поверхности графита под действием интенсивного лазерного облучения (метод лазерной абляции), а также на процессе термокатализитического разложения углеродсодержащего газа на поверхности металлических частиц, играющих роль катализатора (метод химического осаждения паров).

Область исследований, связанная с синтезом, изучением и использованием УНТ, является одним из направлений нанотехнологии. Можно указать на два основных стимула, мотивирующих развитие таких исследований. С одной стороны, это фундаментальный аспект, обусловленный миниатюрными размерами и уникальными физико-химическими характеристиками нанотрубок. С другой стороны, благодаря таким свойствам нанотрубки обладают значительным прикладным потенциалом, что привлекает к ним интерес со стороны инженеров и исследователей, развивающих новые технологии, а также разрабатывающих новые типы устройств и материалов. Электронные свойства нанотрубки, такие, как концентрация и подвижность носителей, ширина запрещенной зоны, проводимость и др. определяются ее геометрией, основными параметрами которой служат диаметр и хиральность, т.е. угол ориентации графитовой поверхности относительно оси трубы [8–10]. Тем самым нанотрубки представляют класс миниатюрных объектов с варьируемыми электронными характеристиками. Подобные объекты рассматриваются в качестве возможных элементов будущей наноэлектроники.

Нанотрубки обладают уникальными эмиссионными характеристиками, что обусловлено их высоким аспектным отношением и хорошими проводящими свойствами. Такие свойства УНТ создают перспективы их эффективного использования в качестве основы холодных полевых эмиттеров [11–13]. Мониторы, рентгеновские источники, осветительные устройства, оснащенные такими эмиттерами, отличаются миниатюрными размерами, они работают при существенно меньших значениях напряжения питания, чем традиционные источники полевой электронной эмиссии.

Уникальные сорбционные свойства УНТ обусловлены рекордным значением удельной поверхности, которое достигает величины $2600 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. Благодаря этому, а также в силу наличия внутри УНТ естественной полости нанотрубка способна поглощать газообразные и конденсированные вещества. Поскольку диаметр внутреннего канала УНТ лишь в 2–3 раза превышает характерный размер молекулы, капиллярные свойства нанотрубки, позволяющие ей подобно пипетке впитывать в себя жидкое вещество [14], проявляются на нанометровом масштабе.

Эксперименты показывают, что УНТ представляют собой материал с рекордно высоким значением модуля Юнга (порядка терапаскаля) [15–18]. Это обусловлено совершенством их структуры и силой химической связи между атомами углерода, составляющими нанотрубку. Высокие прочностные характеристики УНТ представляют значительный интерес с точки зрения создания новых материалов и объектов, обладающих повышенными механическими свойствами. Так, развита технология получения сверхпрочных волокон [19], пряжи [20] и тканей [21] из нанотрубок. Эти изделия по своим механическим характеристикам стоят вне конкуренции

среди любых других подобных материалов. В настоящее время усилия многих исследователей направлены на получение композитных материалов, представляющих собой полимеры с добавлением УНТ [22–24]. Если проблема сопряжения поверхностей полимера и нанотрубки, обеспечивающего эффективную передачу нагрузки от полимерной матрицы к нанотрубке, будет решена, то такие материалы, сочетающие пластичность и низкую стоимость полимеров с хорошей электропроводностью и высокой прочностью УНТ, окажутся уникальным средством решения многих задач материаловедения. Хорошо себя зарекомендовали атомные силовые микроскопы, в которых в качестве чувствительного элемента (щупа) используется УНТ [25–27]. Высокая прочность, малый диаметр и высокое аспектное отношение позволяют существенно повысить разрешающую способность подобных устройств по сравнению с традиционными приборами, где в качестве щупа используется кремниевый наконечник.

Важной особенностью нанотрубки является связь между ее электронными характеристиками и механической деформацией [28–30]. В результате деформации изменяются такие важные характеристики электронной структуры УНТ, как ширина запрещенной зоны, концентрация носителей, фононный спектр и т.д. Это, в свою очередь, отражается на проводимости нанотрубки. Тем самым нанотрубка является весьма эффективным преобразователем механического движения в электрический сигнал, что делает ее уникальным элементом наноэлектромеханических систем.

В силу указанных выше уникальных физико-химических свойств и благодаря значительному потенциалу прикладного использования углеродные нанотрубки являются объектом исследования многих лабораторий мира. По результатам таких исследований ежегодно публикуются сотни статей, общее число которых достигает десяти тысяч. Детальный обзор этих публикаций содержится, в частности, в статьях [13, 14, 31–33], а также в монографиях [8–10, 34–36]. В данной статье представлен обзор современного состояния исследований механических характеристик УНТ и связанных с этим прикладных направлений. Хотя указанная тематика менее всего отражена в цитированной выше обзорной литературе, фундаментальный и прикладной интерес к данной проблеме составляет один из основных приоритетов современного научного развития. В статье изложены основы современного подхода к описанию механических свойств протяженных цилиндрических объектов. Анализируются методы и результаты измерения механических характеристик индивидуальных нанотрубок, а также жгутов, нитей и материалов на их основе. Описаны эксперименты с приборами, действие которых основано на уникальных механических характеристиках УНТ. Обсуждаются возможные пути применения подобных приборов в технологии новых материалов и устройств.

2. Упругие свойства углеродных нанотрубок

2.1. Модули упругости

Углеродная нанотрубка по своей структуре представляет собой однослойную либо многослойную цилиндрическую оболочку диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной от одной десятой до

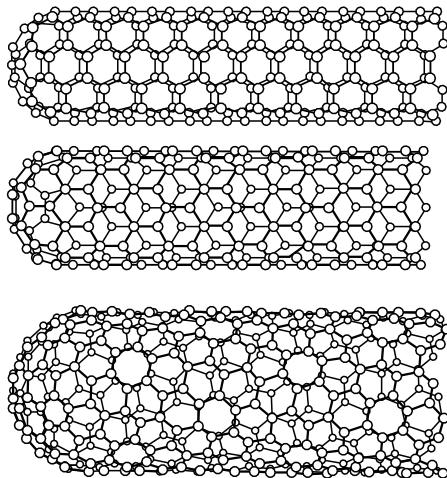


Рис. 1. Структура однослойных УНТ различной хиральности: (а) конфигурация *armchair*, в которой графитовая поверхность ориентирована под углом 30° к оси нанотрубки; (б) конфигурация *zigzag*, угол ориентации равен нулю; (в) структура с индексами хиральности $(10, 5)$, угол ориентации составляет около 41° .

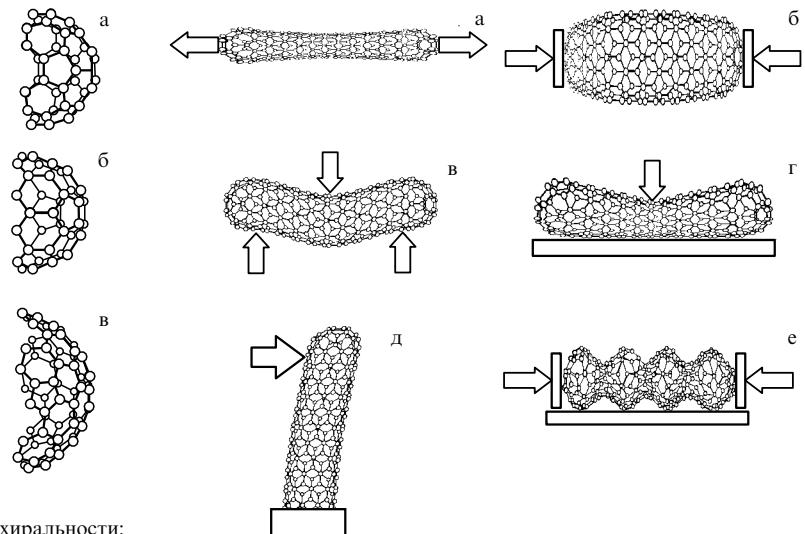


Рис. 2. Основные типы деформации нанотрубки: (а) осевое растяжение; (б) осевое сжатие; (в) симметричный изгиб; (г) радиальное сжатие; (д) упругое отклонение; (е) эйлеровская деформация.

нескольких десятков микрон. Наиболее простым объектом с точки зрения анализа упругих свойств является однослойная нанотрубка. На рисунке 1 показаны различные структуры однослойной УНТ, отличающиеся углом хиральности, который представляет собой угол ориентации графитовой плоскости относительно оси нанотрубки. Параметры хиральности УНТ оказывают определяющее влияние на ее электронные характеристики, такие, как ширина запрещенной зоны, концентрация носителей и др. Однако нет никаких указаний на наличие сколько-нибудь ощутимой зависимости механических характеристик нанотрубки от ее хиральности. Отсутствие таких зависимостей подтверждается результатами модельных численных расчетов, которые будут приведены ниже. Тем самым можно считать, что механическое поведение УНТ не зависит от их хиральности, и в дальнейшем изложении такая зависимость учитываться не будет.

Как объект теории упругости однослойная нанотрубка может быть представлена в качестве тонкой цилиндрической оболочки [37, 38]. При этом трудно ожидать полного подобия в поведении макроскопических оболочек аналогичной геометрии и углеродной нанотрубки, которая, в отличие от макроскопической системы, во-первых, не имеет сплошной стенки, а во-вторых, характеризуется толщиной порядка размера атома. Таким образом, представляет значительный фундаментальный интерес выяснить, в какой мере классические представления о механике и упругих свойствах цилиндрических оболочек применимы к такому экзотическому объекту, как УНТ. Ответы на этот и другие подобные вопросы могут быть получены на основании сравнительного анализа экспериментальных данных, полученных в последние годы, с учетом результатов модельных расчетов, выполненных на атомно-молекулярном уровне, а также с использованием классических представлений теории упругости. Ниже приведены результаты подобного анализа.

Упругие механические свойства протяженной цилиндрической оболочки характеризуются набором парамет-

ров (модулей упругости), представляющих собой коэффициенты пропорциональности между напряжением и деформацией такой оболочки в определенном направлении. Модули упругости определяются при условиях малой нагрузки, когда деформация имеет упругий обратимый характер. Наиболее важные типы деформации однослойной нанотрубки показаны на рис. 2. Наряду с перечисленными типами деформации следует упомянуть также кручение оболочки относительно своей оси.

Основным параметром нанотрубки, характеризующим ее прочность на растяжение (рис. 2а), является продольный модуль Юнга E , который определяется выражением

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{N}{2\pi Rh\varepsilon}, \quad (1)$$

где σ — продольное напряжение, представляющее собой отношение продольного растягивающего усилия N , приложенного к нанотрубке, к площади ее поперечного сечения, ε — относительное растяжение (изменение длины) нанотрубки при таком напряжении, R — радиус нанотрубки, h — толщина ее стенок. Выражение (1) является одной из частных формулировок закона Гука. Растяжение цилиндрической оболочки обычно сопровождается сокращением ее поперечного размера. Это свойство характеризуется коэффициентом Пуассона v , величина которого определяется как отношение относительного поперечного сжатия ε' к относительному продольному растяжению ε :

$$v = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon}. \quad (2)$$

Анализ показывает, что величина параметра v не может превышать 0,5.

Аналогичным образом определяется модуль упругости, соответствующий осевому сжатию нанотрубки (рис. 2б). Атомная природа упругого растяжения и сжатия УНТ едина 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. Однако растяжение и сжатие УНТ являются симметричными процессами только при бесконечно малых нагрузках, которые не нарушают ее структуру. При достаточно большом сжимающем усилии происходит резкое изменение структуры оболочки, которая сжимается в "гармошку" (рис. 2e). 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 протяженной цилиндрической оболочки (рис. 2г–е), выражаются через определенные выше модуль Юнга E и коэффициент Пуассона ν . Это объясняется тем обстоятельством, что изгибная деформация оболочки сопровождается растяжением ее внешней поверхности и сжатием внутренней поверхности, что вызывает соответствующие локальные напряжения, пропорциональные величине локального растяжения (сжатия). Так, в соответствии с классической теорией [37, 38] жесткость полого цилиндра по отношению к изгибу, определяемая как энергия, расходуемая для изгиба цилиндрической трубы на единичный угол (рис. 2д), дается следующей формулой:

$$D = \frac{Eh^3}{12(1 - \nu^2)}, \quad (3)$$

где h — толщина стенок цилиндра. Способность такого цилиндра противостоять боковому усилию выражается параметром

$$C = Eh. \quad (4)$$

Иногда для характеристики механических свойств материалов используют объемный модуль упругости B , определяемый соотношением

$$p = -B \frac{\Delta V}{V}. \quad (5)$$

Здесь p — однородное давление, которому подвергается объект, а $\Delta V/V$ — вызванное этим воздействием относительное изменение объема. Для изотропных материалов связь между объемным модулем упругости и модулем Юнга имеет следующий вид:

$$B = \frac{E}{3(1 - 2\nu)}. \quad (6)$$

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 учетом упругих сил, действующих между атомами углерода, составляющими гексагональную поверхность. Будем полагать, что атомы, составляющие нанотрубку, расположены вдоль нитей, параллельных ее оси, и взаимодействуют друг с другом в соответствии с модельным потенциалом Морзе

$$U(R) = U_0 [1 - \exp(-2\beta\xi)]^2, \quad (7)$$

где 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, $\beta \sim 1$ — безразмерный параметр, характеризующий степень резкости потенциала взаимодействия. В этом случае, полагая растяжение нанотрубки малым ($\xi \ll 1$), получаем следующую оценку модуля Юнга для рассматриваемой системы:

$$E = \frac{\partial^2 U}{\partial R^2}(R_0) \frac{nR_0}{n\pi r_0^2} = \frac{8U_0\beta^2}{\pi r_0^2 R_0}. \quad (8)$$

Здесь n — эффективное число нитей, пропорциональное диаметру нанотрубки, r_0 — величина порядка радиуса единичного атома углерода. Подставляя в выражение (8) характерные значения $r_0 \sim 0,5 \times 10^{-8}$ см, $R_0 \sim 1,5 \times 10^{-8}$ см, $U_0 \sim 6$ эВ, $\beta = 1$, получаем оценку $E \sim 6 \times 10^{12}$ Па.

Результат выполненной качественной оценки показывает, что величина модуля Юнга длинной цилиндрической оболочки не зависит от ее диаметра, однако критическим образом зависит от толщины стенки цилиндра $2r_0$. Неопределенность в значении этого параметра, по порядку величины равного радиусу атома, является основным источником погрешности в оценках подобного рода. Как будет видно из дальнейшего изложения, оценка (8) модуля упругости УНТ находится в качественном соответствии с результатами прямых измерений. Для сравнения укажем, что характерная величина модуля Юнга большинства прочных на растяжение металлов (сталь, молибден, медь и т.п.) находится в диапазоне 10–30 ГПа. Тем самым оказывается, что прочность на растяжение УНТ примерно на два порядка превышает соответствующий показатель 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 решетке по сравнению с характерным значением U_0 , использованным в оценке (8), определяют величину прочности на растяжение макроскопических образцов материалов. Структура УНТ зачастую свободна от дефектов, поэтому их прочность на растяжение приближается к предельно возможному значению (8).

В соответствии с результатом выполненной выше оценки величины модуля Юнга для однослойной и многослойной нанотрубки должны быть одного порядка, если полагать, что структура обеих бездефектна, а растягивающее усилие распределено равномерно по всем оболочкам многослойной нанотрубки. Действительно, в этом случае оценка (8) содержит как в числителе, так и в знаменателе не только эффективное число нитей n , но и число слоев нанотрубки m , которое сокращается так же, как n .

Упругие механические свойства УНТ являются объектом многочисленных детальных расчетов. Можно выделить два общих подхода к расчету механических характеристик УНТ. Первый подход основан на современных методах квантовой химии и молекулярной динамики, учитывающих реальное расположение атомов углерода на цилиндрической поверхности нанотрубки и потенциал взаимодействия этих атомов. В

Таблица 1. Параметры однослойных УНТ различной структуры, рассчитанные на основе эмпирической модели силовых постоянных [39]

(n_1, n_2)	R , нм	C_{11}	C_{33}	B , ТПа	E , ТПа	M , ТПа	ν
(5, 5)	0,34	0,397	1,054	0,191	0,971	0,436	0,280
(6, 4)	0,34	0,397	1,054	0,191	0,972	0,437	0,280
(7, 3)	0,35	0,397	1,055	0,190	0,973	0,454	0,280
(8, 2)	0,36	0,397	1,057	0,190	0,974	0,452	0,280
(9, 1)	0,37	0,396	1,058	0,191	0,974	0,465	0,280
(10, 0)	0,39	0,396	1,058	0,190	0,975	0,451	0,280
(10, 10)	0,68	0,398	1,054	0,191	0,972	0,457	0,278
(50, 50)	3,39	0,399	1,054	0,192	0,972	0,458	0,277
(100, 100)	6,78	0,399	1,054	0,192	0,972	0,462	0,277
(200, 200)	13,5	0,399	1,054	0,192	0,972	0,478	0,277
Графит, вдоль гексагональной плоскости	1,06			0,0083	1,02	0,44	0,16
Графит, перпендикулярно гексагональной плоскости		0,036		0,0083	0,0365	0,004	0,012
Алмаз, вдоль кубической оси	1,07	1,07		0,442	1,063	0,5758	0,10415

в этом случае из первых принципов вычисляется изменение потенциальной энергии системы атомов углерода, регулярным образом размещенных на поверхности цилиндра, при различных деформациях указанной поверхности (см. рис. 2). Указанная процедура представляется наиболее последовательной, однако в силу значительного числа атомов, включаемых в рассмотрение, а также в силу большой неопределенности формы потенциала взаимодействия между атомами в присутствии окружающих частиц получаемые результаты носят по необходимости качественный характер. При этом количественные результаты расчетов, выполненных разными авторами на основании различных модельных предположений, могут заметно отличаться друг от друга [39–50]. Однако в рамках данного подхода имеется возможность установления зависимости механических характеристик УНТ от их структурных особенностей, таких, как хиральность и наличие дефектов.

Другой подход к анализу механических свойств УНТ основан на современной механике сплошных сред и теории упругости. В этом случае поверхность нанотрубки, составленная из атомов углерода, заменяется сплошной оболочкой, механические характеристики которой определяются исходя из соответствия результатам измерений либо результатам последовательных расчетов. Такой подход, как всякий эмпирический метод, не является последовательным, однако в настоящее время он является единственным средством рассмотрения более сложных задач, относящихся, например, к установлению механических характеристик многослойных УНТ. Сравнение результатов, полученных при использовании двух указанных подходов, друг с другом, а также с экспериментальными данными позволяет получить представление о том, насколько учет точечной атомной структуры УНТ сказывается на механических свойствах этого объекта.

Одним из первых удачных примеров детального расчета упругих характеристик однослойных УНТ может служить работа [39], в основу которой положена эмпирическая модель силовых постоянных. Согласно этой модели, потенциал взаимодействия атомов аппроксимируется суммой парных потенциалов гармонического типа. Силовые постоянные определяются эмпирически из условия согласования расчетных и экспериментальных значений упругих констант и фононных частот.

Результаты расчета для однослойных УНТ приведены в табл. 1. Здесь (n_1, n_2) — индексы хиральности нанотрубки, R — ее радиус, B — объемный модуль упругости, E — модуль Юнга, M — модуль сдвиговой деформации (кручения относительно оси нанотрубки), ν — коэффициент Пуассона. Как видно, расчетные значения модулей упругости УНТ весьма слабо чувствительны к ее геометрическим параметрам (диаметр и хиральность). Погрешность расчетов связана с неопределенностью значения толщины стенки нанотрубки и оценивается величиной порядка нескольких процентов. Наличие трех-четырех значащих цифр в таблице, конечно, не соответствует этой погрешности, они приведены лишь для иллюстрации слабого характера качественной зависимости модулей упругости УНТ от их геометрии.

Результаты расчета, представленные в табл. 1, показывают, что значения модулей упругости нанотрубки практически не зависят от ее диаметра и индексов хиральности. Такой вывод является естественным для расчетов, выполненных на основании эмпирической модели силовых постоянных. В этом случае механические свойства непрерывной оболочки, моделирующей реальную УНТ, слабо зависят от угла между направлением внешнего воздействия и ориентацией графитовой плоскости. Абсолютное значение модуля Юнга составляет порядка терапаскаля, что соответствует результату выполненной выше оценки (8). Значения модуля Юнга и модуля сдвиговой деформации для нанотрубок сравнимы с соответствующими значениями для алмаза и графитового слоя. Однако указанные материалы не имеют протяженной структуры, поэтому не могут рассматриваться в качестве объектов, обладающих повышенной прочностью на растяжение. Расчеты показывают, что показатели жесткости нанотрубок в продольном и радиальном направлениях имеют близкие значения.

Согласно соотношению (3) результаты определения модулей упругости нанотрубок весьма чувствительны к значению толщины стенок цилиндрической оболочки, которой моделируется рассматриваемый объект. Такая чувствительность является причиной значительного расходжения данных разных авторов, полученных при использовании различных предположений о значении этого параметра. Так, подстановка в выражение (3), связывающее значения модуля Юнга и изгибной жестко-

сти цилиндрической оболочки, значения $h = t = 0,34$ нм, соответствующего эффективной толщине графитового слоя, приводят к неоправданно завышенным значениям изгибной жесткости УНТ [40, 42]. Согласно расчетам [40], выполненным методом молекулярной динамики в предположении, что толщина стенок нанотрубки равна $t = 0,066$ нм, а коэффициент Пуассона равен 0,19, модуль Юнга однослойной УНТ составляет 5,5 ТПа, эффективная изгибная жесткость достигает значения 0,85 эВ, а ее способность противостоять боковому усилию составляет величину $C = Et = 360$ Дж м⁻². Пятикратное отличие результатов цитированной работы от значения модуля Юнга, вычисленного в работе [39] (см. табл. 1) и подтвержденного последующими измерениями, обусловлено нарушением при переходе к атомным масштабам одного из постулатов механики сплошных сред, согласно которому упругое вещество является непрерывным.

Указанных выше трудностей, которые возникают при расчете модуля Юнга однослойных УНТ на основании модели непрерывных оболочек в связи с неопределенностью значения толщины стенок нанотрубки h , удается избежать, используя альтернативное (1) определение модуля Юнга [46]

$$E = -\frac{1}{V_0} \left. \frac{\partial^2 W}{\partial \varepsilon^2} \right|_{\varepsilon=0}, \quad (9)$$

где V_0 — равновесный объем, а W — энергия растяжения. При таком определении модуля Юнга удается избежать проблемы, связанной с неопределенностью значения толщины стенок нанотрубки. Результаты соответствующего расчета, выполненного методом молекулярных орбиталей в приближении сильной связи, приведены в табл. 2. Отличие этих данных от значений, полученных на основании модели упругих оболочек и приведенных в табл. 1, составляет около 30 %, что характеризует возможности современных подходов к моделированию механических свойств УНТ. Несмотря на значительную погрешность определения абсолютных значений модуля Юнга, качественный вывод авторов обоих расчетов о слабой чувствительности этого параметра к величине диаметра нанотрубки и ее индексам хиральности сохраняет свою силу.

Таблица 2. Результаты расчета параметров однослойной УНТ различной хиральности и диаметра [46]

Индексы хиральности (n, m)	(10, 0)	(6, 6)	(10, 5)	(10, 10)	(20, 0)	(15, 15)
Диаметр, нм	0,791	0,820	1,034	1,360	1,571	2,034
ν	0,275	0,247	0,265	0,256	0,270	0,256
E , ТПа	1,22	1,22	1,25	1,24	1,26	1,25

Свертывание графитовой плоскости в цилиндрическую поверхность нанотрубки требует затраты энергии, величина которой зависит от радиуса нанотрубки, а также, вообще говоря, от ее индексов хиральности. Указанные зависимости, вычисленные с использованием метода псевдопотенциала и DFT (теории функционала плотности), приведены на рис. 3 [41]. Как видно, энергия напряжения слабо зависит от хиральности УНТ, но довольно резко возрастает с уменьшением радиуса

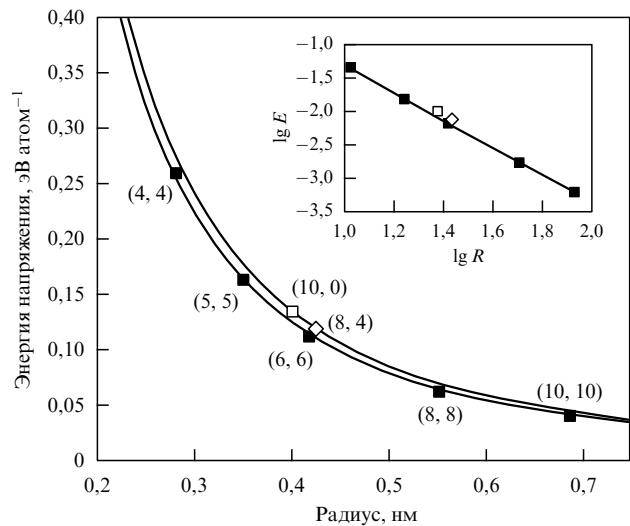


Рис. 3. Зависимости энергии напряжения от радиуса однослойной УНТ, вычисленные для нанотрубок различной хиральности на основании теории функционала плотности [41]. На вставке показана зависимость энергии напряжения от радиуса. Линейный характер этой функции указывает на степенной вид соответствующей зависимости с показателем $-2,05 \pm 0,02$.

нанотрубки. Отметим также, что типичное значение радиуса однослойных УНТ, синтезируемых стандартными методами, находится в диапазоне 0,6–0,8 нм. Для таких нанотрубок энергия напряжения относительно невелика и имеет величину порядка 0,05 эВ. В связи с этим механические свойства однослойных нанотрубок довольно близки к соответствующим характеристикам графитовой плоскости (см. табл. 1).

Несмотря на значительное количество экспериментальных работ, направленных на установление механических характеристик УНТ и материалов на их основе [15–18, 51–80], объем надежных количественных данных на эту тему весьма ограничен, что связано с понятными техническими трудностями при манипуляциях с нанометровыми объектами. Поскольку, как показано выше, в отсутствие структурных дефектов значения модуля Юнга однослойной и многослойной УНТ должны совпадать, а проведение манипуляций с многослойными нанотрубками технически проще, в большинстве подобных экспериментов в качестве объекта исследования использовались либо многослойные нанотрубки, либо жгуты, содержащие некоторое, достаточно большое количество однослойных УНТ. Обзор ранних работ на эту тему представлен в [51].

Одна из первых экспериментальных оценок модуля Юнга однослойных УНТ была проведена в работе [52] на основании результатов измерения частоты колебаний нанотрубки определенной геометрии с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Нанотрубки были получены методом лазерной абляции. Для измерений было отобрано 27 индивидуальных трубок короче 100 нм различной длины и диаметра без следов видимых загрязнений. В результате статистической обработки результатов измерений было получено значение модуля Юнга при комнатной температуре $E = 1,3 \pm 0,45$ ТПа, которое находится в соответствии с результатами цитированных выше расчетов [46], а также измерений других авторов. В силу значительной неопределенности измере-

ний, связанных с технической трудностью точного определения длины нанотрубок, на их основании невозможно сделать вывод, в каком отношении модуль Юнга однослоевой УНТ находится к соответствующему значению для графита (1,06 ТПа) [53].

Другой подход к измерению модуля упругости УНТ развит в работах [15, 16, 51]. Нанотрубки наносятся на хорошо полированную мембрану из оксида алюминия, используемую обычно для ультрафильтрации. На такой пористой поверхности некоторые нанотрубки оказываются лежащими в виде мостика на порах. Наконечник атомного силового микроскопа, выполненный из Si_3N_4 , используется для подачи усилия на нанотрубку, подвешенную над порой. Обработка серии микроизображений, полученных при различных нагрузках, дает возможность определить диаметр УНТ, ее длину L между точками закрепления и отклонение d , обусловленное нагрузкой F . Связь между отклонением подвешенного полого цилиндра и нагрузкой дается соотношением [54]

$$d = \frac{FL^3}{aEI}, \quad (10)$$

где E — модуль Юнга, $I = \pi(R_0^4 - R_1^4)/4$ — момент инерции цилиндра, R_0, R_1 — его внешний и внутренний радиус соответственно, численный коэффициент $a = 192$. При этом предполагается, что трубка достаточно прочна закреплена своими концами на поверхности мембранны, так что ее прогиб не вызывает движения концов трубы по поверхности. Зависимость отклонения нанотрубки от величины прикладываемого усилия показана на рис. 4. Линейный и обратимый вид этой зависимости служит подтверждением упругого характера деформации. Наклон указанной зависимости позволяет определить значение модуля Юнга, если известны значения L и R_0 . Среднее значение модуля Юнга, определенное таким образом на основании обработки данных для одиннадцати нанотрубок, оказалось равным $0,81 \pm 0,41$ ТПа. Эта величина сопоставима с соответствующим расчетным значением модуля Юнга для графита (1,06 ТПа) в направлении, параллельном гексагональной плоскости [53], а также с величиной $1,28 \pm 0,59$ ТПа, полученной в результате обработки экспериментальных данных [55] для шести закрепленных с одного конца многослойных УНТ диаметром от 26 до 76 нм. Выполненная на основании экспериментов [15, 16, 51] оценка значения

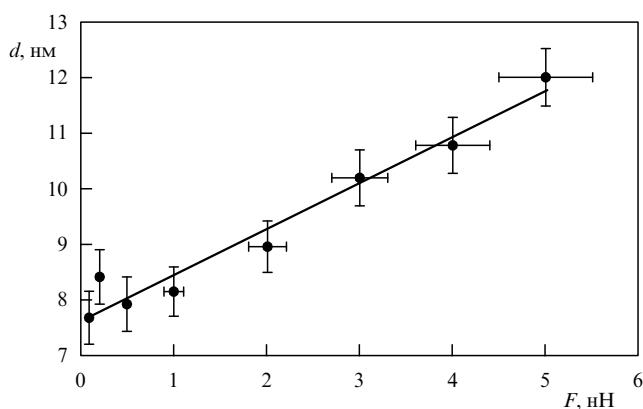


Рис. 4. Характерная зависимость деформации УНТ от нагрузки, измеренная в работах [15, 16, 51].

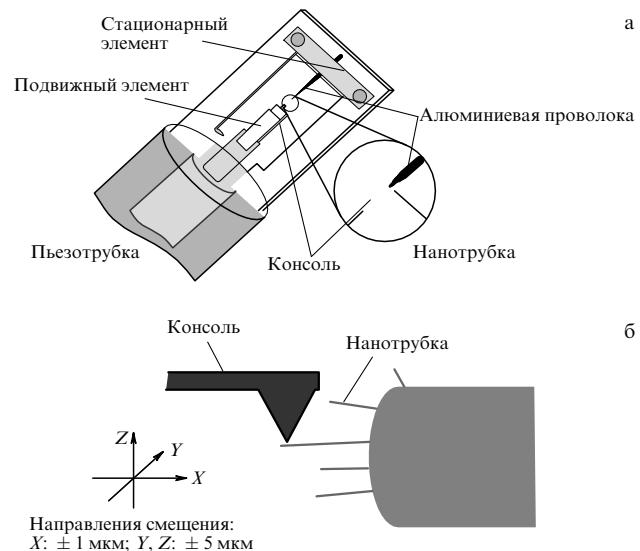


Рис. 5. Схематическая иллюстрация работы наноманипулятора для измерения механических характеристик УНТ [68]: (а) нанозонд, оснащенный консолью; (б) увеличенное изображение консоли и нанотрубок, подлежащих измерениям.

модуля Юнга для жгута однослойных УНТ привела к аналогичному результату (~ 1 ТПа).

Еще один метод измерения модуля Юнга был развит авторами работы [68], которые использовали наноманипулятор, сконструированный специально для этой цели. Схема наноманипулятора представлена на рис. 5. Он содержит стационарный элемент и подвижный элемент, управляемый пьезодатчиком. Устройство позволяет прикладывать сжимающее или изгибное усилие к индивидуальной нанотрубке, а также напряжение между двумя элементами. Каждый жгут УНТ фиксировался на наконечнике алюминиевой проволоки, прикрепленной с помощью серебряной пасты к стационарному элементу.

Консоль, характеризуемая коэффициентом пропорциональности между усилием и смещением $0,03 \text{ Н м}^{-1}$, соединена с пьезодатчиком. Для измерения модуля Юнга постепенно возрастающая изгибная нагрузка подавалась на нанотрубку через консоль; при этом смещение наконечника определялось с помощью просвечивающего электронного микроскопа с энергией пучка электронов 200 кэВ. Полученная связь между смещением и нагрузкой использовалась для определения модуля Юнга в предположении, что УНТ представляет собой круглую балку постоянного сечения, механические параметры которой не зависят от нагрузки. В измерениях использовалось пять типов многослойных нанотрубок, параметры которых приведены в табл. 3.

Таблица 3. Параметры УНТ, используемых в эксперименте [68]

№ образца	Диаметр УНТ, нм	Метод получения УНТ
1	10–20	Электродуговой
2	10	Химическое осаждение паров (CVD) в присутствии катализатора
3	50	CVD с последующей термообработкой при 3000 К
4	80	CVD с последующей термообработкой при 3000 К
5	100	CVD в присутствии катализатора

Таблица 4. Экспериментальные значения модуля упругости УНТ, полученные различными авторами

№	E , ТПа	Литература	Объект	Метод измерения	Примечания
1	$1,3 \pm 0,45$	[52]	Однослойные УНТ	Частота колебаний	
2	$0,81 \pm 0,41$	[15, 16, 51]	Многослойные УНТ, синтезированные электродуговым методом	Упругая деформация	
3	0,027	[15, 16, 51]	Многослойные УНТ, синтезированные методом CVD	Упругая деформация	Сильно разупорядоченная структура
4	$1,8 \pm 0,9$	[53]	Многослойные УНТ	Тепловые колебания	$300 \leq T \leq 1100$ К; отмечена тенденция роста E с уменьшением диаметра УНТ
5	$1,28 \pm 0,59$	[55]	Многослойные УНТ диаметром 26–76 нм	Частота колебаний	
6	1–1,2	[56]	Многослойные УНТ		
7	$0,45 \pm 0,23$	[57]	Жгуты длиной 2 мм и диаметром 10 мкм, содержащие многослойные УНТ с внутренним диаметром 12 нм и внешним диаметром 30 нм	Прямое измерение	
8	3,5	[68]	Многослойные УНТ диаметром 10–100 нм	Обработка результатов измерений изгибной деформации	Отмечена тенденция роста E с увеличением степени кристалличности УНТ
9	0,01	[72]	Однослойные УНТ, выращенные методом CVD		
10	$1,23 \pm 0,09$	[73]	Многослойные УНТ с внутренним диаметром 3,2 нм и внешним диаметром 14,3 нм, выращенные методом CVD		

Модуль Юнга E_a (МПа) вычислялся по формуле $E_a = Pl^3/3yI$, где P — изгибная нагрузка, приложенная к наконечнику нанотрубки (Н), l — длина нанотрубки, отсчитанная от точки фиксации (мм), y — смещение наконечника нанотрубки (мм), I — поперечный момент инерции нанотрубки (мм⁴). Найденный таким образом параметр E_a называется "кажущимся модулем Юнга", поскольку при его определении не учитывается искажение структуры нанотрубки при изгибе. При нагрузке 6,6 нН на наконечник нанотрубки диаметром 20 нм, полученной электродуговым методом, смещение оказалось равным 88 нм, что соответствует величине кажущегося модуля Юнга 3,3 ТПа. Измерения, выполненные для других типов УНТ, указывают на эффект снижения модуля Юнга по мере снижения степени кристалличности их структуры, которая характеризуется отношением интенсивности пика комбинационного рассеяния (КР) на частоте 1350 см⁻¹ к интенсивности пика на частоте 1580 см⁻¹. Значения модуля Юнга УНТ, измеренные различными авторами, приведены в табл. 4.

Как видно, результаты измерений в основном находятся в соответствии с представленными в табл. 1, 2 расчетными данными и результатом качественной оценки модуля Юнга $E \sim 1$ ТПа. Таким образом, нанотрубка представляет собой материал с рекордным значением модуля Юнга. Заметно выпадают из общего ряда результаты измерений модуля Юнга [15, 16, 51, 72] для УНТ, синтезированных методом химического осаждения паров (CVD). Это объясняется в первую очередь значительной концентрацией структурных дефектов в таких нанотрубках, наличие которых определяет не только упругие, но и прочностные характеристики материала.

Результаты многочисленных экспериментов (см., например, [15, 68]) указывают на критическую зависимость модуля Юнга многослойных УНТ от степени упорядоченности слоев. При этом аномально высокие значения модуля Юнга, $E \sim 1$ ТПа, присущи только УНТ с относительно небольшим количеством дефектов, синте-

зированным либо электродуговым методом, либо методом лазерной абляции. Однако эти методы характеризуются весьма невысокой производительностью (на уровне ~ 1 г ч⁻¹), так что трудно рассчитывать на практическую реализацию исключительно высоких прочностных качеств УНТ. Метод химического осаждения паров, характеризуемый существенно более высокой производительностью и технологической простотой, приводит обычно к получению многослойных УНТ большого диаметра с высокой плотностью дефектов, поэтому такие нанотрубки обладают существенно более низким значением модуля Юнга: $E \sim 30–100$ ГПа [15]. Эффект снижения плотности дефектов по мере уменьшения диаметра многослойной УНТ наводит на мысль о селективном синтезе многослойных нанотрубок относительно малого диаметра как о возможности целенаправленного высокопроизводительного синтеза нанотрубок высокой прочности методом CVD.

Указанная возможность была продемонстрирована авторами работы [70], которые с этой целью модифицировали стандартный метод химического осаждения паров для получения многослойных УНТ с малым внешним диаметром и малым числом слоев. Было получено два типа образцов, содержащих такие нанотрубки. Образец первого типа (1) был получен, как описано в работе [81], в результате пропускания смеси $H_2 + CH_4$ в отношении 82:18 над наночастицами кобальта при температуре 1000 °С. Частицы катализатора были синтезированы методом селективного восстановления твердой суспензии $Mg_{1-x}Co_xO$ (x меняется между 0,01 и 0,1). Полученные УНТ отжигались при 600 °С в потоке аргона 3 л мин⁻¹. Образец второго типа (2) был синтезирован в результате термокаталитического разложения ацетилена при 700 °С на катализаторе, в качестве которого использовался цеолит Fe–Mo/NaY, как описано в работе [82]. Как показывают наблюдения, выполненные с помощью просвечивающего электронного микроскопа, образец 1 содержал

нанотрубки с внешним диаметром 1,1–3,5 нм и внутренним диаметром 0,65–2 нм. При этом более 70 % нанотрубок были двухслойными, а остальные состояли из одного или трех слоев. Образец 2 содержал нанотрубки с внешним диаметром 2–16 нм, 50 % которых были двухслойными УНТ с внешним диаметром 1,6–4,0 нм, 25 % — трехслойными с внешним диаметром 3–12 нм и 25 % — четырехслойными с внешним диаметром 4–16 нм. Все нанотрубки объединены в жгуты. Прямые измерения механических свойств синтезированных УНТ производились разработанным ранее методом [15], основанным на использовании атомного силового микроскопа. В соответствии с этим методом, жгут из УНТ располагается поперек поры, образованной на мемbrane из пористого оксида алюминия. Значение модуля Юнга определяется на основании известного соотношения, связывающего прогиб жгута с величиной приложенного усилия. Полученный на основании измерений кажущийся модуль Юнга для жгута E_b связан с истинным модулем Юнга E соотношением

$$\frac{1}{E_b} = \frac{1}{E} + \frac{10}{3G} \frac{D^2}{L^2},$$

где D — диаметр жгута, L — его длина, G — модуль сдвига. Второе слагаемое в правой части учитывает сдвиг нанотрубок, входящих в состав жгута, друг относительно друга. Поскольку характерное значение G составляет порядка гигапаскаля, а $E \sim 1$ ТПа, вклад второго слагаемого существен для коротких УНТ ($D/L > 0,01$). Результаты выполненных измерений указывают на сильную зависимость кажущегося модуля Юнга E_b от диаметра нанотрубки. Для жгутов нанотрубок диаметром меньше или порядка 5 нм, принадлежащих к любому из перечисленных типов, величина этого параметра находится в диапазоне 0,8–1,2 ГПа. Для жгутов диаметром 7 нм и более величина кажущегося модуля Юнга не превышает 100 ГПа, а в некоторых случаях опускается до уровня 10 ГПа. Высокое значение модуля Юнга, характеризующее жгуты малого диаметра, свидетельствует о малой концентрации структурных дефектов в нанотрубках, составляющих такие жгуты.

Наряду с модулем Юнга на растяжение, важной характеристикой нанотрубок является предельная прочность на разрыв, определяемая как растягивающее усилие (в расчете на единицу площади), при превышении которого происходят необратимые изменения в структуре УНТ. Величина этого параметра определяет предельное относительное растяжение образца в условиях упругой деформации. Как следует из определения предельной прочности на разрыв, величина этого параметра не зависит от числа нанотрубок, используемых при измерении. Тем самым, благодаря использованию жгутов, состоящих из значительного числа однослойных УНТ, удается избежать проблем, возникающих при манипуляциях с весьма миниатюрными образцами индивидуальных УНТ. Подобный подход успешно продемонстрирован авторами работы [61], которым при измерениях удалось исключить роль побочных воздействий, связанных, например, с влиянием подложки. Собранные в жгуты однослойные нанотрубки были выращены стандартным методом импульсного лазерного испарения в присутствии катализаторов. Каждый из жгутов имел в длину несколько микрон и содержал от десятков

до сотен УНТ, связанных друг с другом силами ван-дер-ваальса притяжения. Эти жгуты добавлялись в *N,N*-диметилформамид, образуя суспензию. Поверхность кремния, покрытая оксидной пленкой, погружалась в суспензию, в результате чего после высыхивания растворителя на ней свободно располагались жгуты нанотрубок. На эту поверхность напылялись слои хрома и золота толщиной 2 и 20–50 нм соответственно, после чего в результате последовательного применения процедуры травления жгуты УНТ оказывались в свободно подвешенном состоянии между двумя металлическими полосками. Расстояние между точками подвеса составляло 4 мкм, а глубина образующейся при этом траншеи — около 2 мкм. Для приложения к жгуту механической нагрузки использовался наконечник атомного силового микроскопа. В результате измерений была установлена связь между смещением наконечника и поперечной нагрузкой на жгут. Указанная связь имеет вид кубической зависимости, характерной для упругой струны. Максимальное значение упругой деформации, полученное в результате обработки измерений, выполненных с четырьмя объектами, составляет $5,8 \pm 0,9\%$. Отсюда следует значение прочности на разрыв жгута нанотрубок 45 ± 7 ГПа, что примерно в 20 раз превышает соответствующее значение для высокопрочных сталей.

Значительно более низкой прочностью на разрыв обладают многослойные нанотрубки, выращенные на железо-кремниевой подложке методом каталитического пиролиза ацетилена [57]. В качестве объекта исследования использовался очень длинный (диаметром свыше 10 мкм и длиной около 2 мм) жгут, содержащий десятки тысяч многослойных УНТ с внутренним диаметром 12 нм и наружным диаметром 30 нм, которые ориентированы перпендикулярно подложке и отстоят друг от друга в среднем на 100 нм. Два конца жгута закреплялись в измерительном устройстве, с помощью которого можно было определять величину растяжения жгута в зависимости от приложенного усилия. Как следует из измерений, среднее значение модуля Юнга исследованных образцов составляет $0,45 \pm 0,23$ ТПа, а прочность на разрыв равна $1,72 \pm 0,64$ ГПа. Указанное значение модуля Юнга в несколько раз ниже характерных величин этого параметра, приведенных в табл. 4, и на порядок ниже результата выполненной выше оценки (~ 6 ТПа). Измеренное значение прочности на разрыв также примерно на порядок уступает результату цитированной выше работы [61], авторы которой исследовали нанотрубки, полученные методом лазерной абляции (45 ГПа). Подобное расхождение указывает на принципиальные отличия механических свойств УНТ, произведенных методом химического осаждения в парах и традиционным электродуговым методом. Эти отличия проявляются, главным образом, в уже упоминавшемся выше большем числе дефектов нанотрубок, изготовленных методом CVD, и, как следствие, в их более низких прочностных характеристиках. Кроме того, при манипуляциях со жгутами, содержащими значительное количество многослойных УНТ, возникает проблема передачи нагрузки, прикладываемой к нанотрубкам, находящимся в непосредственном контакте с крепежными устройствами, всему массиву нанотрубок. В силу слабого, ван-дер-ваальсова характера взаимодействия между соседними УНТ, а также между соседними слоями одной и той же многослойной УНТ, передача нагрузки не всегда

является полной. Поэтому даже в случае, когда число дефектов в нанотрубках невелико, измеренные механические характеристики могут заметно уступать истинным значениям модуля упругости индивидуальной нанотрубки или небольшого жгута.

Аномально высокая пластичность УНТ была продемонстрирована недавно авторами работы [50]. В этой работе показано, что при повышенных температурах (порядка 2000 К) величина растяжения на разрыв, характеризующая однослойные УНТ, может достигать сотен процентов, что сопровождается значительным уменьшением диаметра УНТ. Исходная нанотрубка с начальной длиной 24 нм была получена в результате электрического пробоя многослойной УНТ, которая была помещена внутрь просвечивающего электронного микроскопа, оснащенного пьезоманипулятором. Последний служил для приложения к нанотрубке продольного усилия. В момент разрыва длина УНТ составляла 91 нм, что соответствует растяжению 280 %. При этом диаметр УНТ уменьшился с 12 до 0,8 нм. Наблюдаемый эффект аномально высокой пластичности УНТ при повышенных температурах может быть использован при создании новых композитных материалов.

2.2. Изгибная жесткость и прочность нанотрубок

Согласно измерениям [55] значение изгибной прочности многослойных УНТ оказалось равным $14,2 \pm 0,8$ ГПа, что примерно в 15 раз превышает соответствующую величину (~ 1 ГПа) для графитовых нитей [56]. Столь высокое значение изгибной прочности УНТ связано с их повышенной гибкостью. Детальные измерения изгибной жесткости УНТ выполнены в работе [71], объектом исследования в которой служили ориентированные многослойные УНТ бамбукообразной структуры диаметром 20 нм и длиной до 10 мкм. Эти нанотрубки были получены в результате пиролиза фталоцианина железа РсFe в потоке $\text{Ar} + \text{H}_2$. Для измерения модуля деформации на закрепленную с одного конца нанотрубку подавалось переменное электрическое напряжение меняющейся частоты, с тем чтобы определить собственную частоту колебаний УНТ. В соответствии с классической теорией упругости связь между резонансной частотой колебаний оболочки и ее параметрами дается выражением

$$\nu_i = \frac{\beta_i^2}{8\pi} \frac{1}{L^2} \sqrt{\frac{(D^2 + D_1^2)E_d}{\rho}}, \quad (11)$$

где D , D_1 — внешний и внутренний диаметр нанотрубки соответственно, L — ее длина, ρ — плотность, E_d — модуль деформации, численный коэффициент $\beta_i = 1,875$ и $4,694$ для первой и второй гармоники колебаний соответственно. Измерения резонансной частоты, выполненные для шести нанотрубок, дали значения резонансных частот в диапазоне ~ 1 МГц с шириной резонанса $\Delta\nu/\nu \sim 0,01$. Обработка результатов измерений позволила получить значения модуля деформации УНТ, которые приведены в табл. 5. Приведенные в таблице значения примерно на порядок ниже величины (200 ГПа), оцененной в работе [28] для УНТ диаметром свыше 30 нм, полученных электродуговым методом. Это является следствием бамбукообразной структуры УНТ и большого числа характеризующих ее точечных дефектов.

Поскольку присоединение к нанотрубке какой-либо частицы с некоторой массой изменяет ее резонансную

Таблица 5. Результаты измерения резонансной частоты и восстановленные на этой основе значения модуля деформации [71]

№ образца	Внешний диаметр D , нм	Внутренний диаметр D_1 , нм	Длина L , мкм	Резонансная частота ν , МГц	Модуль деформации E_d , ГПа
1	33	18,8	5,5	0,658	$32 \pm 3,6$
2	39	19,4	5,7	0,644	$26,5 \pm 3,1$
3	39	13,8	5	0,791	$26,3 \pm 3,1$
4	45,8	16,7	5,3	0,908	$31,5 \pm 3,5$
5	50	27,1	4,6	1,420	$32,1 \pm 3,5$
6	64	27,8	5,7	0,968	$23 \pm 2,7$

частоту в соответствии с величиной массы (как в маятнике), такой осциллятор может быть положен в основу действия весов для измерения масс на уровне фемтограмм (10^{-15} г). Так, авторы [71] на основании результатов измерения частоты колебаний нанотрубки, к которой прилипла другая нанотрубка, определили массу этого объекта. Измерения привели к значению массы, равной 23 фг, что сопоставимо с результатом независимой оценки (17 фг).

Высокая чувствительность резонансной частоты УНТ к наличию посторонних включений ярко проявилась при исследовании механического поведения так называемых "стручков", представляющих собой однослойные нанотрубки, заполненные молекулами фуллеренов. Фундаментальный интерес к исследованию подобных структур обусловлен уникальной возможностью получения и установления физико-химических свойств одномерных цепочек, составленных из молекул фуллеренов [14]. Поведение таких систем в условиях механического воздействия изучалось авторами работы [78]. Однослойные УНТ, полученные методом лазерной абляции, очищались стандартными методами с использованием обработки в азотной и соляной кислотах, перекиси водорода, щелочи NaOH, толуоле и деионизованной дистиллированной воде, а также фильтрования и ультразвуковой (УЗ) обработки. Полученный бумагоподобный материал, состоящий из объединенных в жгуты однослойных нанотрубок, использовался в экспериментах в качестве контрольного образца. В результате описанной обработки концы УНТ оказываются раскрытыми, что облегчает заполнение нанотрубок молекулами фуллера C_{60} . С этой целью бумагоподобный образец выдерживался в течение 3 ч при 650°C и остаточном давлении 10^{-6} торр в запаянной ампуле вместе с порошком C_{60} . Это приводило к заполнению УНТ фуллеренами. Для закрытия концов нанотрубок и удаления химических аддуктов с их стенок как заполненные, так и контрольные образцы выдерживались в течение часа в вакууме при 800°C . Такая обработка также приводит к устранению дефектов в структуре УНТ и восстанавливает кристаллическую структуру жгутов. Степень заполнения нанотрубок молекулами фуллера определялась на основании рентгеновских дифракционных измерений, а также измерений, выполненных с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Полученные результаты указывают на существование внутри УНТ достаточно однородных по длине одномерных цепочек C_{60} со средним расстоянием между молекулами 0,997 нм.

Механические резонансные характеристики заполненных и незаполненных нанотрубок определялись с помощью сканирующего зондового микроскопа. Бума-

Таблица 6. Резонансная частота для жгутов с различными параметрами

Жгуты незаполненных нанотрубок				Жгуты заполненных нанотрубок			
D, нм	L, нм	f, МГц	(E _d /ρ) ^{1/2} , м с ⁻¹	D, нм	L, нм	f, МГц	(E _d /ρ) ^{1/2} , м с ⁻¹
16	1635	12,46	15069	14	1693	13,2	19465
16	2354	6,82	16572	16	2405	7,96	20962
17	1705	14,94	17842	18	2616	8,04	22603
17	1819	9,84	13452	19	1556	21,56	19847
19	2429	6,6	14649	20	2682	6,32	16607
23	1653	17,44	15071	20	2733	7,66	20766
24	3004	5,16	13754	21	3442	4,56	18215
27	2006	11,52	12318	23	5916	1,52	16796
53	7027	1,42	9391	35	6831	1,64	15757
67	10273	0,9	10046				
68	11615	0,52	7372				
Среднее значение			13230	Среднее значение			19002
Стандартное отклонение			3187	Стандартное отклонение			2307

гоподобный образец очищенных УНТ прикреплялся с помощью серебряной краски к наконечнику микроскопа. С помощью нанометрического устройства жгут УНТ передвигался в направлении заземленного контр-электрода. Затем на промежуточ между наконечником и контр-электродом подавалось переменное напряжение, при этом регистрировалась резонансная частота и амплитуда колебаний жгута в зависимости от его размеров. Резонансная частота колебаний f_i сплошного цилиндра длиной L и диаметром D , закрепленного одним концом, для i -й гармоники выражается через его параметры следующим соотношением:

$$f_i = \frac{B_i^2}{8\pi L^2} D \sqrt{\frac{E_d}{\rho}},$$

где B_i — числовая постоянная, равная, в частности, $B_1 = 1,875$ и $B_2 = 4,694$ для первой и второй гармоник соответственно, E_d — эффективный модуль упругости по отношению к изгибу, ρ — плотность материала цилиндра.

Результаты измерения резонансной частоты для жгутов с различными параметрами приведены в табл. 6. Там же даны значения $(E_d/\rho)^{1/2}$, восстановленные на основании приведенной выше формулы из результатов измерений. При этом размеры жгутов определялись на основании показаний просвечивающего электронного микроскопа. Как видно, среднее значение параметра $(E_d/\rho)^{1/2}$ для незаполненных УНТ составляет 13230 ± 3187 м с⁻¹, в то время как для стручков $(E_d/\rho)^{1/2} = 19002 \pm 2307$ м с⁻¹. Обработка этих данных с учетом изменения плотности УНТ в результате заполнения приводит к заключению, что заполнение однослойных УНТ молекулами фуллеренов вызывает повышение среднего значения модуля упругости по отношению к изгибу E_d от 240 ± 105 до 650 ± 156 ГПа. Обращает на себя внимание тенденция к снижению модуля упругости заполненных жгутов с ростом их диаметра, которая обусловлена, очевидно, эффектом скольжения нанотрубок, составляющих жгут, друг относительно друга при изгибе. Указанная тенденция отмечалась также авторами работы [79], которые изучали жгуты однослойных нанотрубок.

2.3. Поперечная упругость

Жесткость нанотрубок по отношению к радиальной нагрузке значительно ниже, чем в случае продольного

растяжения либо сжатия. При этом искажение идеальной цилиндрической структуры УНТ может быть обусловлено не только внешней механической нагрузкой, но также их ван-дер-ваальсовым взаимодействием с подложкой либо с соседними УНТ. Представляется очевидным, что величина такого искажения растет с ростом диаметра нанотрубки, а также с увеличением диаметра внутренней полости. Эти интуитивные соображения подтверждаются результатами расчетов, выполненных с использованием методов молекулярной динамики и представленных на рис. 6 [63].

Искажение цилиндрической структуры нанотрубок в результате действия радиальной нагрузки наблюдалось с помощью атомного силового микроскопа (АСМ) [63]. Многослойные УНТ, диспергированные в метиленхлориде, наносились на поверхность Si(100) и подвергались периодически меняющимся нагрузкам в диапазоне 0,16–0,24 Н м⁻¹ при резонансных частотах 25–30 кГц. Обработка полученных зависимостей деформации от нагрузки дает оценку энергии деформации ~ 10 эВ нм⁻¹ для нанотрубки диаметром 9 нм.

Зависимость жесткости УНТ по отношению к радиальному сжатию от радиуса нанотрубки была продемонстрирована экспериментально в работе [65], авторы

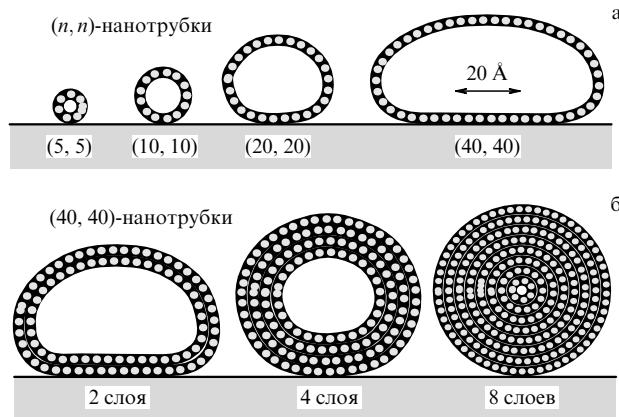


Рис. 6. Результаты расчетов деформации УНТ под влиянием сил ван-дер-ваальса взаимодействия с подложкой [63]: (а) деформация возрастает по мере увеличения диаметра УНТ; (б) деформация многослойных УНТ уменьшается по мере заполнения внутренних слоев.

которой использовали АСМ в режиме простукивания. Нанотрубки диаметром 2–50 нм были синтезированы электродуговым методом. Суспензия в 2-бутаноне была приготовлена с помощью ультразвуковой обработки. В качестве подложки использовалась пластина Si, на которой термическим методом выращен слой SiO₂, подвергнутый затем электронной литографии и плазменному травлению. В результате на поверхности подложки образовывались параллельные борозды шириной 70 нм и глубиной 17 нм, отстоящие друг от друга на расстоянии 500 нм. Капля суспензии, содержащей нанотрубки, наносилась на поверхность подложки и высушивалась при комнатной температуре. Затем образец исследовался с помощью АСМ с кремниевым наконечником, работающим в режиме простукивания. Исследовалась зависимость усилия от относительной радиальной деформации различных участков длинной изогнутой многослойной УНТ. Указанная зависимость имеет характер, близкий к линейному, однако коэффициент пропорциональности этой зависимости (жесткость УНТ в отношении радиальной нагрузки), полученный для различных участков трубы, непостоянен и меняется от 11 до 44 Н м⁻¹. Это соответствует значению модуля Юнга в пределах 3–40 ГПа. Столь невысокое значение поперечного модуля Юнга обусловлено большим диаметром УНТ и наличием внутри нее полости.

При анализе экспериментов, направленных на определение поперечной упругости УНТ, важную роль может играть характер взаимодействия нанотрубки с поверхностью подложки. В частности, в работе [64] на основании экспериментов с многослойными УНТ было установлено, что характер взаимодействия определяется не только свойствами нанотрубки, но также типом поверхности подложки. Нанотрубки были получены стандартным электродуговым методом и залиты этанолом, после чего полученная суспензия наносилась на подложку из графита или слюды и просушивалась. Наноманипулятор, представляющий собой кремниевый наконечник АСМ, использовался для позиционирования индивидуальных УНТ с одновременной записью приложенного усилия. Анализ таких записей показывает, что в зависимости от точки приложения усилия нанотрубка либо поворачивается вокруг центральной точки, либо сдвигается как целое, либо катится по подложке, вращаясь вокруг своей оси. При этом поведение нанотрубок на поверхности графита и слюды различается. При боковом усилии УНТ, находящаяся на подложке из слюды, поворачивается в плоскости подложки и смещается как целое, причем соотношение между поворотом и смещением зависит от конкретной точки приложения усилия. В случае графитовой подложки вращение УНТ в плоскости не наблюдается, а имеет место только перемещение нанотрубки как целого в направлении приложенного усилия. При этом величина усилия характеризуется периодической зависимостью от расстояния, преодоленного нанотрубкой на плоскости. Поскольку период этой зависимости (85 ± 2 нм) практически совпадает с длиной окружности исследуемой УНТ (83 ± 3 нм) радиусом 13,3 нм, можно сделать заключение о качении нанотрубки по поверхности графитовой подложки. Один из парадоксальных выводов, сделанных на основе анализа экспериментальных результатов [64], состоит в том, что хотя усилие, необходимое для скольжения УНТ длиной 590 нм (4 нН), ниже соответствующего усилия (800 нН),

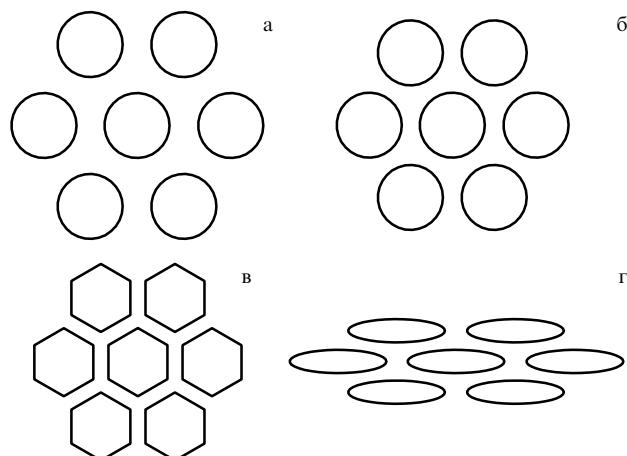


Рис. 7. Возможные виды поперечного сечения пучка при сжатии [83]: (а) исходная конфигурация, расстояние между соседними нанотрубками 0,34 нм; (б) конфигурация, отвечающая однородному сжатию пучка, расстояние между соседними УНТ 0,32 нм; (в) конфигурация, отвечающая сжатию, которое сопровождается образованием граней; (г) конфигурация, отвечающая эллиптической деформации УНТ.

при котором эта нанотрубка катится по плоскости, при некоторых условиях удается наблюдать качение нанотрубок. Данный парадокс может быть объяснен в предположении сильной неоднородности взаимодействия нанотрубки с подложкой по длине нанотрубки.

Возможность обратимого радиального сжатия жгутов, состоящих из множества однослойных нанотрубок, позволяет рассматривать такой материал как устройство для накопления механической энергии. Возможные типы деформации УНТ при таком сжатии показаны на рис. 7 [83]. В качестве объекта экспериментального исследования подобной деформации использовались жгуты однослойных нанотрубок, имеющих диаметр около 1,36 нм и отделенных друг от друга расстоянием 0,34 нм. Нанотрубки были синтезированы методом двойной лазерной абляции. Типичный жгут диаметром свыше 10 нм и длиной свыше 10 мкм содержал сотни плотноупакованных УНТ. Такие жгуты заполняли цилиндр с внутренним диаметром 7 мм, в который под нагрузкой до 20 т, создаваемой с помощью гидравлического пресса, вводился поршень. Это создавало давление в образце до 29 кбар. В эксперименте, проводимом при комнатной температуре, измерялось изменение объема образца в зависимости от приложенного давления. При этом наблюдается многократно воспроизводимое сжатие образца в соответствии с величиной объемной сжимаемости при атмосферном давлении $2,77 \times 10^{-3}$ кбар⁻¹. Указанное значение соответствует результатам выполненных ранее оценок. Как показывают измерения, при давлении 29 кбар плотность образца увеличивается более чем на 50 % и достигает значения 2,1 г см⁻³. При этом поперечное сечение нанотрубок из круглого становится эллиптическим (рис. 7г) с размерами осей эллипса 2 и 0,5 нм. Такое обратимое сжатие жгутов нанотрубок указывает на накопление механической энергии в жгутах, причем максимальное удельное значение запасаемой обратимым образом энергии оценивается в 0,18 эВ на атом углерода. Это открывает возможность использования УНТ в основе композитных материалов, способных

обратимым образом накапливать значительную механическую энергию.

2.4. Торсионный модуль упругости

В то время как упругость нанотрубок по отношению к растягивающим и сгибающим усилиям исследована достаточно подробно, сопротивление нанотрубки крутящему усилию изучено в значительно меньшей степени. Это свойство определяет, в частности, поведение УНТ, являющихся элементом наноэлектромеханических систем, принцип действия которых будет описан в разделе 4.2. Прямое измерение модуля упругости УНТ по отношению к кручению выполнено в работе [77], авторы которой в качестве объекта исследования использовали однослойные УНТ со средним диаметром 0,97 нм, выращенные методом CVD на кремниевой подложке с оксидным слоем толщиной 1 мкм. Вдоль направления нанотрубки на расстоянии 1 мкм друг от друга располагались два металлических якоря размером 4×4 мкм, покрытые слоем хрома толщиной 10 нм и слоем золота толщиной 75 нм. К нанотрубке между якорями прикреплялась пластина массой около 10^{-13} г и вращательным моментом инерции около 10^{-23} г см². Приложение напряжения между затворным электродом и пластинкой вызывает ее вращение, причем для поворота пластины на 90° достаточно приложить напряжение порядка 2–4 В. Угол поворота пластины, пропорциональный величине приложенного напряжения, определяется с помощью сканирующего электронного микроскопа. После снятия приложенного напряжения пластина возвращается в исходное состояние. Тем самым УНТ ведет себя подобно торсионной пружине. Обработка полученных зависимостей угла поворота пластины от вращающего момента позволила определить величину модуля упругости УНТ по отношению к кручению (модуль торсионного сдвига), которая оказалась равной $0,41 \pm 0,36$ ТПа. Основной источник неопределенности описываемого эксперимента связан с невозможностью точного определения диаметра УНТ.

2.5. Осевое сжатие и эйлеровская неустойчивость

При осевом сжатии нанотрубки, рассматриваемой как тонкая цилиндрическая оболочка, происходит увеличение ее диаметра (выпучивание) (рис. 2б). При малых нагрузках осевое сжатие имеет упругий, обратимый характер, причем соответствующий модуль упругости совпадает с модулем Юнга, определенным в случае растяжения. При превышении определенного критического усилия наступает так называемая эйлеровская неустойчивость, которая сопровождается резким снижением модуля упругости и необратимым искажением структуры нанотрубки. Поверхность УНТ сжимается "в гармошку" (рис. 2е).

Наиболее простой подход к установлению критических условий необратимого искажения цилиндрической структуры УНТ в результате ее осевого сжатия основан на представлении о нанотрубке, как о жесткой цилиндрической оболочке. Стандартный подход к описанию поведения такой оболочки [43, 44] приводит к следующему выражению для критического давления:

$$p_c = 0,32E \left(\frac{h}{R} \right)^3. \quad (12)$$

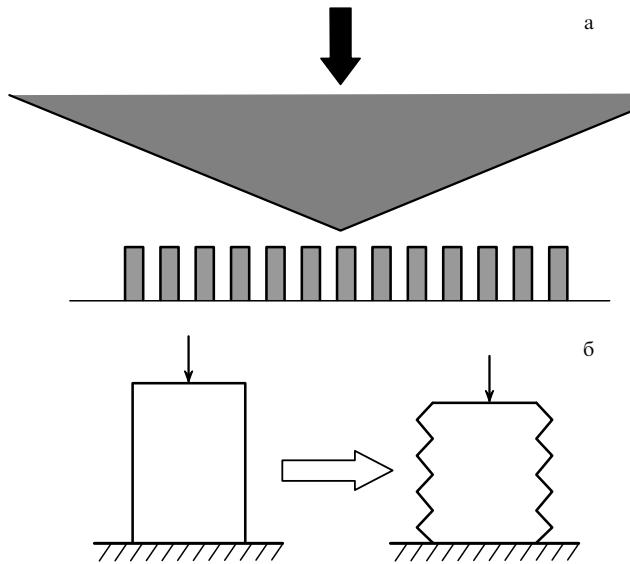


Рис. 8. (а) Схема эксперимента по изучению эйлеровской деформации УНТ при осевом сжатии [58]; (б) характер деформации УНТ при эйлеровской неустойчивости.

Здесь E — модуль Юнга, h — толщина стенок нанотрубки, R — ее радиус. Согласно этому выражению величина $p_c \sim 10$ ГПа, если принять $E = 5,5 \times 10^7$ атм, $h = 0,15$ нм и $R = 0,65$ нм. Указанное значение находится в качественном соответствии с результатами цитированных ниже экспериментов [74, 75, 84, 85], согласно которым величина p_c находится в диапазоне 1,5–1,9 ГПа.

Детальное экспериментальное исследование эйлеровской неустойчивости при осевом сжатии нанотрубок выполнено авторами работы [58], которыми предложена и реализована простая методика исследования оболочечной деформации при сжатии индивидуальной многослойной УНТ. Нанотрубки были синтезированы в результате пиролиза ацетилена в присутствии кобальтowego катализатора. В качестве подложки использовалась фольга из высокопористого анодированного алюминия, вертикальные поры которого заполнялись частицами кобальта методом электроосаждения. Полученные таким образом высокоупорядоченные вертикально ориентированные УНТ с внешним диаметром 50 нм и внутренним диаметром 40 нм располагались на подложке на среднем расстоянии друг от друга около 100 нм. Высота нанотрубок над подложкой составляла 50 либо 100 нм. Схема эксперимента по исследованию деформации УНТ под действием осевой нагрузки показана на рис. 8а. Осевое сжатие нанотрубок осуществляется с помощью индентора, имеющего конический наконечник радиусом 100 нм. При этом регистрируется как нагрузка, так и смещение индентора.

Измеренные зависимости нагрузки от вертикального смещения состоят из трех различных участков, соответствующих трем стадиям деформации при сжатии нанотрубок. Первый участок, соответствующий относительно небольшим нагрузкам, представляет собой практически линейную зависимость. Эта зависимость при некоторой критической нагрузке претерпевает изгиб, идентифицируемый как возникновение эйлеровской неустойчивости. На втором участке зависимость нагрузки от смещения имеет пологий характер. На этом участке

деформация нанотрубки необратима, как показано на рис. 8б. При дальнейшем повышении нагрузки (третья стадия) характер зависимости становится таким же, как на первой стадии. Это означает, что индентор вступает в контакт с другими нанотрубками, которые испытывают линейную упругую деформацию. Многократные измерения показывают, что критическое усилие, соответствующее эйлеровской деформации УНТ, находится в диапазоне 2–2,5 мкН. Это, как показывают оценки, соответствует величине критического давления $p_c \sim 1$ ГПа.

С целью получения изображения деформированных при сжатии УНТ были выполнены эксперименты по сжатию одновременно большого числа вертикально ориентированных нанотрубок с помощью индентора радиусом 10 мкм. Такой индентор является практически плоским для большого числа УНТ. Полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа изображение деформированных УНТ согласуется с представлением об эйлеровском механизме деформации.

В соответствии с теорией тонких оболочек [38, 86] критическая нагрузка σ_c и сжатие ε_c тонкой цилиндрической оболочки радиусом R и толщиной h , соответствующие эйлеровской деформации, выражаются следующими соотношениями:

$$\sigma_c = \frac{Eh}{R\sqrt{3(1-v^2)}}, \quad \varepsilon_c = \frac{h}{R\sqrt{3(1-v^2)}}, \quad (13)$$

где E — модуль упругости по отношению к аксиальному сжатию, v — коэффициент Пуассона для данного материала. Отсюда следует выражение для критического аксиального усилия

$$f_c = 2\pi Rh\sigma_c = \frac{2\pi Eh^2}{\sqrt{3(1-v^2)}}. \quad (14)$$

Оценка предельного усилия, выполненная на основании выражения (14) для условий описанного выше эксперимента ($h = 0,15$ нм, $E = 1$ ТПа, $v = 0,26$, число слоев в УНТ $n = 30$), приводит к значению $f_c = 2,53$ мкН, которое практически не отличается от результата измерения (2–2,5 мкН), приведенного выше.

Согласно выражениям (13), (14) условия эйлеровской деформации не зависят от высоты цилиндрической оболочки, в отличие от условий изгибной деформации при сжатии. Написанные соотношения могут быть интерпретированы для случая многослойных УНТ в пренебрежении слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием между слоями. При этом эйлеровская деформация слоев в многослойной УНТ будет происходить последовательно начиная с внешнего слоя, для которого отношение h/R минимально. Такого же порядка величина критического усилия, приводящего к эйлеровской деформации УНТ (2,26–2,63 мкН), получена в работе [59], где при исследовании деформации УНТ под действием аксиального сжатия использовался плоский алмазный штамп диаметром 2 мкм, с помощью которого создавалась аксиальная нагрузка на 360 УНТ одновременно. Эйлеровская деформация нанотрубок наблюдалась также в работе [60], где использована сложная аппаратура в сочетании со сканирующим электронным микроскопом. Однако в этой работе основной упор сделан не столько на исследование механизма эйлеровской деформации, сколько на развитие наноманипуля-

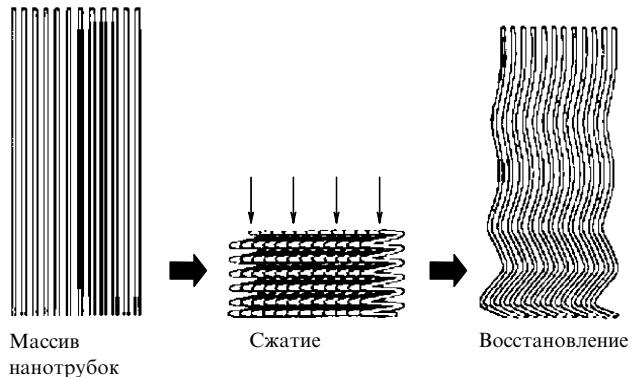


Рис. 9. Иллюстрация характера вертикального сжатия массива УНТ [80]. После снятия нагрузки происходит практически полное восстановление высоты УНТ.

ционной техники, так что авторами не было получено количественных данных об условиях возникновения эйлеровской неустойчивости.

Способность вертикально стоящих нанотрубок испытывать осевую эйлеровскую деформацию, которая сопровождается существенным сокращением их высоты, придает этому материалу необычные свойства. Так, авторами работы [80] обнаружено, что вертикально ориентированный слой нанотрубок ведет себя как пенобразный материал, способный под действием нагрузки обратимым образом многократно изменять свою плотность. Вертикально ориентированные многослойные УНТ высотой до 1 мм были выращены на площади до 2 см^2 методом химического осаждения с использованием в качестве прекурсоров ферроцена и ксиола. Образцы многократно подвергались вертикальному сжатию, как показано на рис. 9. Измерения показывают, что пленка УНТ, сжатая до толщины, составляющей примерно 15 % от исходной, практически полностью восстанавливает свою начальную толщину в конце каждого цикла. Так, за 1000 циклов толщина пленки уменьшилась с 860 до 720 мкм. Скорость возвратного движения головок УНТ при снятии нагрузки составляет около 120 мм мин^{-1} или 2000 мкм с^{-1} . Это существенно превышает характерное значение скорости, присущее обычным полимерным пенистым структурам. На микроизображениях сжатых слоев УНТ различаются волнообразные изгибы с длиной волны, зависящей от исходной толщины слоя. Так, для слоя толщиной 860 мкм длина волны составляет 12 мкм, а при толщине слоя 1,2 мм длина волны равна 25 мкм. Чем ближе к основанию УНТ, тем более явно выражены изгибы. Это указывает на изменение механических характеристик по длине УНТ. Типичные зависимости нагрузки от сжатия слоя УНТ показаны на рис. 10. Характер зависимостей указывает на наличие трех стадий в процессе сжатия. Первая стадия, соответствующая степени сжатия $\varepsilon < 22\%$, соответствует модулю упругости несколько выше 50 МПа. На второй стадии (плато) область изменения $22\% < \varepsilon < 79\%$ соответствует значению модуля упругости на уровне 12 МПа. Третья стадия соответствует быстрому росту нагрузки при максимальной степени уплотнения пленки ($\varepsilon = 85\%$). Наличие гистерезиса указывает на значительный эффект поглощения энергии при сжатии, который, по-видимому, обусловлен трением нанотрубок друг об друга, а также

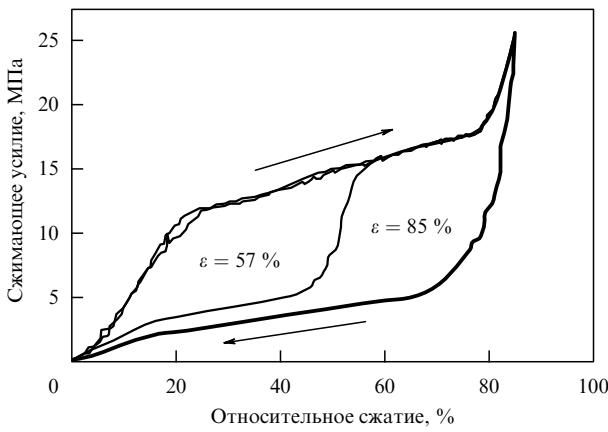


Рис. 10. Гистерезисный характер зависимости относительного осевого сжатия массива УНТ от нагрузки [80].

сжатием воздуха, запасенного в порах. Поскольку нанотрубки занимают около 13 % объема пленки, реальная нагрузка на них примерно в 7,8 раз превышает номинальную. Это дает для модуля упругости, соответствующего критической нагрузке σ_c , значение $12 \text{ МПа} \times 7,8 = 93,6 \text{ МПа}$. С другой стороны, в соответствии с теорией Эйлера, максимальная сжимающая нагрузка, превышение которой вызывает необратимые изменения структуры УНТ, выражается соотношением

$$\sigma_c = E \left(\frac{\pi R}{L} \right)^2,$$

где E — модуль Юнга нанотрубки, R — ее радиус, а L — половина длины волны изгиба. Подстановка в это выражение значений $E = 1 \text{ ТПа}$, $R = 12 \text{ нм}$, $L = 12 \text{ мкм}$ дает $\sigma_c = 110 \text{ МПа}$, в хорошем соответствии с результатом измерения.

2.6. Электромеханические свойства углеродных нанотрубок

Механическая деформация нанотрубки сопровождается не только появлением внутренних напряжений, но также вызывает изменения в ее электронной структуре. Это отражается на электронных характеристиках нанотрубки, таких, как электрическое сопротивление, ширина запрещенной зоны, концентрация носителей и других. Тем самым механическое воздействие на нанотрубку, которая является элементом электронной схемы, способно изменять ее параметры. Указанное свойство УНТ может быть положено в основу сверхминиатюрных приборов, осуществляющих преобразование механического воздействия в электрический сигнал и, обратно, преобразование электрического сигнала в механическое движение. Подобные приборы носят название наноэлектромеханических систем (НЭМС) и составляют в настоящее время предмет интенсивных исследований и разработок.

Влияние структурных искажений на электрические и электронные свойства однослойных нанотрубок со структурой типа *armchair*, обладающих металлической проводимостью, установлено на основании расчетов электронной структуры УНТ [87]. Расчеты показывают, что сопротивление УНТ возрастает с ростом угла изгиба. Кроме того, установлено, что закручивание нанотрубки

вызывает появление запрещенной зоны, ширина которой линейно возрастает с ростом угла закручивания.

В качестве примера детального экспериментального изучения электромеханических свойств УНТ уместно привести серию работ [28], в которых объектом исследований служили индивидуальные многослойные УНТ, полученные стандартным электроразрядным методом. Нанотрубка прикреплялась к тонкой золотой проволоке, на которую мог подаваться электрический потенциал. На расстоянии 5–20 мкм от конца трубы располагался контр-электрод, ориентированный под некоторым углом к нанотрубке. При подаче на нанотрубку внешнего напряжения она испытывала притяжение к контр-электроду и изгибалась на некоторый угол. Отсюда следует, что УНТ проявляют электромеханические свойства, т.е. способность к преобразованию механической энергии в электрическую и обратно. Эти свойства позволяют надеяться на разработку на основе УНТ нового класса электронных преобразователей механической энергии в электромагнитный сигнал. Простейшим из возможных приборов такого типа является микрофон, в котором в качестве активного элемента используется преобразователь на основе УНТ. В приборах другого типа, являющихся миниатюрнейшим аналогом репродуктора, происходит обратное преобразование электромагнитного сигнала в звуковые колебания. На практическую реализуемость такой возможности указывают результаты исследования частотных характеристик преобразователей на основе УНТ, выполненных в цитированной работе [28]. Наряду с изучением электромеханических характеристик используемая методика позволила авторам измерить модуль Юнга многослойных УНТ различного диаметра. Измерения основаны на зависимости резонансной частоты колебаний УНТ от корня квадратного из модуля Юнга. Обнаружено резкое снижение модуля Юнга для нанотрубок диаметром выше 10 нм.

Одной из основных характеристик, определяющих возможность практического использования приборов на основе электромеханических свойств УНТ, является частотная характеристика такого прибора. Чем выше частота электрического сигнала, на который адекватно реагирует подобный прибор, тем выше скорость преобразования информации и, в конечном счете, его эффективность. Детальное исследование акустоэлектрического эффекта в УНТ при различных частотах подаваемого на нанотрубку сигнала выполнено в работе [29], где в качестве объекта исследования использовались однослойные УНТ диаметром около 1,2 нм, полученные стандартным электродуговым методом с катализатором на основе кобальта. Трубы были объединены в жгуты примерно по 100 трубок в каждом. Измерения акустоэлектрического эффекта проводились с двумя образцами жгутов, один из которых (I) имел длину 1,7 мкм, сопротивление при комнатной температуре 65 Ом и состоял примерно из 200 УНТ, а другой (II) имел длину 0,6 мкм, сопротивление при комнатной температуре 10 кОм и содержал около 100 УНТ. Первый из образцов при подключении к сверхпроводящим Au/Re контактам проявлял сверхпроводящие свойства при $T < 1,2 \text{ К}$. В экспериментах была обнаружена высокая чувствительность электрических характеристик обоих образцов к присутствию высокочастотного электромагнитного поля с амплитудой $\sim 1 \text{ В см}^{-1}$. При этом зависимость падения напряжения на образце I от

частоты переменного поля, измеренная при токе 2,7 мкА и температуре $T = 120$ мК, носит явно выраженный резонансный характер, что проявляется в резких пиках напряжения при частотах, кратных 330 МГц. Аналогичная зависимость наблюдалась при исследовании образца II, который во всей области температур проявлял свойства полупроводника. Полученные результаты интерпретируются как проявление акустоэлектрического эффекта, в силу которого образец УНТ под действием ВЧ поля испытывает механические колебания с частотами, кратными собственной частоте механических колебаний образца. Это предположение подтверждается расчетами собственной частоты колебаний рассматриваемого образца, результаты которых оказались в хорошем соответствии с наблюдаемыми значениями резонансной частоты.

Зависимость проводимости однослойной УНТ от величины приложенного механического усилия наблюдалась в прямом эксперименте [30]. В этом эксперименте нанотрубки были укреплены на мемbrane площадью 1035 мкм², изготовленной из нитрида кремния. Электрический контакт обеспечивался электродами из Pd, напыленными с обоих концов УНТ. Мембрана подвергалась внешнему давлению величиной до 1,5 атм. Вольт-амперные характеристики нанотрубок в зависимости от механической нагрузки измерялись при напряжении смещения 10 мВ. Измерения показали, что все двенадцать УНТ обладают полупроводниковыми свойствами, причем восемь из них характеризуются малой шириной запрещенной зоны. Измеренные значения сопротивления УНТ находятся в диапазоне 7–25 кОм, что сопоставимо с величиной квантового сопротивления 6,5 кОм. Результаты измерений указывают, что характер нанотрубок и величина их электрического сопротивления существенно зависят от величины механической нагрузки. При этом наблюдаются как растущие, так и падающие зависимости сопротивления от нагрузки. Такая особенность УНТ позволяет говорить о возможности создания сверхминиатюрного датчика давления с пороговой чувствительностью на уровне 0,1 атм. Механизм обнаруженной зависимости электронных характеристик УНТ от приложенной нагрузки авторы объясняют эффектом изменения ширины запрещенной зоны при деформации.

Наряду с однослойными и многослойными УНТ двухслойные нанотрубки также проявляют зависимость электронных характеристик от внешнего механического воздействия [88]. Такие УНТ диаметром 2–6,5 нм благодаря своей относительно более высокой жесткости оказались более удобными для манипуляций подобного рода по сравнению с однослойными и многослойными УНТ. Нанотрубки прорастали из кремниевой подложки, покрытой слоем платины для обеспечения электрического контакта. Подложка вместе с торчащей нанотрубкой помещалась в туннельный электронный микроскоп. В качестве зонда использовался кремниевый наконечник, покрытый слоем платины. Приближение этого наконечника к индивидуальной нанотрубке вызывало ее изгиб. Было установлено, что угол обратимой упругой деформации нанотрубок превышает 50°. Между зондом и УНТ прикладывалось электрическое напряжение, что вызывало прохождение тока через прямую либо изогнутую нанотрубку. При малых значениях приложенного напряжения ток через нанотрубку менялся пропорционально напряжению. С ростом напряжения вольт-амперная

характеристика становилась более резкой, достигая насыщения при некотором значении напряжения. Дальнейшее увеличение напряжения сопровождалось ступенчатым снижением тока и последовательным разрушением стенок нанотрубки, начиная с внешней. В случае двухслойной УНТ диаметром 2 нм насыщение наблюдалось при напряжении 3,4 В и токе 13,0 мкА. Разрушение внешней стенки нанотрубки сопровождалось снижением тока до 9,7 мкА, а при разрушении внутренней стенки ток, естественно, спадал до нуля. При прохождении электрического тока через упруго деформированную нанотрубку упругая деформация частично преобразуется в пластическую. При этом после снятия нагрузки угол деформации несколько снижается, но не достигает нулевого значения. Характерное значение остаточного угла составляет 20°–30°. Тем самым оказывается, что пропускание электрического тока через упруго изогнутую УНТ фиксирует изгиб, что может рассматриваться как запись информации о прохождении тока. Измерения показывают, что при увеличении диаметра нанотрубки от 2 до 2,8 нм критическое значение тока, при превышении которого упругая деформация переходит в пластическую, снижается на 39 %, а дальнейшее увеличение диаметра нанотрубки до 6,5 нм вызывает снижение критического значения тока еще на 9 %.

Следует отметить, что результаты экспериментов, направленных на установление зависимости электронных свойств УНТ от приложенной механической нагрузки, могут быть искажены в связи с возможным влиянием такой нагрузки не только на нанотрубку, но также на контакты, обеспечивающие прохождение электрического тока. Об этом говорят, в частности, результаты экспериментальной работы [89], авторы которой уделили особое внимание поведению контактов под влиянием механической нагрузки. Образцы для измерений были произведены двумя способами: электронной литографией и литографией на основе атомного силового микроскопа. В обоих случаях вращающаяся со скоростью 4000 оборотов мин⁻¹ суспензия многослойных УНТ в метаноле наносилась на окисленную кремниевую подложку. К концам каждой нанотрубки подводилось по два контакта. Эти контакты прижимали нанотрубку к подложке, не давая ей смещаться. Дозируемая нагрузка на УНТ осуществлялась с помощью наконечника атомного силового микроскопа.

Измерения показывают, что сопротивление УНТ диаметром 19 нм при диаметре контактных проводов 16 нм составляет в отсутствие нагрузки 85 кОм. Применение нагрузки, вызывающей относительную деформацию $R_c/R_t = 7\%$ (R_c — радиус кривизны деформируемой нанотрубки, R_t — радиус нанотрубки), приводит к увеличению значения этого параметра до 220 кОм, которое остается неизменным после снятия нагрузки. Последующая нагрузка, вызывающая относительную деформацию 11 %, приводит к снижению сопротивления до 120 кОм, что, несомненно, связано со снижением сопротивления контактов при увеличении нагрузки. Для того чтобы избежать указанного эффекта изменения сопротивления контакта при приложении нагрузки, было решено прикладывать усилие к вершине нанотрубки перпендикулярно поверхности подложки. При этом усилие в 800 нН, приложенное к УНТ диаметром 20 нм, вызывало ее деформацию на уровне 5 нм, но не приводило к заметным изменениям сопротивления

(менее 1 %). Сопротивление УНТ диаметром 24 нм, измеренное без нагрузки при использовании контактных проводов Au/Pd диаметром 50 нм, оказалось равным 135 кОм. При наложении нагрузки наблюдается скачок сопротивления до величины 400 кОм. Дальнейшее увеличение нагрузки вызывает разрыв цепи, что интерпретируется как результат разрушения нанотрубки.

Механические характеристики УНТ могут изменяться не только в результате прохождения электрического тока, но также под воздействием внешнего облучения. Так, в работе [90] обнаружен эффект изменения электрического сопротивления и модуля Юнга объединенных в жгуты однослойных нанотрубок в результате УФ облучения. Жгуты УНТ диаметром около 50 мкм были извлечены из суспензии на основе диметилформамида с использованием электрофореза. Из длинного жгута вырезался образец длиной 5 мм, который помещался на слюдяную подложку и приводился в контакт с четырьмя золотыми электродами с помощью краски на основе золота. Это позволяло измерять сопротивление образца четырехконтактным методом при его УФ облучении. В качестве источника УФ излучения использовалась серийная лампа с $\lambda = 365$ нм, обеспечивающая в фокусе интенсивность облучения на уровне $3,5 \text{ Вт см}^{-2}$. Измерения показывают, что в первые две минуты облучения удельное сопротивление образца падает от начального значения $\sim 0,2$ Ом см примерно на 90 %, после чего более часа остается неизменным, несмотря на продолжающееся облучение. Сравнение с результатами ранней работы [91], где примерно вчетверо меньший эффект снижения сопротивления жгута достигается в результате слабого облучения электронами, указывает на более высокую эффективность УФ облучения.

Упругие свойства жгута УНТ были определены на основании измерений резонансной частоты колебаний. С этой целью образцы длиной 10–15 мм, вырезанные из длинного жгута, подвешивались к одному концу мембранны громкоговорителя, в то время как к другому концу приклеивался ферромагнитный шарик, который подвешивался над передаточным устройством, детектирующим движение шарика. Жгут подвергался воздействию сигнала, имеющего характер случайного шума, который записывался вместе с откликом образца. Продольные колебания жгута приводили к его периодическим удлинениям и сокращениям, характер которых регистрировался с помощью записывающей системы и использовался для определения модуля Юнга E в соответствии с выражением

$$E = \frac{4\pi^2 f^2 l_0 m}{A},$$

где f — частота отклика, l_0 — исходная длина образца, m — его масса и A — площадь поперечного сечения. При этом предполагается, что жгут представляет собой однородную нить. Измерения показывают, что облучение образца в течение 60 с приводит к увеличению резонансной частоты колебаний с 487 до 950 Гц, что, согласно приведенному выше выражению, соответствует повышению модуля Юнга от $5,3 \pm 0,5$ до $20 \pm 0,5$ ГПа. Дальнейшее облучение не приводило к изменениям механических характеристик исследуемого образца. Следует учитывать, что для рассматриваемой структуры, состоящей из отдельных нанотрубок, связанных между собой относительно слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, отклик на периодическое удлинение определяется не столько величиной модуля Юнга E , сколько модулем сдвига G между соседними нанотрубками. Тем самым упрочнение образца под действием УФ облучения соответствует номинальному увеличению модуля Юнга, хотя в действительности эффект связан с увеличением модуля сдвига G . Наблюдения, выполненные с помощью просвечивающего электронного микроскопа, указывают, что УФ облучение в течение часа не вызывает видимых изменений структуры образца. Наблюданное явление модификации электрических и механических характеристик жгута УНТ под действием УФ облучения авторы объясняют образованием химических связей между нанотрубками с возможным участием диметилформамида.

Оптическое облучение индивидуальной УНТ оказывает воздействие на ее электронную структуру, которое сопровождается не только изменением электропроводности, но также механическими деформациями. Это следует, в частности, из результатов эксперимента [92], где объектом исследования служили длинные запутанные жгуты однослойных УНТ, полученные методом лазерной абляции графитовой мишени в атмосфере аргона с использованием в качестве катализаторов Ni и Со при концентрации 1,2 ат.%. Сетевидные нити диаметром 20–50 нм, состоящие из множества жгутов УНТ, собирались на коллекторе на выходе из камеры. В то время как основная часть жгутов ориентирована вдоль оси нити, небольшая часть жгутов запутана. Каждый из жгутов, состоящий из нити, содержал от нескольких до нескольких десятков индивидуальных однослойных УНТ. В образцах, наряду с УНТ, присутствовали также частицы металлического катализатора и аморфного графита, прикрепленные к нитям. Эти образцы освещались излучением галогенной лампы мощностью 150 Вт или Не–Не лазером ($\lambda = 632,8$ нм) мощностью 10 мВт. Было обнаружено индуцированное светом движение нанотрубок, а также возникновение электрического тока через образец. Движение сочетало в себе растяжение, изгиб и взаимное расталкивание индивидуальных УНТ. При прекращении освещения нанотрубки возвращались к исходному состоянию, что указывает на упругий характер наблюдаемых изменений. При этом характер движения зависит от типа нитей и их окружения, а именно направление движения более коротких и тонких нитей не зависит от направления облучения, в то время как более длинные и толстые нити имеют тенденцию движения в направлении светового луча. Наблюдения, выполненные при использовании различных спектральных фильтров, показывают, что характер движения нитей определяется интенсивностью облучения и практически не зависит от длины волны, если она соответствует видимому диапазону спектра. Наряду с движением наблюдался также эффект возникновения светоиндуцированного тока, который, по мнению авторов, имеет ту же природу. В качестве механизма наблюдаемых явлений авторы предлагают эффект светоиндуцированной передачи заряда от нанотрубок с металлическими свойствами к полупроводниковым УНТ, что влечет за собой изменение структуры УНТ.

Наряду с УФ облучением модификация механических характеристик жгута нанотрубок может быть достигнута в результате облучения электронами. Так, в работах [91,

93] показано, что небольшая доза электронного облучения приводит к 75-кратному повышению модуля сдвига жгута УНТ. Через 18 мин облучения электронами с энергией 200 кэВ и потоком $1,35 \times 10^{19} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ наблюдалось разупорядочение графитовой структуры УНТ. При этом модификация механических характеристик жгута сопровождается повышением электропроводности образца (удельное сопротивление в результате облучения снижается до величины около 60 Ом см, что примерно вчетверо превышает значение сопротивления, достигнутое в [90] в результате УФ облучения). Описанные эффекты указывают на глубокую связь между электрическими характеристиками и механическими свойствами нанотрубок, которая, в свою очередь, обусловлена связью между геометрией и электронной структурой объекта. Облучение УФ излучением или слабым электронным пучком вызывает образование химических связей между индивидуальными нанотрубками, входящими в состав жгута. Это, с одной стороны, повышает жесткость жгута как целого, а с другой стороны, облегчает прохождение электрического тока в жгуте, поперечные и продольные размеры которого значительно превышают размер индивидуальной нанотрубки.

3. Материалы и композиты на основе углеродных нанотрубок

3.1. Материалы из нанотрубок

Углеродные нанотрубки представляют собой тончайшие нити, на основе которых может быть изготовлена ткань, подобно тому как изготавливают ткань на основе шелковых, шерстяных, хлопковых, льняных и тому подобных нитей. Получение ткани из УНТ — это многоступенчатая процедура, в которой первой стадией служит получение пряжи из индивидуальных нанотрубок или жгутов, содержащих порядка сотни таких трубок. Процесс изготовления пряжи из УНТ полностью аналогичен стандартной процедуре, используемой в прядильном производстве. Массив УНТ подвергается кручению, в результате чего получается волокно макроскопической длины. Механические свойства волокна такого типа, впервые полученного в работе [94], детально исследованы авторами последующей публикации [19], которые для изготовления волокна на основе однослойных УНТ использовали процедуру спиновой коагуляции. Согласно этой процедуре водная суспензия однослойных УНТ с добавлением поверхностью 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, которые легко тянутся, изгибаются и даже завязываются в узел, содержат разветвленную сеть полимерных цепочек с внедренными однослойными УНТ.

Сложная структура волокон на основе УНТ указывает на возможные высокие сорбционные характеристики этого материала, которые в сочетании с хорошими механическими свойствами обещают ему перспективы новых интересных применений. Детальное исследование механических свойств подобных волокон было выполнено в работе [95], авторы которой использовали

нити диаметром 10–50 мкм, полученные в результате ультразвуковой обработки водной суспензии (1 мас.%) однослойных УНТ с добавлением 1 мас.% додецилсульфата натрия (ДСН). Эта суспензия инжектировалась во вращающуюся кювету, заполненную раствором поливинилакрилата (ПВА). Скорость инжектирования составляет 50 мл ч⁻¹, скорость потока — 12,5 м мин⁻¹. Полученные таким образом волокна промывались в чистой воде с целью удаления остатков ДСН и ПВА, после чего в течение 3 ч подвергались отжигу на воздухе при температуре 320 °C. Это позволило удалить до 95 % органических примесей, оставив волокна неповрежденными.

Как следует из наблюдений, выполненных с помощью просвечивающего электронного микроскопа, волокна диаметром 10–50 мкм составлены из собранных в плотные жгуты волосоподобных нитей диаметром 0,2–2 мкм. В свою очередь, эти нити состоят из жгутов диаметром 10–30 нм, которые составлены из однослойных УНТ диаметром 1–2 нм. При этом внешняя, периферийная часть волокна толщиной 1–5 мкм выглядит значительно более плотной, чем центральная, осевая часть. Степень ориентации нанотрубок в волокне также убывает по мере приближения к оси (от 75 % на периферии до 35 % вблизи оси).

Сорбционные свойства волокон сравнивались с соответствующими характеристиками тканеподобного материала толщиной 25 мкм, содержащего однослойные УНТ, который был получен электродуговым методом. Измерение сорбционных свойств образцов производилось на основании изотерм адсорбции азота при $T = 77,4$ К. Изотермы адсорбции–десорбции характеризуются наличием гистерезиса, присущего мезопористым материалам. Согласно измерениям удельная поверхность волокон на основе однослойных УНТ составляет 160 м² г⁻¹, что сопоставимо с соответствующим значением для бумагоподобного материала, содержащего однослойные УНТ. Вычисленный на основании экспериментальных данных удельный объем нанопор составляет примерно 0,2 см³ г⁻¹, в то время как распределение пор по размерам простирается от 1,5 до 20 нм с максимумом при 8 нм. Другой метод изучения структуры пор основан на измерении кинетики поглощения капель смачивающей жидкости. Согласно этому методу капля смачивающей жидкости помещается на волокно. При этом изменение формы и размера капли в процессе ее поглощения контролируется с помощью высокоскоростной фотографии. Кинетика проникновения жидкости в смачиваемый материал определяется его макропористой структурой, поэтому результаты измерений несут информацию о характерном размере пор, которые вносят основной вклад в поглощение капель. Обработка этих результатов привела к характерному размеру пор 8 нм, что находится в хорошем соответствии с результатами адсорбционных измерений.

Наряду с однослойными нанотрубками для создания пряжи эффективно используются также многослойные УНТ. Нанотрубки подобного сорта сравнительно легко синтезируются в макроскопических количествах с помощью метода CVD [13], причем в результате синтеза получают массив вертикально ориентированных УНТ, регулярным образом расположенных на специально подготовленной подложке, подобно полевой траве. Как показано авторами работы [96], такой массив весьма удобен для использования в стандартной технологии

прядения. Этот процесс весьма напоминает процедуру изготовления шелковых нитей из кокона шелкопряда. Матрица свободно стоящих многослойных УНТ диаметром около 10 нм и высотой около 100 мкм скручивается в пряжу длиной 30 см и шириной 200 мкм. Согласно оценкам из матрицы площадью 1 см² может быть сделана пряжа длиной 10 м. Изображения в сканирующем электронном микроскопе показывают, что пряжа состоит из параллельных нитей диаметром в несколько сотен нанометров. Для демонстрации возможностей прикладного использования полученной пряжи из нее была изготовлена нить лампочки накаливания, укрепляемая между двумя металлическими электродами. При приложении к контактам напряжения до 70 В в условиях вакуума 10⁻⁴ торр лампочка становилась источником довольно интенсивного излучения. Однако после 3 ч работы при напряжении 70 В проводимость нити возрастила на 13 %, в то время как сила натяжения увеличивалась с 1 до 6,4 мН. Это обусловлено несовершенством контакта нити с электродами, в силу которого происходит ее резистивный нагрев в местах контакта.

Описанная пряжа обладает способностью поляризовать оптическое излучение, пропуская через себя только такие光子, направление поляризации которых параллельно оси нанотрубок. Согласно измерениям степень поляризации излучения с длиной волны 325 нм, достигаемая с помощью такого устройства, составляет 0,92. При диаметре УНТ порядка 10 мкм данный материал может использоваться для поляризации дальнего УФ излучения.

Детальное исследование физико-химических свойств пряжи, изготовленной из многослойных УНТ, выполнено в работе [97], авторы которой использовали нанотрубки диаметром около 10 нм и длиной порядка 100 мкм, выращенные методом CVD перпендикулярно поверхности кремниевой подложки в виде широкого массива, напоминающего лес. В качестве катализатора использовалась пленка железа толщиной 5 нм, в качестве углерододержащего материала использовался ацетилен C₂H₂, концентрация которого в Не составляла 5 мол. %. Синтез проводился в течение 10 мин при температуре 680 °С.

Процесс получения пряжи из УНТ состоял из нескольких стадий, подобно тому как это делается в классическом текстильном производстве. На первой стадии из массива УНТ диаметром около 200 мкм скручивается нить диаметром порядка 1 мкм. При этом с 1 см² подложки, заполненной нанотрубками, удается получить до 50 м такой нити. На последующих стадиях из этой нити скручивается более толстая пряжа диаметром порядка 20 и 50 мкм. Оценки показывают, что нить диаметром 5 мкм содержит до 100 000 индивидуальных УНТ, что на 3–4 порядка превышает количество элементарных нитей в шерстяной либо хлопковой пряже. Линейная массовая плотность исходной нити диаметром около 1 мкм оценивается значением ~10 мкг м⁻¹, что в тысячи раз меньше соответствующего показателя для типичных шерстяных и хлопковых нитей. Плотность скрученной пряжи составляет около 0,8 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 УНТ, 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, препятствующими раскручиванию индивидуальных трубок. Кроме того, установлено, что из нитей на основе УНТ могут быть связаны узлы, наличие которых не нарушает прочностных характеристик нитей. Смачивание нитей на основе УНТ поливиниловым спиртом придает им высокие электрические характеристики. Так, нити диаметром 2–10 мкм имеют удельное сопротивление около 0,003 Ом см при комнатной температуре, которое характеризуется в этой области температур отрицательной температурной зависимостью с коэффициентом около -0,1 % К⁻¹.

Результаты описанного выше исследования указывают на хорошие перспективы использования пряжи и текстильных изделий на основе УНТ для создания проводящих тканей, питания искусственных мышц и в других направлениях, где необходим материал, обладающий высокой удельной прочностью в сочетании с пластичностью и электропроводностью.

Первым двумерным материалом, изготовленным на основе УНТ, стал мягкий бумагоподобный либо тканеподобный слой, содержащий наряду с однослойными нанотрубками также значительное количество (обычно свыше 50 %) частиц аморфного углерода, нанографита, а также частиц металлического катализатора, заключенных в многослойную графитоподобную оболочку. Такой материал, называемый иногда Bucky-paper [97–101], получается, в частности, при синтезе однослойных УНТ в дуговом разряде с графитовыми электродами, в которые добавлено некоторое количество металла (Fe, Ni, Co, Y и др.), играющего роль катализатора. Материал, содержащий УНТ, осаждается на охлаждаемых стенках газоразрядной камеры, образуя тканеподобный слой, толщина которого пропорциональна длительности горения разряда. Электрические свойства подобного слоя изучались авторами работы [98], которые на основании результатов измерения электрического сопротивления образца сделали вывод о переходе от металлического к неметаллическому поведению в результате вакуумного отжига. Несмотря на отсутствие упорядочения нанотрубок в Bucky-paper, величина модуля упругости этого материала оказалась, согласно измерениям [99], равной 1,2 ТПа, что приближается к соответствующему значению для индивидуальных УНТ. Несколько иной подход к получению двумерного материала на основе УНТ продемонстрирован в работе [100], авторы которой получили мягкий тканеподобный материал в результате обработки чистых УНТ в течение часа горячим прессованием при $T = 2273$ К и давлении аргона 2,5 атм. Удельное сопротивление материала, равное при комнатной температуре $(2-3) \times 10^{-4}$ Ом см, проявляет падающую температурную зависимость.

Следующим шагом на пути создания технологии получения материалов на основе УНТ стала разработка процесса изготовления ткани. Обычный способ получения ткани из УНТ основан на использовании старинного опыта изготовления бумаги и включает в себя недельную процедуру фильтрации УНТ, диспергированных в воде, с последующей просушкой слоя, снятого с фильтра [102, 103]. Дальнейшее развитие этого подхода [104] привело к разработке высокопроизводительного способа изгото-

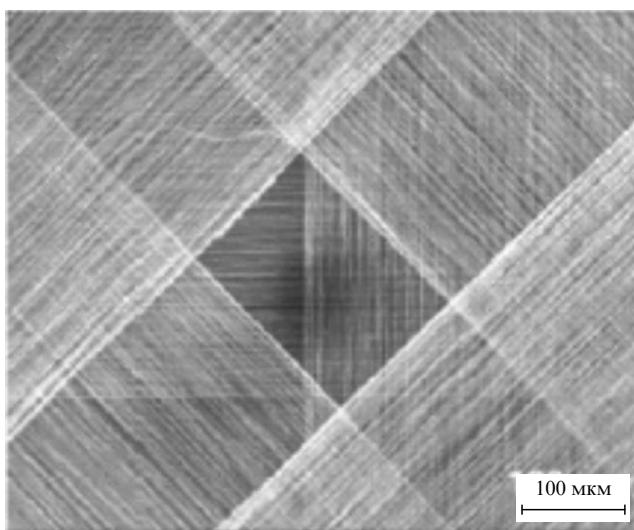


Рис. 11. Полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа фотография двумерной упрочненной структуры на основе УНТ [104].

ления широкого прочного прозрачного полотна из УНТ. В качестве исходного материала использовались высокоориентированные многослойные нанотрубки диаметром около 10 нм и длиной 70–300 мкм, синтезированные в результате термокаталитического разложения ацетилена. Массив нанотрубок высотой 245 мкм, напоминающий траву, вытягивался вручную с помощью клейкой ленты со скоростью порядка 1 м мин⁻¹ в лист площадью около 500 см² и поверхностной плотностью 2,7 мкг см⁻², которая соответствует массовой плотности материала 0,0015 г см⁻³. При этом для получения полотна длиной 3 м и шириной 5 см достаточно 1 см² массива УНТ высотой 245 мкм. При использовании механических устройств скорость вытягивания массива УНТ в полотно увеличивалась до 10 м мин⁻¹. Толщина полотна определяется высотой нанотрубок в массиве и для нанотрубок высотой 245 мкм составляет 18 мкм. Два полотна, соединенные вместе, легкодерживают каплю

воды, масса которой в 50 000 раз превышает массу материала, находящегося в контакте с каплей. Некоторое представление о свойствах такого полотна дает приведенная на рис. 11 фотография двумерной упрочненной структуры, изготовленной посредством взаимного наложения под углом 45° четырех слоев ткани из УНТ.

Существенное повышение массовой плотности полотна достигается в результате его уплотнения, которое производится путем погружения материала в жидкость (например, этанол) и последующего просушивания. Испарение жидкости приводит к сжатию полотна под действием сил поверхностного натяжения до толщины около 50 нм, что соответствует массовой плотности 0,5 г см⁻³. При этом в результате уплотнения происходит снижение степени ориентации нанотрубок в полотне. Удельное электрическое сопротивление такого полотна при комнатной температуре составляет порядка 10 кОм см⁻². Температурная зависимость этого параметра приведена на рис. 12а.

Измерения показывают, что уплотненное полотно УНТ обладает высокой прозрачностью по отношению к видимому и ИК излучению, которая возрастает с увеличением длины волны излучения и достигает 90 % для $\lambda > 1$ мкм (рис. 12б). При этом в результате прохождения излучения через полотно оно приобретает поляризацию, степень которой составляет 0,71 для $\lambda = 500$ нм и 0,74 для $\lambda = 780$ нм. Электропроводность полотна характеризуется высокой анизотропией, так что для неуплотненных образцов электропроводность в направлении вытягивания в 50–70 раз превышает соответствующее значение в перпендикулярном направлении. В результате уплотнения, приводящего к снижению упорядочения, указанное отношение понижается до величины 10–20. Наряду с высокими оптическими и электрическими характеристиками полотно УНТ проявляет рекордные механические свойства. Так, удельная прочность на растяжение полотна, составленного из 18 слоев УНТ, достигает значения 465 МПа (г/см³)⁻¹. Это существенно превосходит соответствующие параметры сверхпрочной стали (125 МПа (г/см³)⁻¹) и алюминиевых сплавов (около 250 МПа (г/см³)⁻¹). Сочетание высокой прозрач-

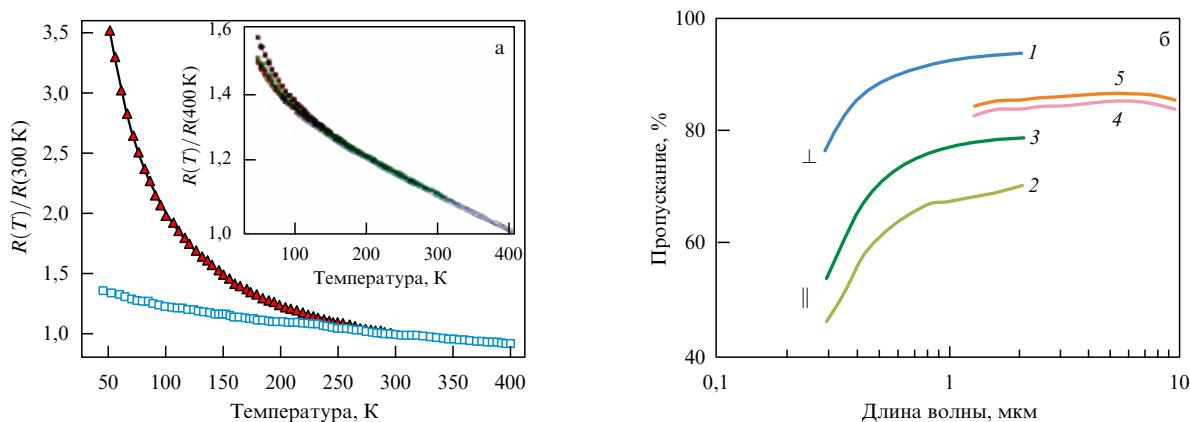


Рис. 12. (а) Температурные зависимости приведенного сопротивления необработанной ткани из многослойных (кружки) и однослойных (треугольники) УНТ [104]. На вставке показаны температурные зависимости для ткани до (верхние точки) и после (нижние точки) уплотнения. (б) Спектральная зависимость прозрачности полотна из многослойных УНТ: 1 — поляризация света перпендикулярна направлению вытягивания, образец не уплотнен; 2 — поляризация света параллельна направлению вытягивания, образец уплотнен; 3 — поляризация света параллельна направлению вытягивания, образец не уплотнен; 4 — неполяризованный свет, образец не уплотнен; 5 — поляризованный свет, образец уплотнен.

ности и хорошей электропроводности с выдающимися прочностными качествами делает такое полотно перспективным материалом для использования в мониторах, видеомагнитофонах, солнечных батареях, твердотельных источниках света и других приборах.

Еще один эффективный подход к проблеме создания макроскопического материала на основе УНТ включает в себя использование эффекта выстраивания УНТ под действием внешнего магнитного поля [106, 107]. На практике выстраивание нанотрубок осуществляется с помощью внешнего магнитного поля, которое накладывается на суспензию, содержащую УНТ. Расчеты показывают, что УНТ с металлической проводимостью, будучи парамагнетиками, имеют тенденцию к выстраиванию вдоль направления магнитного поля, в то время как остальные УНТ, будучи диамагнетиками с отрицательной магнитной восприимчивостью, также стремятся выстроиться в направлении магнитного поля. Согласно выполненным оценкам, при комнатных температурах для выстраивания УНТ, составляющих суспензию, достаточно магнитного поля порядка 10 Тл.

Для реализации указанного подхода [105] однослойные УНТ длиной 100–500 нм, синтезированные методом лазерной аблации и очищенные стандартным способом, вводились в диметилформамид и подвергались УЗ обработке до образования однородной суспензии. В полость электромагнита, обеспечивающего напряженность магнитного поля до 19 Тл, помещались 3 мл этой суспензии. Степень выстраивания УНТ контролировалась с помощью поляризованного лазерного луча, который пропускался через суспензию при различных значениях напряженности магнитного поля и под различными углами поляризации. Периодическая зависимость коэффициента прохождения луча от угла поляризации, а также рост амплитуды этой периодической зависимости с ростом напряженности магнитного поля указывали на наличие выстраивания. Оценки показывают, что при напряженности магнитного поля 19 Тл энергия выстраивания в 28 ± 3 раз превышает значение kT , так что свыше 90 % нанотрубок имеют угол осевой ориентации менее 17°.

Образцы УНТ, ориентированных с помощью магнитного поля, использовались для изготовления мембран. С этой целью суспензия, содержащая 20–40 мг л⁻¹ УНТ, ориентированных в магнитном поле напряженностью 25 Тл в растворителе Triton-X, пропускалась с помощью шприца под давлением около 1,5 атм через фильтр, в качестве которого использовалась нейлоновая мембрана диаметром 25 мм с размером пор 0,2 мкм. Осажденная на мемbrane черная пленка характеризуется более высоким коэффициентом отражения, чем стандартная тканеподобная структура, получаемая в отсутствие магнитного поля. Пленка легко разделяется на длинные полоски, направление которых совпадает с направлением магнитного поля. Измерения показывают, что плотность упаковки УНТ в мембране составляет примерно 50 % от предельно достижимого значения для УНТ с индексами хиральности (10, 10). Полученные мембранны обладают необычными оптическими характеристиками. Так, коэффициент диффузного отражения поляризованного излучения зависит от ориентации направления поляризации относительно направления магнитного поля.

Наряду с цитированными публикациями плотный гибкий материал из нанотрубок был изготовлен и

исследован также в работах [108–112]. Так, в [108] сообщается о создании пленок из однослойных допированных УНТ, имеющих высокую прозрачность и в 20 раз более высокую электропроводность, чем в [104]. Для получения подобных пленок использовалось осаждение аэрогеля из УНТ [110], осаждение методом Ленгмюра–Блоджетт [111], метод литья из концентрированной серной кислоты [112].

В качестве еще одной разновидности гибкого двумерного материала на основе УНТ следует упомянуть двумерную сеть из однослойных УНТ, формируемую уже на стадии синтеза [113]. Образцы такого материала были произведены методом CVD в трехсекционной кварцевой трубе, помещенной в двухсекционную печь. В качестве катализатора использовалась мелкодисперсная смесь ферроцена с серой в мольном отношении 16 : 1. Указанная смесь помещалась в первую секцию печи, выдерживаемую при температуре 55 °C, через которую прокачивался аргон атмосферного давления с небольшой примесью (на уровне 0,1 %) ацетилена. Этот газ вместе с некоторым количеством сублимированного катализатора подавался через узкую соединительную трубку в реакционную камеру, помещенную во вторую секцию печи, температура которой поддерживалась на уровне 1100 °C. Термокаталитическое разложение ацетилена на поверхности катализатора приводило к образованию двумерной сети, составленной из однослойных УНТ, на кремниевой подложке, помещенной на выходе из реакционной камеры. Как следует из результатов наблюдений, выполненных с помощью просвечивающего электронного микроскопа и ACM, сеть составлена из однослойных УНТ диаметром 0,7–3 нм. Важной особенностью полученных сетей является тот факт, что входящие в ее состав нанотрубки не объединены в жгуты. Еще одной отличительной чертой этого объекта является плавный характер изгибов нанотрубок при практически полном отсутствии коленообразных и спиралевидных изгибов. Кроме того, отмечается возможность управления плотностью получаемых сетей, которая, с одной стороны, зависит от положения точки на подложке, а с другой стороны, в оптимальном режиме синтеза пропорциональна длительности процесса синтеза.

Из общих соображений следует, что такие показатели, как прочность и жесткость макроскопического материала, изготовленного из УНТ, должны быть ниже, чем соответствующие параметры, измеренные для индивидуальной нанотрубки. Причиной такого снижения механических характеристик могут быть как неизбежные структурные дефекты, которые определяют предельную прочность материала на разрыв и число которых естественно возрастает с ростом размера образца, так и слабое ван-дер-ваальсово взаимодействие соседних нанотрубок, входящих в состав материала, друг с другом. На эффект снижения прочности макроскопического материала на основе УНТ указывают, в частности, результаты измерений прочностных характеристик лент, полученных из многослойных нанотрубок [114]. Подобные ленты длиной 10 см, толщиной 4–40 мкм и шириной 50–140 мкм были сформированы в результате обработки УНТ кислотой при 100 °C, как это описано в работе [115]. Части ленты были подвергнуты графитизации в аргоне в течение 2 ч при 2200 °C и давлении 5 атм. В результате этой процедуры плотность ленты возросла с

1,1 до 1,5 г см⁻³, а модуль Юнга, измеренный стандартным методом, увеличился с 2,4 до 6 ГПа. Электросопротивление лент измерялось четырехконтактным методом в диапазоне температур 4–300 К. При комнатной температуре величина удельного сопротивления для различных необработанных лент оказалась в диапазоне $(4,4\text{--}12,6) \times 10^{-4}$ Ом см. Для большинства лент температурная зависимость сопротивления имеет падающий характер, что указывает на их полупроводниковые свойства. Однако для одной из лент эта зависимость имеет минимум при $T = 260$ К, что указывает на ее металлическое поведение в области высоких температур и неметаллические свойства при $T < 260$ К.

3.2. Полимеры и композиционные материалы на основе углеродных наноструктур

Проблема получения и использования композитных материалов, представляющих собой полимер с добавлением некоторого количества углеродных наноструктур (УНС) — фуллеренов или УНТ, — стала актуальной вскоре после открытия таких структур. Указанные структуры содержат двойные углеродные связи, что позволяет присоединять к ним различные радикалы, химические соединения и полимерные цепочки. Тем самым добавление УНС в полимер может привести к удлинению полимерных цепочек и, следовательно, к повышению механических характеристик такого композиционного материала. Кроме того, добавление в полимер углеродных нанотрубок, имеющих уникальные прочностные характеристики, может при определенных условиях привести к существенному повышению прочностных свойств материала. Учитывая относительно низкий удельный вес УНС, их высокую пластичность и термическую стабильность, можно предположить, что создание композиционных материалов на основе УНС окажет революционное воздействие на материаловедение.

Число публикаций, посвященных получению и исследованию композиционных материалов, довольно велико (см., например, [23, 24, 116–144]). Эти работы отличаются друг от друга типом полимерного материала, используемого в качестве матрицы, характеристиками, степенью очистки и количеством нанотрубок, вводимых в полимер, а также характером исследования, выполняемого с полученным композиционным материалом. В качестве полимерной матрицы использовались эпоксидные смолы [116, 120, 124, 137]; нефтяные смолы [117]; полигидроксиаминоэфир (РНАЕ) [118]; полидиметилсиликсановая резина (ПДМС) [119]; трехкомпонентный термопластичный эластомер стирол/изопрен/стирол (СИС) [119]; эластомер на основе нематического жидкого кристалла (ЖКЭ) в монодоменной и полидоменной форме [119]; полиуретан/диакрил [121]; полиметилметакрилат (ПММА) [122, 126]; поливиниловый спирт (ПВС) [123]; поли(3-октилтиофен) [128, 135]; поли(*p*-фенилен/винилиден) (ПФВ) [129, 130, 133]; полиимидная смола [134]; полипиррол [23, 144]; полианилин [144]; полиакрил-нитрил (ПАН) [138, 139]; диметилформамид (ДМФ) [140]; поли(бифенол-*A*)карбонат [141]; поликарбонаты различного сорта [136, 142]; полидиметилсиликсан [143]. В качестве присадки к полимерному материалу использовались как многослойные, так и однослойные нанотрубки, синтезированные либо электродуговым методом, либо методом лазерной абляции, либо методом химического осаждения паров.

Основная проблема, возникающая при попытке повышения механических характеристик полимеров в результате добавления УНТ, связана с необходимостью обеспечения передачи усилия от полимерной матрицы к внедренным в нее нанотрубкам. В случае, если взаимодействие поверхности УНТ с молекулами полимера имеет ван-дер-ваальсову природу, нанотрубка при наложении на материал механической нагрузки практически свободно перемещается по объему полимера, или, как говорят, ведет себя подобно "волосу в пироге". В этом случае добавление нанотрубок в полимерный материал слабо влияет на механические свойства последнего и может даже привести к их ухудшению. Реальное улучшение механических параметров полимерного материала в результате введения в него УНТ может быть достигнуто в случае, если поверхность нанотрубки связана с молекулами полимера химическим взаимодействием, характерная энергия которого в десятки раз превышает соответствующее значение энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия. Тем самым проблема повышения прочностных свойств композиционных материалов путем добавления УНТ сводится к проблеме сопряжения поверхности УНТ с молекулами полимера с целью обеспечения максимально эффективного химического взаимодействия между ними.

Отметим, что в случае использования для упрочнения композиционных материалов многослойных УНТ возникает еще одна проблема, связанная с относительно слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием между соседними слоями нанотрубки. В силу этого обстоятельства реальное упрочнение материала достигается только за счет внешнего слоя многослойной нанотрубки, и то если его поверхность хорошо взаимодействует с полимерной матрицей. Тем самым эффект упрочнения за счет внедрения в материал многослойных УНТ оказывается в *N* раз ниже, чем в случае однослойных УНТ (*N* — число слоев в нанотрубке).

Одной из первых работ, где детально исследуется механизм передачи нагрузки при сжатии и растяжении композитов, содержащих УНТ, стала публикация [116], в которой в качестве исходной матрицы использовалась эпоксидная смола. Многослойные УНТ в количестве 5 мас.% были диспергированы в эпоксидной смоле с помощью УЗ обработки. Затем композиты были зафиксированы в течение 2 ч при температуре 100 °C с помощью отвердителя на основе тирантилен-тетраамина. Как показывает изображение образцов, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа, большинство нанотрубок, входящих в состав композита, изогнуты либо сплетены друг с другом. Цилиндрические образцы композита длиной 25 мм и диаметром 12,5 мм исследовались с точки зрения механических характеристик. Растяжение УНТ определялось по второй гармонике пика комбинационного рассеяния (2700 см⁻¹). Измерения показывают, что при введении в эпоксидную смолу 5 % УНТ модуль Юнга возрастает от $3,1 \pm 0,2$ до $3,71 \pm 0,5$ ГПа, в то время как значения модуля сжатия для таких образцов составляют $3,63 \pm 0,25$ и $4,5 \pm 1,5$ ГПа соответственно. Обнаруженное различие в сдвигах пика комбинационного рассеяния при сжатии и растяжении приписывается более плохой передаче нагрузки при растяжении по сравнению со сжатием. Как видно, эффект упрочнения материала в результате добавления многослойных УНТ относи-

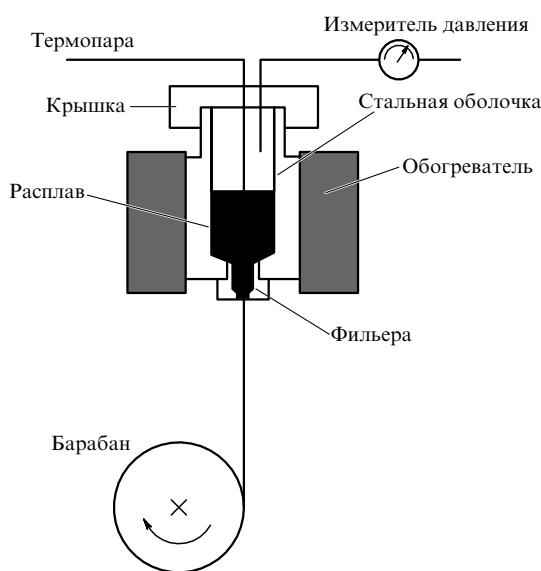


Рис. 13. Схема устройства для получения полимерных нитей на основе УНТ [117].

тельно невелик, что, по-видимому, обусловлено слабым взаимодействием между слоями нанотрубки, в результате которого нагрузку испытывает только внешний слой.

Использование однослойных УНТ в целях повышения прочностных характеристик композиционных материалов приводит к более высоким результатам, чем в случае многослойных нанотрубок. Это продемонстрировано уже в одной из ранних работ на данную тему [117], где с целью повышения механических характеристик нитей на основе нефтяной смолы в нее добавлены однослойные УНТ. Коммерческие образцы нанотрубок очищались стандартными методами с использованием многократного промывания в дистиллированной воде и соляной кислоте. Смола, которая при комнатной температуре находится в твердом состоянии, растворялась в хинолине путем перемешивания при 60 °C в течение 2 ч. Затем вязкий горячий раствор с добавлением 1, 5, 8 и 10 мас.% УНТ в течение 2 мин подвергался интенсивной УЗ обработке, что приводило к диспергированию нанотрубок. После этого хинолин полностью удалялся с помощью вакуумной обработки. Охлажденные образцы твердой консистенции измельчались и поступали в аппарат для получения волокон, схема которого приведена на рис. 13. Обогреваемый резервуар, находящийся под давлением азота (около 5 атм), имеет фильтрное отверстие диаметром 0,3 мм. Через это отверстие выдавливается нить, которая наматывается на барабан с регулируемой скоростью вращения. При температуре резервуара 310 °C и скорости вращения барабана 400 оборотов мин⁻¹ получаются композитные нити диаметром около 18 мкм. Выполненные эксперименты показывают, что оптимальная температура смеси, обеспечивающая образование непрерывных нитей при высокой скорости вращения, возрастает на 10 °C при увеличении содержания УНТ в смеси на 2 мас.%. Такая зависимость обусловлена возрастанием вязкости расплава с повышением содержания нанотрубок. При содержании УНТ выше 8 % образование нитей не происходит, что связано со слишком высоким значением вязкости рас-

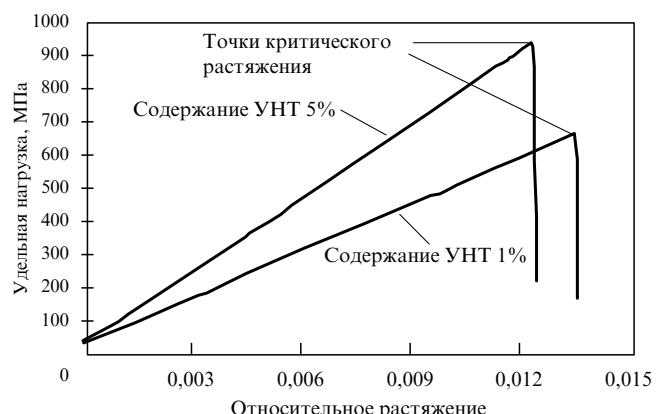


Рис. 14. Зависимость относительного растяжения композитных нитей от приложенного усилия [117].

плава. Нити, полученные при более низких содержаниях УНТ, были стабилизированы в результате окисления в потоке воздуха (1 л мин⁻¹) при нагреве до 310 °C со скоростью 1 °C мин⁻¹. Стабилизированные таким образом нити подвергались карбонизации в цилиндрическом реакторе в потоке азота (2 л мин⁻¹), нагреваемом до температуры 1100 °C со скоростью 20 °C мин⁻¹.

Результаты измерения механических характеристик полученных нитей показаны на рис. 14. Наклон зависимостей нагрузки от относительного растяжения представляет модуль упругости нити E , а максимальное растяжение, соответствующее разрыву нити, представляет прочность нити на разрыв σ . Значения этих параметров, установленные на основании обработки результатов измерений, приведены в табл. 7. Наряду с механическими характеристиками в работе [117] были измерены значения электрического сопротивления нитей при различном содержании УНТ в композите. Эти измерения, результаты которых также суммированы в табл. 7, проводились при постоянном токе 1 мА. Как следует из представленных данных, добавление в смолу УНТ на уровне 5 % приводит к почти двукратному повышению прочности на разрыв, более чем двукратному увеличению модуля упругости и более чем трехкратному увеличению электрической проводимости композитных нитей.

Таблица 7. Результаты измерений прочности на разрыв, модуля упругости и электрического сопротивления композитных нитей, полученных при различном содержании УНТ в смеси

Содержание УНТ в композите, мас.%	0	1	5
Прочность на разрыв, МПа	570	620	850
Модуль упругости, ГПа	34	41	78
Удельное сопротивление, мОм см	8,4	2,6	2,2

Изменение механических свойств полимерного материала в результате введения в него УНТ зависит, в частности, от степени упорядочения нанотрубок в материале. Очевидно, что при наличии в полимерном материале продольно упорядоченных нанотрубок должна наблюдаться пространственная анизотропия механических характеристик материала, что может оказаться важным для некоторых его применений. Зависимость механических свойств полимерных материалов от сте-

пени упорядочения нанотрубок установлена экспериментально авторами работы [118], которые использовали для этой цели многослойные УНТ, полученные стандартным электродуговым методом. Содержание наночастиц в исходном образце сажи, оцененное на основании наблюдений с помощью просвечивающего электронного микроскопа, составило 30 %. В качестве полимерной матрицы использовался термопластичный полимер полигидроксиаминоэфир (РНАЕ), отличающийся хорошими растворимостью и механическими свойствами. Тонко измельченный образец УНТ подвергался ультразвуковой обработке в хлороформе в течение часа при комнатной температуре, после чего в полученную однородную суспензию добавлялся РНАЕ. Содержание нанотрубок в композитном материале достигало 50 %. В результате УЗ обработки и просушки этой суспензии получалась черная тонкая пленка, которая разрезалась на полоски размером 5 × 3 мм. Полоски подвергались механическому растяжению при постоянном усилии и температуре около 100 °C. При этом относительное удлинение полоски могло достигать 500 % без разрушения. По достижении желательной степени удлинения полоски образец охлаждался, и нагрузка снималась. Исходные образцы, а также образцы, подвергнутые растяжению, исследовались при комнатной температуре с помощью рентгеновского дифрактометра. Измерения показывают, что растяжение материала, вызывающее его удлинение на 330 %, приводит к ориентационному упорядочению 58 % нанотрубок. Это упорядочение носит перманентный характер и сохраняется в течение длительного периода после снятия нагрузки.

Наряду с рентгеновской дифрактометрией эффект упорядочения УНТ в композитных материалах был исследован с помощью просвечивающего электронного микроскопа. С этой целью из данного материала с помощью алмазного лезвия были нарезаны мембранны толщиной 90 нм. Наблюдения указывают на равномерное заполнение полимерного материала нанотрубками, а также на упорядоченное расположение УНТ в образцах, подвергнутых растяжению.

Роль упорядочения в механическом поведении полимеров, модифицированных нанотрубками, отмечена также в недавней работе [119], авторы которой использовали в своих экспериментах промышленные образцы многослойных УНТ чистотой выше 95 % с внешним диаметром 60–100 нм, внутренним диаметром 5–10 нм и длиной 5–15 мкм. В качестве полимерной матрицы использовались три типа материалов: полидиметилсиликсановая резина (ПДМС); трехкомпонентный термопластичный эластомер стирол/изопрен/стирол (СИС) и эластомер на основе нематического жидкого кристалла (ЖКЭ) в монодоменной и полидоменной форме. Образцы ПДМС содержали 0, 0,02, 0,3, 0,5, 1, 2, 3, 4, 7 % УНТ и обозначались символами ПДМС, ПДМС0,02 и т.п.; образцы СИС содержали 0,01 % УНТ и обозначались символом СИС0,01; монодоменные образцы ЖКЭ содержали 0 и 0,02 % (моно-ЖКЭ0,02), а полидоменные образцы ЖКЭ — 0 и 0,015 % УНТ (поли-ЖКЭ0,015). Образцы полимеров с добавлением нужного количества УНТ готовили стандартными методами с использованием процедуры длительного тщательного перемешивания, умеренного нагрева и центрифугирования.

Степень упорядочения УНТ в полимере исследовалась методом широкоугольной рентгеновской дифрак-

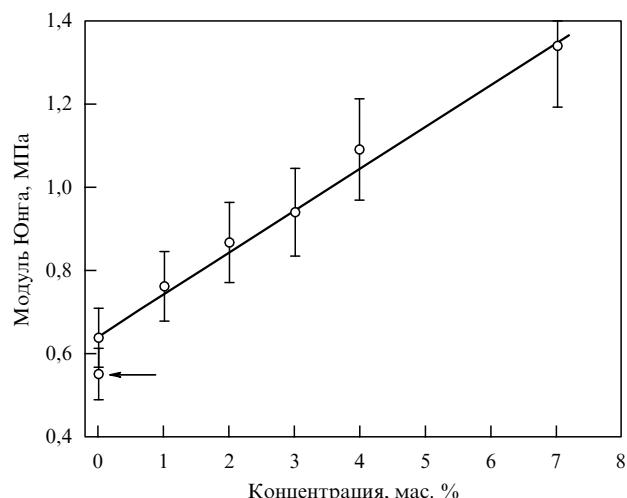


Рис. 15. Зависимость модуля Юнга нанокомпозита ПДМС от содержания многослойных УНТ [119].

ции. Прежде всего были проведены измерения зависимости параметра ориентационного упорядочения от растяжения образца. Обнаружено, что явление упорядочения носит обратимый характер. Измерения указывают на монотонный рост параметра упорядочения с ростом степени растяжения. Характер зависимости близок к корневой, причем 100%-ное растяжение соответствует степени упорядочения 0,25. Воздействие ИК облучения на образцы исследовалось при определенном растяжении материала. При этом в зависимости от величины растяжения такое воздействие приводит либо к дальнейшему растяжению образца (при малых растяжениях), либо к сжатию (при больших растяжениях). Подобное поведение наблюдается для всех исследованных образцов. Сила, возникающая при облучении, достигает десятков килопаскалей. Ее конкретное значение определяется уровнем предварительного растяжения, концентрацией УНТ и типом полимерного материала.

Результаты измерения зависимости модуля Юнга нанокомпозита ПДМС от содержания многослойных УНТ показаны на рис. 15. Как видно, добавление в полимер нанотрубок приводит к пропорциональному увеличению модуля упругости материала. Измерения, выполненные для других полимеров, дают следующие значения модуля Юнга: моно-ЖКЭ0,02, $E = 0,2$ МПа; поли-ЖКЭ0,015, $E = 0,2$ МПа; СИС0,01, $E = 0,6$ МПа.

Наряду с измерением модуля Юнга авторы работы [119] выполнили эксперимент по исследованию механического поведения нанокомпозиционных материалов с добавлением УНТ под действием ИК облучения. Исследуемые образцы полимерных материалов представляли собой полоски площадью 1,5 × 30 мм и толщиной 0,2 мм. Полоска, длина которой измеряется микрометром с точностью 1 мкм, закрепляется в раме, обращенной к источнику излучения. Сила, прилагаемая к образцу, контролируется с помощью динамометра. С фронтальной и тыльной поверхностей образца помещались две термопары, позволяющие определять температуру поверхности. Источник излучения с шириной полосы около 200 нм и максимумом на длине волны 675 нм, расположенный на расстоянии 2 см от образца, обеспечивал интенсивность облучения на уровне 1,5 мВт см⁻². Результаты выполненного эксперимента указывают на

возникновение в полимерном материале механического напряжения вследствие его облучения. Характерная величина напряжения при указанных выше значениях параметров образца и интенсивности облучения составляет несколько десятков килопаскалей. При этом величина напряжения, измеренная в зависимости от концентрации УНТ в образце, представляет собой немонотонную функцию с максимумом при концентрации 2 мас.%. Измерения, выполненные с помощью термопар, показали, что повышение температуры в результате облучения не превышает 15–20 °С, так что действие облучения не сводится к чисто тепловому эффекту. Природа обнаруженного эффекта возникновения напряжений в композиционном материале под действием светового облучения пока до конца не изучена, однако можно предполагать, что облучение способствует образованию химических связей между нанотрубками и материалом полимерной матрицы. Снижение интенсивности наблюдаемого эффекта при концентрации нанотрубок более 2 % может быть обусловлено повышением роста влияния взаимодействия между соседними УНТ на результат измерения нагрузки.

Наряду с упорядочением важную роль в проблеме упрочнения полимерных материалов с помощью УНТ играет степень объемной однородности композита. Поскольку при использовании стандартных процедур синтеза исходные образцы материала, содержащего УНТ, образуют жгуты, включающие в себя порядка сотни плотноупакованных индивидуальных нанотрубок, на практике бывает чрезвычайно трудно обеспечить однородное заполнение такими нанотрубками полимерного материала. Как показывают результаты многочисленных наблюдений, при недостаточном внимании к проблеме обеспечения однородного перемешивания образцы композитного материала могут содержать пустоты и неоднородности, наличие которых негативно сказывается на механических характеристиках УНТ. На это, в частности, указывают результаты наблюдений [120], проведенных в отношении композиционного материала с добавлением однослойных УНТ. В качестве объекта исследования использовались образцы эпоксидной смолы, содержащие добавку однослойных УНТ диаметром 1,4 нм, синтезированных методом лазерной аблации. Сuspензия УНТ в этаноле в течение 2 ч подвергалась УЗ обработке с целью отделения нанотрубок друг от друга. Композиционный материал был получен механическим перемешиванием супензии с жидкой эпоксидной смолой без отвердителя, после чего смесь высушивалась в течение 10 ч в вакууме при температуре 50 °С. Затем добавлялся отвердитель, после чего смесь вновь на 10–15 мин помещалась в вакуумную камеру с целью удаления сорбированного воздуха. Изготовленные из полученного материала пленки толщиной 200 мкм выдерживались на воздухе в течение 24 ч, после чего в течение 3 ч прогревались при температуре 72 °С и медленно охлаждались. Это придавало нанотрубкам начальное механическое напряжение. Затем с помощью алмазного ножа из пленки нарезались слои толщиной 70–100 нм, которые помещались на медную сетку для исследования в просвечивающем электронном микроскопе. Наблюдения указывают на наличие в исследуемых образцах пустот, имеющих характер продольных эллиптических разломов. Иногда эти разломы пересекаются жгутами нанотрубок, которые подвергаются

механическому напряжению в результате тепловых эффектов, обусловленных действием электронного пучка микроскопа. Указанное напряжение вызывает разрушение некоторых жгутов, которое хорошо видно на микроизображениях образцов. Результат эксперимента свидетельствует о высоком качестве соединения (адгезии) индивидуальных УНТ с эпоксидным материалом, которое оказывается значительно прочнее, чем связь нанотрубок, входящих в состав жгутов.

Неоднородный характер заполнения полимерной матрицы нанотрубками приводит к повышенной хрупкости композиционного материала, которая проявляется в разрушении индивидуальных нанотрубок при относительно невысоких нагрузках. Такое явление наблюдалось в работе [121], в которой объектом исследования служили многослойные УНТ, полученные стандартным электродуговым методом. После осуществления рутинной процедуры очистки в этаноле, просушивания и диспергирования на стеклянной подложке УНТ вводились в полимер, в качестве которого использовался олигомер жидкий уретан/диакрил. С помощью лезвия на подложке создавался слой жидкой пленки толщиной около 200 мкм, который затем полимеризовался в результате двухминутного облучения УФ лампой мощностью 300 Вт. Это приводило к образованию аморфной жесткой полимерной пленки, из которой вырезались прямоугольные образцы. Исследования механических свойств указанных образцов производилось с помощью стандартного устройства, обеспечивающего увеличение нагрузки со скоростью 50 мкм мин⁻¹. Это позволило определить значения модуля Юнга (2 ГПа), прочности (0,6 ГПа) и разрушающей деформации (0,075), которые характерны для высококачественных полимеров на основе эпоксидных смол, широко используемых в композиционных материалах. После механических испытаний полимерная пленка была разрезана с помощью алмазного ножа на слои толщиной 70 мкм в направлении, параллельном поверхности. Наблюдения с помощью просвечивающего электронного микроскопа показывают, что нанотрубки, находящиеся внутри полимера, содержат множественные разрывы, обусловленные механическим воздействием. Оценка напряжения разрыва получается на основании выражения

$$\sigma_{\text{NT}} = \frac{E_{\text{NT}}}{E_m} \sigma_m \approx 5,5 \text{ ГПа},$$

где $E_{\text{NT}} = 1,8$ ТПа — модуль Юнга нанотрубок, $E_m = 2$ ГПа — модуль Юнга полимерной матрицы, $\sigma_m = 0,6$ ГПа — приложенная нагрузка. Обработка микроизображений привела к значениям приведенной длины фрагмента $l/D_{\text{NT}} = 5–20$ (D_{NT} — внешний диаметр нанотрубки).

Степень однородности композиционного материала, содержащего нанотрубки, существенно зависит от их концентрации. При малых концентрациях присадки легче достигается высокая степень однородности материала, поскольку при этом удается диспергировать жгуты, содержащие нанотрубки. С ростом концентрации УНТ начинает негативно проявляться их жгутовая структура, в силу которой между различными жгутами, по-разному ориентированными в полимерной матрице, образуется свободное пространство, заполняемое полимерным материалом. Наличие таких участков снижает

механические свойства композиционного материала. Описанный механизм снижения степени однородности композиционного материала с ростом концентрации УНТ продемонстрирован количественно авторами работы [126], которые получили композиты на основе несопряженного полимера полиметилметакрилата (ПММА) с добавлением однослойных УНТ. Степень однородности материала и характер распределения УНТ в нем исследуются с помощью сканирующего электронного микроскопа. Однослойные нанотрубки, синтезированные стандартным электродуговым методом, использовались без последующей очистки. Дуговой разряд между двумя графитовыми электродами горел при давлении He 0,66 бар. В качестве катализатора использовалась мелкодисперсная смесь Y и Ni с содержанием 1 и 4,2 ат.% соответственно. Полученный в результате термического разложения графита материал содержал до 70 % однослойных УНТ, собранных в жгуты диаметром 5–20 нм и длиной около 1 мкм, а также частицы металлического катализатора, аморфного и графитоподобного углерода. Суспензия этого материала в толуоле подмешивалась в различных количествах (1; 2,5; 5; 7,5; 10 и 20 мас.%) к ПММА, после чего в течение 24 ч подвергалась УЗ обработке. Тонкие пленки композита наносились на очищенную поверхность кристалла KBr (для исследования спектров комбинационного рассеяния) и на стеклянную подложку (для наблюдений с помощью сканирующего электронного микроскопа).

Наблюдения показывают, что композиты с содержанием УНТ 20 % включают в себя значительное количество агрегатов, в состав которых входит небольшое количество соединенных в жгуты нанотрубок и значительное количество частиц графита и аморфного углерода. Максимальное количество таких больших агрегатов наблюдается в центральной области образца. В образце с содержанием УНТ 7,5 % в составе агрегатов преобладают объединенные в жгуты нанотрубки, а наличие углеродных частиц не столь заметно. В образце с концентрацией УНТ 1 % наблюдается более однородное распределение жгутов, в то время как число агрегатов во всем объеме образца незначительно. Анализ, выполненный на основе спектров КР, показывает, что материал полимера заполняет пространство между нанотрубками в жгутах и тем самым разрушает их упорядоченную структуру.

Степень однородности заполнения полимерной матрицы нанотрубками может быть повышена в результате модификации метода получения композитного материала. С этой точки зрения заслуживает внимания подход, основанный на использовании расплава [142]. В качестве исходного материала применяется композит полимер/УНТ, который вводится в чистый полимер и размешивается в полученном расплаве. Исходный композит представляет собой поликарбонаты различного сорта, содержащие 15 % УНТ. При этом в качестве присадки к полимерному материалу используются либо многослойные нанотрубки диаметром 10–15 нм и длиной 1–10 мкм, выращенные методом CVD, либо многослойные УНТ со степенью очистки выше 95 %, диаметром 20–50 нм и длиной до 100 мкм, выращенные методом термокатализитического осаждения в парах, либо однослойные УНТ диаметром 1–1,3 нм. Приготовление композита производилось в течение нескольких

минут при температурах 260–280 °С с помощью коммерческого компаундера, осуществляющего перемешивание со скоростью 50 об. мин⁻¹. Полученные образцы композитных материалов, нарезанные либо на тонкие пластинки размером 20 × 3 мм, либо на диски диаметром 20 мм, подвергались исследованиям с помощью сканирующего электронного микроскопа, а также механическим испытаниям. Согласно измерениям модуль Юнга композитов монотонно возрастает с увеличением содержания УНТ. Максимальное значение модуля Юнга при содержании УНТ 7 % составляет порядка 900 МПа, что примерно на 50 % превышает соответствующее значение для чистого полимера. Наряду с этим измерялись зависимости электрического сопротивления от содержания УНТ и от частоты изменения электрического поля. Измерения указывают на наличие переколяционного порога при содержании УНТ в материале от 0,5 до 1,5 %, в зависимости от сорта полимера и типа УНТ. Превышение этого порога вызывает резкий спад удельного сопротивления образца с величины порядка 10¹¹ Ом см до уровня 10 Ом см. Столь низкое значение переколяционного порога указывает на высокую степень однородности заполнения полимера нанотрубками.

Альтернативный подход к проблеме получения нанокомпозитов с присадкой УНТ основан на использовании электрохимических методов [23]. В силу своей хорошей проводимости нанотрубки могут быть эффективно использованы в качестве электрода электрохимического элемента, что открывает возможность осуществления покрытия индивидуальных нанотрубок полимерной пленкой. Хорошо ориентированные многослойные УНТ были синтезированы методом CVD на подложке из Ti с использованием Ni катализатора, полученного магнетронным распылением. В зависимости от толщины слоя Ni и длительности процедуры роста, диаметр нанотрубок изменялся в диапазоне 30–120 нм, а длина — от 5 до 13 мкм. Пленка полипиррола наносилась электрохимическим методом в нейтральной среде азота на каждую из хорошо ориентированных нанотрубок. При этом использовался водный раствор (17,3 М) пиррола и 0,1 М LiClO_4 . В стандартной трехэлектродной схеме потенциал изменялся со скоростью 5 мВ с⁻¹ в диапазоне от 0 до 0,8 В. В качестве контр-электрода использовалась платиновая проволочка, а опорным электродом служил насыщающий каломельный электрод. Для получения однородного покрытия нанотрубки обрабатывались в 15%-ном водном растворе HNO_3 . УНТ, покрытые пленкой полипиррола, изучались с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Результаты наблюдений приведены в табл. 8, из которой следует, что толщина покрытия с хорошей точностью пропорциональна прошедшему заряду.

Как уже отмечалось, степень влияния добавления УНТ на механические характеристики композита зави-

Таблица 8. Свойства УНТ, покрытых слоем полипиррола

№	Отношение диаметра к длине УНТ, нм мкм ⁻¹	Удельный заряд Q , мКл см ⁻²	Толщина пленки d , нм	Отношение Q/d , мКл см ⁻² нм ⁻¹
1	90–110	86,1	10	8,61
2	80–100	207,9	22	9,45
3	100–120	681,9	76	8,97
4	30–50	1308,6	93	14,07

сит от эффективности взаимодействия поверхности нанотрубки с молекулами полимерной матрицы. Для некоторых типов полимеров такое влияние может быть весьма радикальным. Примером такого радикального влияния может служить работа [122], где в качестве полимерной матрицы использовался полиметилметакрилат (ПММА), имеющий средний молекулярный вес 49000. Многослойные УНТ были получены стандартным электродуговым методом и использовались без последующей очистки. Образцы получали при смешивании 0,4 г ПММА со скоростью 120 оборотов мин⁻¹ в течение 20 мин при 200 °C с различными количествами УНТ. Затем полученные образцы в течение 5 мин подвергались сжатию до 80–90 атм при температуре 210 °C, что приводило к образованию серой прозрачной пленки. Эта пленка разрезалась с помощью ультратонкого ножа, после чего полученные образцы исследовались с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Наряду с этим образцы подвергались термогравиметрическому анализу (ТГА) в среде азота в диапазоне температур от комнатной до 700 °C, а также динамическому механическому анализу (DMA). Изображения композита, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа, показывают, что он не содержит агломератов УНТ и видимых изломов; это свидетельствует о высокой степени однородности полученных образцов. Результаты термогравиметрического анализа указывают на повышение температуры разрушения полимера с ростом количества добавленных УНТ. В то время как чистый ПММА начинает деградировать при 320 °C и полностью разрушается при 430 °C, образец, содержащий 26 % УНТ, начинает деградировать при 350 °C и разрушается до чистых УНТ при 450 °C.

Механические свойства полимерных композитов исследовались методом DMA в атмосфере азота при частоте 1 Гц и изменении температуры от комнатной до 150 °C со скоростью 3 °C мин⁻¹. В основе метода лежит измерение модуля накопления (storage modulus) и модуля потерь в зависимости от времени, температуры или частоты при осциллирующей нагрузке. Измерения показывают, что в исследуемом температурном диапазоне величина модуля накопления монотонно падает с температурой от величины порядка 1 ТПа до значений в области 1 ГПа. При этом добавление к полимеру УНТ приводит к двух-трехкратному повышению модуля накопления при комнатной температуре и к 5–27-кратному увеличению этого параметра при температуре 120 °C. Это отражает эффект увеличения жесткости полимера при введении УНТ.

Введение УНТ в полимерную матрицу приводит не только к улучшению механических характеристик такого композиционного материала, но также открывает новые возможности использования УНТ в электронике. В частности, материалы подобного типа, обладающие повышенной гибкостью и эластичностью в сочетании с хорошими проводящими свойствами, могут быть эффективно использованы в качестве холодных эмиссионных катодов [128, 130]. Как установлено в результате экспериментальных исследований [128], погружение углеродных нанотрубок в полимер улучшает их эмиссионные характеристики. В этой работе в качестве полевого эмиттера использовался композитный материал на основе поли(3-октилтиофена) (ПЗОТ) с добавлением однослойных УНТ. Исходная чистота нанотрубок соста-

вляла 60 %. В качестве подложки использовалась кремниевая пластина, на которую наносился раствор УНТ и ПЗОТ в хлороформе. В результате последующего испарения хлороформа при комнатной температуре на подложке формировался тонкий слой композитного материала, содержащего нанотрубки.

Полученный таким образом холодный катод площадью 0,25 см² исследовался в отношении эмиссионных характеристик. Измерения проводились в вакууме 10⁻⁶ торр при межэлектродном расстоянии 80 мкм. Электронная эмиссия наблюдалась при напряженностях электрического поля выше 2,2 В мкм⁻¹, а при напряженности 4 В мкм⁻¹ ток эмиссии достигал 0,6 мА см⁻². Если композит УНТ–ПЗОТ покрывался тонкой пленкой нанотрубок, пороговое значение напряженности электрического поля снижалось до величины 0,8 В мкм⁻¹. Измеренные эмиссионные вольт-амперные характеристики образцов лишь в относительно узкой области значений приложенного напряжения соответствуют известной теоретической зависимости Фаулера–Нордгейма. Полученные на основании этой зависимости значения коэффициента усиления электрического поля находятся в пределах между 700 и 1580, в зависимости от типа использованного образца. Максимальное значение указанного параметра (1580) достигается в случае, когда слой УНТ помещен на поверхности композитного материала. Столь высокое значение коэффициента усиления не может быть объяснено только геометрическими соображениями, на основании известного аспектного отношения УНТ. Авторы объясняют его эффектом образования узкой переходной области на границе между полимерным материалом и нанотрубками.

Многослойные УНТ также использовались для создания композиционного материала, обладающего хорошими эмиссионными характеристиками [130]. Материал был получен при введении УНТ диаметром около 20 нм и длиной порядка 1 мкм, синтезированных электродуговым методом, в полимер на основе поли(*m*-фенилен/винилен-*co*-2,5-диоктиокси-*p*-фенилен/винилен) (PmPV). Раствор полимера в толуоле с добавлением УНТ в течение 1 мин подвергался интенсивной УЗ обработке, после чего обрабатывался в течение часа с помощью звуковой волны малой интенсивности. В результате длительной выдержки и фильтрации раствор освобождался от примесей графитовых частиц. Пленка полученного таким образом композитного материала толщиной 80 нм наносилась на стеклянную подложку с золотым покрытием. Эмиссионные характеристики таких пленок изучались при использовании анода с люминесцентным покрытием. Межэлектродное расстояние поддерживалось на уровне 100 мкм. Измерения, выполненные для образцов с содержанием УНТ 0,44–7 мас.%, показывают, что эмиссионные вольт-амперные характеристики катодов хорошо соответствуют классической зависимости Фаулера–Нордгейма. Измерения указывают на снижение порогового значения напряженности электрического поля, обеспечивающего ток эмиссии на уровне 10 нА, от величины 14,5 В мкм⁻¹ при содержании УНТ в полимере 0,44 % до 8,4 В мкм⁻¹ при содержании УНТ 7 %. Выполненные на основании указанных измерений оценки коэффициента усиления электрического поля дают слабый рост этого параметра в диапазоне 330–390 при увеличении содержания УНТ. Знание величины пороговой напряженности электрического поля и коэф-

Таблица 9. Электрическое сопротивление (R), проводимость (σ) и прозрачность (T) композитных пленок, полученных для различных полимеров с добавлением УНТ при различных значениях плотности тока при осаждении (j) и времени осаждения (τ) [144]

Композит Параметр \ Композит	УНТ	УНТ-ПА	УНТ-ПП- ПТС	УНТ-ПП- ПТС	УНТ-ПП- ПТС	УНТ-ПП- ПТС	УНТ-ПП- PF_6	УНТ-ПП- PF_6
$j, \text{ мА см}^{-2}$			0,6	1,0	0,24	0,99	0,15	0,05
$\tau, \text{ мин}$		20–45	6	7	10	30	10	12
$R, \text{ кОм}$	6,6	2,5	1,1–7	1,5–10	1,5–10	3,2–15	19–30	110
$\sigma, \text{ См} \text{ см}^{-1}$	20	55	60–10	44–7	43–7	19–10	3,5	0,60
$T, \%$	90	62–90	75	45–75	75–83	85	75–80	77–90

фициента усиления поля позволяет определить концентрационную зависимость локального порогового значения напряженности с учетом эффекта усиления. Соответствующая обработка данных приводит к слабо падающей зависимости локальной пороговой напряженности от содержания УНТ в образце. Авторы объясняют подобную зависимость переколяционными эффектами, в силу которых проводимость материала, содержащего неупорядоченную сеть проводников, степенным образом возрастает с ростом содержания проводников.

Благодаря высокому значению сродства к электрону УНТ являются эффективным средством улучшения характеристик фотогальванических устройств на основе полимеров. Работа таких устройств основана на процессе передачи нанотрубке заряда от полимера, возбужденного в результате воздействия оптического излучения. Примером эффективного использования композиционных материалов с присадкой УНТ в фотогальванических приборах может служить работа [129], в которой сообщается об изготовлении и исследовании оптических свойств композита на основе поли(*p*-фенилен/винилена) (ПФВ) с добавлением многослойных УНТ. Тонкая однородная пленка УНТ была получена методом прядения и стабилизирована с помощью химического окисления. Для получения композита на поверхность пленки наносился прекурсор полимера, после чего проводилась высокотемпературная конверсия. Исследования показали, что полученный композит обладает не только повышенными механическими характеристиками, но также может служить основой высокоэффективного оптоэлектронного устройства. В частности, квантовая эффективность фотогальванического прибора в спектральном диапазоне 2,9–3,2 эВ достигает 1,8 %, что примерно вдвое превышает значение соответствующего параметра для стандартных приборов на основе оксида индия–олова (ITO).

Следует отметить, что проводящие композиционные материалы с присадкой УНТ представляют особую ценность, поскольку они сочетают в себе лучшие механические качества полимерных материалов с хорошей электропроводностью, присущей нанотрубкам. В этой связи представляет интерес публикация [144], авторы которой предприняли систематическое изучение электрических и оптических свойств тонких пленок (толщина 120–180 нм) композитов, состоящих из проводящих полимеров полипиррола (ПП) или полианилина (ПА) с добавлением однослойных УНТ. Пленки обладают прозрачностью 70–95 %. Тонкая сетка однослойных УНТ, 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*-толуолсульфонат (ПТС) или PF_6^- . Содержа-

ние проводящего полимера в композите зависело от времени осаждения, которое изменялось от 7 до 60 мин.

Полученные пленки композита исследовались с помощью атомного силового микроскопа, оптического и КР спектрометра, а также посредством измерений электропроводности и прозрачности. Результаты этих измерений суммированы в табл. 9. Приведенные значения электропроводности относятся к пленке толщиной 150 нм. Как следует из табл. 9, значение электропроводности полученных композитов в 10–100 раз ниже, чем для типичных проводящих пленок, таких, как ITO, однако этого может оказаться достаточно для большинства приложений, например, для защиты объектов от электромагнитного излучения.

Добавление углеродных нанотрубок, как и других углеродныхnanoструктур, может привести к изменению механических свойств не только полимерных композитов, но также и конструкционных материалов на металлической основе. Это следует, в частности, из результатов экспериментов [192, 193], указывающих на образование сверхтвердой фазы в результате статического воздействия давления 3–5 ГПа на мелкодисперсные смеси металлов с кристаллами фуллеренов. Исследования показали, что частицы этой сверхтвердой фазы характеризуются аperiодической нанокомпозитной структурой, состоящей из наноразмерных упорядоченных структурных элементов. Такие частицы имеют твердость порядка 40 ГПа и обладают необычными упругими свойствами, что выражается в их способности претерпевать некоторую упругую деформацию при нагружении и полностью восстанавливать форму после снятия нагрузки. Эти работы положили начало разработке нового класса композиционных материалов на металлической основе, объемно-армированных частицами алмазоподобного углерода. Такие композиционные материалы сочетают характерные свойства металлической матрицы (механические свойства, коррозионную стойкость, тепло- и электропроводность и др.) с уникальной износостойкостью алмазоподобного углерода. Как следует из результатов предварительных экспериментов, такие композиционные материалы по абразивной износостойкости в 10 раз превосходят широко применяющиеся износостойкие стали типа 100Сгб, а по коэффициенту трения ($\sim 0,1$) приближаются к материалам с алмазоподобными покрытиями, но не подвержены катастрофическому износу, который неизбежен для материалов с покрытиями в случае нарушения их целостности [193].

Еще одним подтверждением богатых возможностей использования УНТ для упрочнения конструкционных материалов может служить открытие, сделанное недавно в Техническом университете Дрездена (Германия) [194]. Согласно результатам наблюдений, выполненных при использовании ТЭМ высокого разрешения, образцы

дамасской стали, взятые с музеиного экземпляра изготовленной в XVI веке сабли, содержат многослойные УНТ. Такое наблюдение стало возможным после того как небольшой образец металла был растворен в соляной кислоте. Материал, оставшийся нерастворенным, содержал многослойные УНТ диаметром до 5 нм с характерным расстоянием между слоями, близким к 0,34 нм. Внутренняя полость большинства нанотрубок заполнена цементитом (карбидом железа Fe_3C), который, как известно, обладает повышенной твердостью и хрупкостью. 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. Очевидно, оба эффекта связаны с образованием определенной модификации карбида железа на поверхности раздела между углеродными наноструктурами и зернами металла в результате термообработки, сопровождающей процедуру изготовления соответствующих образцов.

4. Применения углеродных нанотрубок, основанные на их механических свойствах

4.1. Зонды на основе углеродных нанотрубок

Одно из первых направлений использования УНТ, основанное на их высоких механических характеристиках, связано с разработкой и созданием зондов и наконечников для атомных силовых микроскопов [56, 145–156]. Нанотрубки сочетают малые поперечные размеры с высоким модулем упругости, что позволяет создавать на их основе тончайшие зонды и щупы с повышенной разрешающей способностью для исследования поверхностей и микрообъектов. В частности, использование нанотрубок в качестве наконечников для АСМ привело к существенному повышению разрешающей способности подобных устройств [25, 26, 145–149]. Указанный параметр весьма чувствителен к размерам и форме зондирующего элемента, в качестве которого обычно используются пирамидальные микрозонды из Si или Si_3N_4 с радиусом кривизны острия, превышающим 10 нм. Использование таких зондов накладывает значительные ограничения на величину горизонтального разрешения; более того, пирамидальная форма зонда затрудняет его применение при исследовании узких и глубоких объектов. Применение нанотрубки в качестве наконечника АСМ в значительной степени снимает указанное ограничение. Зонды на основе нанотрубок с высоким аспектным отношением имеют очевидные преимущества при зондировании глубоких трещин и структур с высокой крутизной. Кроме того, УНТ обладают свойством упругого продольного изгиба при усилии выше критического. Это ограничивает величину максимального усилия, приложенного к образцу, что предотвращает возникновение разрушений в тонких органических и биологических объектах.

Указанные преимущества применения нанотрубок в качестве наконечника АСМ были продемонстрированы при зондировании биологических объектов [25]. Многослойные и однослойные УНТ получали методом дугового разряда и лазерного испарения соответственно. При непосредственном наблюдении в оптическом микроскопе нанотрубки присоединялись с помощью акрило-

вого клея к пирамидальным кремниевым зондам с золотым покрытием. Острие многослойной УНТ простирается на 1,8 мкм от конца пирамидального кремниевого острия. Изображения биологических объектов (β -амилоид-1-40, управляемые фибриллы и протофибриллы) с высоким разрешением были получены с помощью АСМ с использованием зондов с многослойными и однослойными нанотрубками. Применение зондов с многослойными трубками позволило улучшить разрешение на 10–30 % и исследовать фибриллы и протофибриллы шириной на 3–8 нм меньше, чем при использовании лучших кремниевых зондов. Это открывает совершенно новые возможности в понимании структуры и механизма образования ансамбля амилоидных фибрилл. Кроме того, новые зонды прочнее кремниевых и менее чувствительны к загрязнениям. Зонды с однослойными УНТ позволяют заметно улучшить горизонтальное разрешение, исследовать фибриллы диаметром на 10–15 нм меньше, чем при использовании кремниевых зондов. Улучшение разрешения достигается, главным образом, за счет снижения эффективного радиуса зонда с нанотрубками: 9 нм у зонда с многослойными УНТ по сравнению с 13–20 нм у кремниевого зонда. Еще более впечатляющие результаты получены с однослойными нанотрубками со средним эффективным радиусом 3 нм. Применение однослойных УНТ представляется наиболее перспективным, так как радиус отдельной трубки составляет всего 0,5–0,7 нм. Дальнейшее развитие этого направления позволит получать изображения молекулярно-биологических структур на воздухе и в жидкости.

Возможность присоединения различных функциональных групп к нанотрубкам позволяет использовать их не только в качестве зондов в АСМ, но также для химического анализа объектов на нанометровом уровне. Так, авторами работ [146, 147] для этой цели была проведена функционализация многослойных нанотрубок радикалами –COOH, к которым затем присоединяются аминовые группы. Эти группы могут участвовать в широком классе химических реакций, протекающих как в водной, так и в сухой среде. Одна из многослойных УНТ диаметром около 25 нм, полученных стандартным электродуговым методом и очищенных в результате окисления на воздухе при 700 °C, прикреплялась с помощью акрилового клея к пирамидальной позолоченной кремниевой консоли АСМ. В результате наложения напряжения между нанотрубкой и поверхностью ниобиевой подложки в среде кислорода происходило сокращение длины УНТ и раскрытие ее головки. К свободным связям, имеющимся на раскрытом конце нанотрубки, присоединяются радикалы –COOH, которые используются затем в качестве химических зондов. Действие такого зонда основано на установленной в [146, 147] зависимости силы адгезионного взаимодействия радикала, находящегося на конце нанотрубки, от величины pH среды, в которую он погружен. Обработка результатов измерений поверхностного распределения pH позволяет восстановить распределение химических компонент по исследуемой поверхности.

Наиболее впечатляющие результаты при использовании нанотрубок в качестве зондов АСМ достигнуты в случае однослойных УНТ. Это связано с малыми поперечными размерами таких нанотрубок, а также с их

структурным совершенством, которое проявляется в хороших механических характеристиках. Технические трудности, стоящие на пути изготовления наконечника на основе однослойной УНТ, удается преодолеть благодаря тому, что обычно однослойные УНТ образуют жгуты диаметром до 10 нм, содержащие до 100 индивидуальных нанотрубок. Такие жгуты не столь трудны для подготовительных операций, как индивидуальные УНТ, а после подготовки наконечника выделение индивидуальной нанотрубки является сравнительно легко решаемой технической проблемой.

Описанный выше подход продемонстрирован авторами работы [26], в которой использовались однослойные УНТ, полученные стандартным методом лазерной абляции. Нанотрубки, свернутые в жгуты, под объективом оптического микроскопа с помощью акрилового клея прикреплялись к пирамидальному наконечнику позолоченной кремниевой консоли. Полученный наконечник обострялся и укорачивался в результате подачи напряжения между этим наконечником и поверхностью Nb. Рабочие характеристики сформированного таким образом наконечника АСМ изучались на примере нанокристаллов золота, имеющих форму сферы диаметром 5 и 10 нм. Зная радиус нанокристалла, можно на основании измерений определить радиус кривизны наконечника, который оказался в диапазоне 12–17 нм для кремниевых наконечников, 6–8,6 нм для наконечников на основе многослойных УНТ и 3,4 нм для наконечника на основе однослойной УНТ. Тем самым оказалось, что поперечная разрешающая способность наконечника на основе однослойных УНТ примерно на 70 % превышает соответствующее значение для кремниевого наконечника. В качестве второго объекта исследования был выбран слой однослойных УНТ, нанесенный на поверхность подложек из высокоупорядоченного пиролитического графита (HOPG) и Au(111). Измерения, выполненные с помощью наконечника на основе жгута однослойных УНТ радиусом 5,5 нм, позволили различить две рядом лежащие нанотрубки диаметром $1,70 \pm 0,02$ и $1,72 \pm 0,02$ нм, что недостижимо при использовании кремниевого наконечника. Это наблюдение нашло свое подтверждение при использовании сканирующего туннельного микроскопа. В заключение атомный силовой микроскоп с наконечником из УНТ был использован для исследования ДНК. Полученное изображение лямбда-ДНК позволяет определить высоту спирали, равную $0,36 \pm 0,07$ нм, в соответствии с измерениями других авторов.

Количественные параметры, характеризующие работу наконечника АСМ на основе УНТ, были определены авторами работы [149]. Многослойные УНТ диаметром 5–20 нм (средний диаметр 10 нм) и длиной 1–5 мкм были синтезированы стандартным электродуговым методом. Суспензия изопропилового спирта, содержащая нанотрубки, наносилась на стеклянную подложку между двумя лезвиями, разнесенными на расстояние 0,5 мм друг от друга. К этим лезвиям прикладывалось переменное электрическое поле напряженностью 1,8 кВ см⁻¹ и частотой 5 МГц, с тем чтобы нанотрубки под действием электрофореза приблизились к краям лезвий. После высушивания растворителя нанотрубки оказывались прикрепленными к лезвиям в результате действия ван-дер-ваальсовых сил со средней плотностью $0,66 \text{ мкм}^{-1}$. Изображения, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа, показывают,

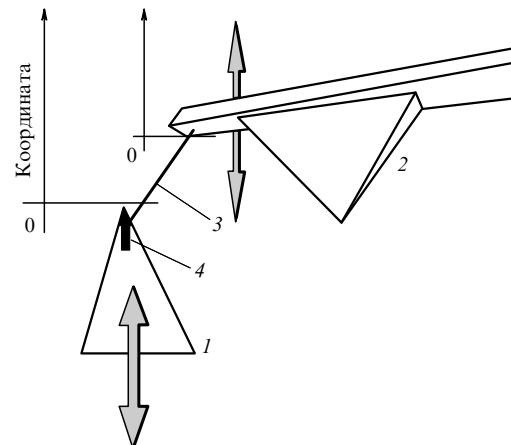


Рис. 16. Схематическое изображение измерительного устройства ACM со щупом из многослойной УНТ [150]: 1 — кремниевый наконечник зонда, 2 — зонд из Si₃N₄, 3 — щуп из нанотрубки, 4 — контакт наконечника и щупа.

что нанотрубки, ориентированные в среднем под углом 23,8° по отношению к направлению электрического поля, возвышаются над гранью лезвия в среднем на 0,4 мкм. Для обострения УНТ наконечника атомного силового микроскопа используется испарение внешних слоев нанотрубки с помощью электрического тока [150].

Полученная таким образом нанотрубка прикреплялась к стандартному кремниевому наконечнику ACM в результате действия электростатических сил, возникающих при приложении к наконечнику напряжения. Обычно после снятия напряжения УНТ оставалась в контакте с наконечником. Для обеспечения жесткой фиксации нанотрубки на наконечник напылялся слой аморфного углерода, источником которого служила вакуумная смазка на основе углеводородов. Облучение наконечника в течение нескольких десятков минут электронным пучком приводило к заметному утолщению основания нанотрубки, примыкающего к поверхности наконечника.

Измерительное устройство атомного силового микроскопа, показанное схематически на рис. 16, содержит две независимые консоли, одна из которых, характеризуемая коэффициентом упругости 35 Н м⁻¹, заканчивается кремниевым наконечником со щупом из нанотрубки и используется в режиме простукивания, а другая, изготовленная из Si₃N₄ и имеющая коэффициент упругости 0,02 Н м⁻¹, используется в контактном режиме. При движении кремниевой консоли вверх УНТ толкает мягкую консоль Si₃N₄, причем в силу различия упругих свойств консолей из кремния и Si₃N₄ деформация кремниевой консоли пренебрежимо мала, а смещение консоли из Si₃N₄ пропорционально усилию, действующему на нанотрубку. Это смещение измеряется с помощью сканирующего электронного микроскопа. Измерения показывают, что нагрузка растет пропорционально смещению до величины смещения, равной 1,8 мкм. При превышении указанного значения смещения нагрузка резко снижается, и УНТ испытывает изгиб. Это соответствует эйлеровской нагрузке $F = 37$ нН. Указанный результат позволяет оценить значение модуля Юнга E многослойной нанотрубки диаметром $2r = 20$ нм и длиной $L = 1,5$ мкм в соответствии с

выражением

$$F = \frac{E\pi r^4}{4L^2}.$$

Оценка на основании указанного соотношения дает значение $E = 1,1 \pm 0,2$ ТПа, которое хорошо соответствует приведенным выше результатам других авторов (см. табл. 4). Разработанный АСМ использовался для получения изображения молекулы ДНК. Полученное изображение, содержащее двойную спираль, недостижимо при использовании стандартного кремниевого наконечника.

С практической точки зрения значительную ценность представляет открывающаяся возможность повышения разрешающей способности АСМ за счет использования наконечников на основе УНТ при исследовании качества травления поверхностей полупроводниковых [151]. Это обеспечивает продвижение в направлении дальнейшей миниатюризации микроэлектронных устройств и повышения информационной емкости соответствующих систем записи и обработки информации. В экспериментах [151] для демонстрации таких возможностей использовались подложки n-GaAs (100) с высоким уровнем легирования. Мaska на пленке никеля толщиной 30 нм создавалась методом электронной литографии. Ионное травление образцов осуществлялось двумя методами: с помощью магнетрона, работающего при давлении 2 мторр и потоке BCl_3 $2 \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, и методом ионного травления с химическим стимулированием, реализуемого при давлении 2×10^{-4} торр, с использованием пучка ионов аргона с энергией 500 эВ и потока Cl_2 различной интенсивности. Глубина травления и структура протравленной поверхности исследовались для сравнения с помощью сканирующего электронного микроскопа и атомного силового микроскопа, работающего в режиме простукивания, со стандартным наконечником из нитрида кремния и с наконечником из нанотрубки, прикрепленной к кремниевой консоли. Сравнение полученных различными методами изображений протравленной поверхности с характерным размером неоднородности 200 нм показывает, что наиболее детальную картину поверхности обеспечивает использование атомного силового микроскопа с наконечником из УНТ. Другим примером успешного использования АСМ с наконечником из УНТ может служить изображение структуры с характерным размером 70 нм, полученной с помощью магнетронного ионного травления. Достигнутый при этом высокий уровень разрешения позволяет определять условия травления, способствующие значительной эрозии поверхности.

Важное значение в современной технологии изготовления микроэлектронных схем придается качеству травления поверхности фотоприемника. Узкая глубокая траншея, полученная в результате травления, должна иметь по возможности вертикальные стенки и горизонтальное дно. Наконечник АСМ, используемого для контроля качества такой траншеи, должен иметь высокое аспектное отношение и хорошие механические характеристики. Указанным требованиям как нельзя лучше соответствует наконечник из УНТ, способный, в отличие от традиционных кремниевых наконечников пирамидальной формы, проникать в глубокие траншеи на обрабатываемой поверхности. Принцип действия такого устройства пред-

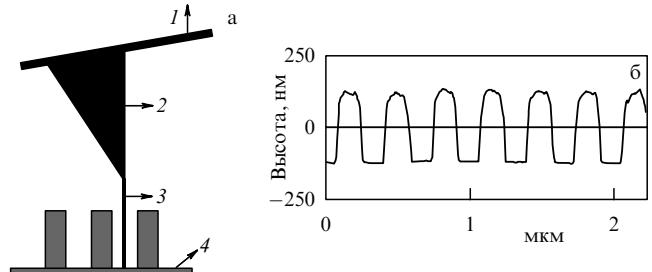


Рис. 17. (а) Схематическое представление метода исследования качества травления поверхности с помощью АСМ с наконечником из УНТ: 1 — консоль, 2 — пирамидальный кремниевый наконечник, 3 — нанотрубка, 4 — исследуемая поверхность; (б) поперечный профиль поверхности, полученный с помощью описанного устройства [152].

ставлен на рис. 17а [152]. На рисунке 17б показан полученный с помощью этого устройства профиль поверхности фотоприемника, обработанной с использованием УФ лазера с длиной волны 257 нм при дозе облучения $1,9 \text{ мДж см}^{-2}$ [152].

Наряду с исследованием нанометровых структур АСМ с наконечником из УНТ может использоваться для нанолитографии, т.е. нанесения информации на поверхность носителя с плотностью, соответствующей нанометровым поперечным размерам нанотрубки. Такая возможность продемонстрирована в работе [153], авторы которой применили АСМ с наконечником из УНТ для нанесения оксидныхnanoструктур на поверхность кремния. Используемая схема литографии включает в себя индуцированную электрическим полем на воздухе анодизацию пассивированной водородом поверхности Si(100), так что наконечник щупа микроскопа отрицательно заряжен относительно этой поверхности. В качестве материала для наконечника использовались многослойные УНТ, синтезированные стандартным электродуговым методом. Жгут, состоящий из большого количества нанотрубок, прикреплялся с помощью акрилового клея к кремниевому наконечнику АСМ, имеющему форму пирамиды, и укорачивался до нужной длины. Литографический процесс проводился обычно в режиме простукивания при напряжении на наконечнике от -7 до -15 В относительно подложки. При этом амплитуда смещения консоли была уменьшена от типичного для свободных перемещений значения 15 нм до величины 1 нм. В результате литографического процесса, продолжавшегося 100 с, на поверхности площадью 100 мкм^2 образованы линии окисла толщиной 10 нм, отстоящие друг от друга на расстоянии 100 нм. Тем самым скорость записи оказывается равной $0,5 \text{ мм с}^{-1}$, что является максимально достигнутым значением для рассматриваемой литографической схемы. Отмечается высокая износостойкость записывающего устройства.

Другой подход к проблеме повышения плотности записи информации с помощью АСМ связан с развитием термомеханического метода накопления данных. В этом случае нагретый наконечник микроскопа производит локальное воздействие на тонкую полимерную пленку, изготовленную обычно из полиметилметакрилата. Быстрое охлаждение наконечника приводит к фиксации углубления на поверхности пленки, которое

составляет единицу информации. Считывание информации производится путем сканирования наконечника, соединенного с консолью, по поверхности пленки, на основании регистрации отклонений консоли в местах углублений. Параметры такой системы в значительной мере определяются степенью остроты наконечника. Традиционно используемые для этой цели кремниевые наконечники обеспечивают поверхностную плотность записи информации на уровне 10^{11} бит см^{-2} . Однако недостатком таких наконечников является быстрый износ, приводящий к расширению диаметра углубления, что снижает плотность записи информации. Альтернативный подход к решению данной проблемы связан с использованием в качестве наконечника нанотрубки. Преимущества таких наконечников связаны с высокими прочностными качествами УНТ, а также с тем обстоятельством, что их естественный износ не сопровождается выходом наконечника из строя, а приводит лишь к сокращению его длины. Высокий коэффициент теплопроводности УНТ также является их преимуществом, поскольку при этом облегчается проведение операций, связанных с нагревом и охлаждением материала, подвергаемого воздействию. Возможности подобного подхода продемонстрированы авторами работы [154], которые использовали в качестве наконечника многослойные УНТ радиусом 10–20 нм, выращенные стандартным электродуговым способом. С помощью сканирующего электронного микроскопа, оснащенного пьезоэлектрическим позиционером, нанотрубки укреплялись на наконечниках кремниевой консоли. Длина свободного конца УНТ устанавливалась на уровне 150–350 нм. Нагрев наконечника осуществлялся с помощью импульсного резистивного нагревателя с длительностью импульса напряжения 15 мкс, интегрированного непосредственно в консоль. При этом только малая часть генерируемого тепла попадает в область контакта наконечника с поверхностью полимера. Для записи информации использовался слой полиметилметакрилата толщиной 20 нм, нанесенный на кремниевую подложку и покрытый буферным слоем фоторезиста толщиной 80 нм. Минимальное расстояние между углублениями составило 50 нм, что соответствует плотности записи информации на уровне 4×10^{10} бит см^{-2} . Исследования показали, что для нанесения информации с помощью наконечника на основе УНТ требуется нагрев до заметно меньших температур (около 600 К), чем в случае использования кремниевых наконечников (около 700 К). Это объясняется более благоприятными условиями теплопереноса, которые обеспечиваются при использовании наконечника на основе УНТ.

Основная трудность, препятствующая широкому распространению измерительных и технологических устройств, содержащих зонды и шупы на основе УНТ, связана с тем, что стандартные методы изготовления наконечников требуют филигранных усилий и больших затрат времени, связанных с необходимостью отбора УНТ подходящих размеров. Эти трудности ограничивают качество наконечников и снижают перспективы развития данного направления. Гораздо более привлекательным представляется использование для этой цели методов, основанных на технологии выращивания нанотрубок с заданными характеристиками. В этом случае имеется возможность управления параметрами процесса. Данная возможность реализована авторами ра-

боты [156], которые на вершине обычного кремниевого наконечника формировали плоскую поверхность, а на его боковых поверхностях вдоль оси создавали поры диаметром 50–100 нм. Эти поры методом электрохимического осаждения из раствора FeSO_4 заполнялись Fe катализатором, в присутствии которого при протекании реакции этилена и водорода при 750°C осуществлялось выращивание нанотрубок методом CVD. Воспроизводимый рост нанотрубок наблюдался при протекании реакции в течение 10 мин. Трубки длиной около 480 нм и диаметром 10 ± 5 нм, имеющие хорошо определенную многослойную структуру, прорастали от вершины кремниевого наконечника. Как показывают результаты измерений, эти УНТ достаточно прочно прикреплены к кремниевому наконечнику и способны многократно упруго изгибаться. Предварительные испытания полученного таким образом АСМ продемонстрировали возможность различия объектов размером от 2 до 5 нм. Это в несколько раз меньше предельного разрешения, достигнутого ранее с использованием наконечников из углеродных нанотрубок и материалов на основе кремния. К другим привлекательным свойствам полученных наконечников можно отнести их высокую, по сравнению с кремниевыми, прочность и возможность многократного использования. В случае повреждения наконечника остатки углеродного материала легко удаляются в результате окисления на воздухе в течение 10 мин при температуре 500°C , а на прежнем месте выращивается новый наконечник. АСМ с наконечником в виде углеродной нанотрубки, выращенной методом CVD, имеет хорошие перспективы применения для наблюдения биологических объектов на молекулярном уровне.

Одно из преимуществ использования УНТ в качестве наконечников АСМ и зондирующих шупов связано с высокими адгезионными свойствами нанотрубок, в силу которых обеспечивается достаточно прочная адгезия наконечника к материалу консоли. Количественное исследование адгезионных характеристик многослойных УНТ выполнено в работе [157]. Вертикально ориентированные многослойные УНТ высотой 5–10 мкм были выращены на кремниевой подложке методом химического осаждения с использованием катализатора на основе Fe . Перед измерением адгезионных характеристик слой УНТ был подвергнут механической нагрузке 2 кг в вертикальном направлении. Затем в отсутствие нагрузки было измерено усилие в нормальном и тангенциальном направлениях, необходимое для отделения груза от слоя УНТ. В случае адгезии слоя УНТ с кажущейся площадью контакта 4 mm^2 к стеклянной поверхности максимальное значение измеренного усилия в нормальном направлении оказалось равным $11,7 \text{ Н см}^{-2}$. В случае тангенциального направления усилия отделение слоя УНТ с кажущейся площадью контакта 8 mm^2 от стеклянной поверхности наблюдается при усилии $7,8 \text{ Н см}^{-2}$. Эти результаты сопоставимы с величиной силы адгезии около 10 Н см^{-2} , измеренной для лапки ящерицы геккона, и примерно на порядок величины превышают значения, характерные для нитей на основе многих синтетических материалов. Адгезия УНТ к поверхности из золота, парилена, GaAs оказалась ниже, чем в случае стеклянной поверхности. Повторные циклы измерений указывают на снижение силы адгезии по мере увеличения числа нагрузок. Это обусловлено сравни-

тельно слабой адгезией УНТ к поверхности кремниевой подложки, в силу чего после нескольких циклов измерений часть нанотрубок отделяется от подложки и прилипает к исследуемой поверхности. Указанный недостаток удалось преодолеть в результате использования катализатора Fe/Mo. Измерения показали, что удельная сила адгезии возрастает по мере уменьшения площади контакта УНТ с поверхностью. Это можно объяснить статистическим разбросом высот нанотрубок, величина которого возрастает по мере увеличения площади слоя. Другая особенность связана с отрицательной зависимостью силы адгезии от высоты УНТ, которая проявляется в снижении силы адгезии для нанотрубок высотой 100 мкм до значения 2 МН см^{-2} . Это также объясняется разбросом в значениях высоты УНТ, вследствие которого наиболее высокие нанотрубки под действием нагрузки испытывают упругую деформацию, приводящую при снятии нагрузки к дополнительному воздействию на поверхность, что в свою очередь облегчает ее отделение. Наряду с удельной силой адгезии для характеристики адгезионных свойств УНТ можно использовать работу адгезии, равную произведению силы адгезии на длину, преодолеваемую поверхностью перед отделением. Результат измерения этого параметра для слоя УНТ площадью $2 \times 20 \text{ мм}$ составляет 36 мДж м^{-2} . Интересно сравнить параметры, характеризующие адгезию УНТ к поверхности стекла, с соответствующими характеристиками, присущими ящерице геккона, которая в силу исключительных адгезионных свойств ее конечностей способна передвигаться не только по поверхности отвесной стены, но даже по потолку помещения. Сравнение показывает, что по силе адгезии нанотрубки и волоски на лапках ящерицы сопоставимы, однако, в отличие от ящерицы, которая легко отделяет лапку от поверхности, отделение слоя УНТ требует значительных усилий.

4.2. Наноэлектромеханические системы

Возможность развития электроники на основе элементной базы нанометрового масштаба зависит в первую очередь от того, насколько быстро удастся создать устройства нанометровых размеров, преобразующие электрический сигнал в механическое движение и обратно. Подобные устройства, получившие название "наноэлектромеханические системы" (НЭМС), вызывают значительный интерес исследователей и разработчиков в области нанотехнологий. Углеродные нанотрубки, сочетающие нанометровые размеры с высокой химической стабильностью и хорошими механическими и электрическими характеристиками, являются идеальным элементом для создания НЭМС. При этом в основе действия таких систем может лежать как отмечавшаяся выше зависимость электронных свойств УНТ от механического воздействия, так и структурные особенности многослойных УНТ, согласно которым взаимодействие между соседними слоями нанотрубки значительно меньше, чем взаимодействие атомов углерода, принадлежащих одному слою.

Простейшей наноэлектромеханической системой, содержащей УНТ, является генератор механических колебаний, действие которого основано на возможности обратимого продольного перемещения либо однослойных УНТ, входящих в состав жгута, друг относительно друга, либо определенных слоев многослойной УНТ [157–173]. Такая возможность продемонстрирована впервые в работе [157], авторы которой производили манипуляции с внутренними слоями многослойной УНТ при фиксированном положении внешних слоев. При таких манипуляциях нанотрубка может удлиняться и укорачиваться подобно телескопической антенне либо удочке. Схема эксперимента [157] показана на рис. 18а. Один из концов многослойной УНТ диаметром 35 нм прикреплен к заземленному золотому электроду, в то

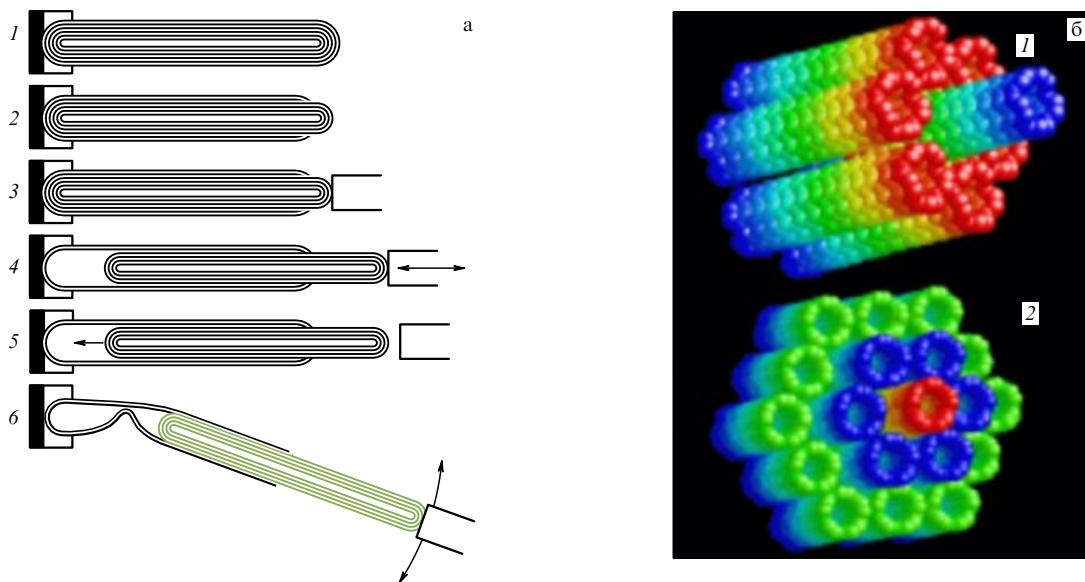


Рис.18. (а) Схема эксперимента по удлинению и обострению многослойных УНТ [157]: (1) исходная УНТ; (2) УНТ после электротермического удаления внешних слоев с наконечником; (3) УНТ с припаянным манипулятором; (4) передвижение манипулятора вызывает обратимые смещения внутренних слоев УНТ по отношению к внешним; (5) удаление манипулятора приводит к пружинному возврату внутренних слоев УНТ в исходное положение; (6) поперечные смещения манипулятора вызывают обратимую деформацию полых внешних слоев УНТ. (б) Иллюстрация работы генератора механических колебаний на основе жгута однослойных УНТ [159]: (1) колебания совершают центральная внутренняя УНТ; (2) колебания совершают шесть нанотрубок, принадлежащих второй оболочке жгута.

время как второй конец соединен с другой нанотрубкой, к которой может прикладываться напряжение и которая тем самым играет роль формирующего электрода. При напряжении на этом электроде в несколько вольт развивается ток силой несколько сотен миллиампер, что приводит к джоулеву нагреву и удалению нескольких внешних слоев нанотрубки вблизи ее головки. В результате головка нанотрубки приобретает коническую форму, так что число слоев в окрестности головки снижается до трех, а ее диаметр уменьшается до 2,5 нм. Такая обостренная нанотрубка является, в частности, идеальным наконечником для атомного силового микроскопа. На рисунке 18а показано, каким образом осуществляются манипуляции с нанотрубкой. УНТ, один из концов которой закреплен (1), подвергается описанной выше процедуре обострения с помощью электрического тока (2). Во всех последующих операциях обостренный конец нанотрубки находится в контакте с манипулятором (3). Передвижение манипулятора в продольном направлении приводит к обратимому удлинению либо укорачиванию нанотрубки в результате извлечения ее внутренних слоев из внешней оболочки (4). Эта процедура может осуществляться многократно под контролем с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Внезапное удаление манипулятора от извлеченного внутреннего слоя приводит к самопроизвольному возвращению внутренних слоев под действием сил ван-дер-ваальсова притяжения между слоями УНТ (5). При воздействии на частично извлечененный внутренний фрагмент нанотрубки поперечной силы возникает изгиб, который становится необратимым при превышении некоторой критической нагрузки (6). На основании измерений времени возвращения извлеченного фрагмента были оценены значения статической ($2,3 \times 10^{-14}$ Н атом $^{-1}$) и динамической ($1,5 \times 10^{-14}$ Н атом $^{-1}$) силы трения, действующей между слоями. Было обнаружено, что при воздействии поперечной нагрузки на частично извлеченый внутренний фрагмент многослойной УНТ происходит его небольшая деформация. Так, конкретная УНТ диаметром 43 нм, содержащая 60 графитовых слоев, была растянута таким образом, что внутренний фрагмент диаметром 29 нм, содержащий 40 слоев, был вытянут на максимальную длину 150 нм. Поперечная деформация такой телескопической трубы на 5° приводила к образованию петли (6). Нагрузка, вызывающая деформацию на 26° , приводила к разрушению нанотрубки. При углах менее 10° деформация имела обратимый характер, в то время как при больших углах остаточная деформация препятствовала возвращению вытянутого фрагмента нанотрубки в исходное положение.

Динамическое поведение слоев многослойной УНТ, движущихся друг относительно друга под действием ван-дер-ваальсовых сил, исследовано методами классической механики в работе [158]. Согласно расчетам энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия между слоями многослойной нанотрубки диаметром 4 нм при начальном продольном смещении 330 нм составляет $\sim 10^{-20}$ Дж. В этом случае сила взаимодействия равна 4,4 нН, а частота осцилляций оценивается значением 0,15 ГГц. При этом, поскольку масса внутренней части пропорциональна ее длине, а величина возвращающей силы не зависит от длины, частота осциллятора растет с уменьшением длины УНТ. 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 ГГц. Еще выше частота осцилляций системы, описанной в [157], которая отличается от рассмотренной здесь тем, что один из концов нанотрубки фиксирован.

Наряду с многослойной нанотрубкой в качестве рабочего элемента генератора механических колебаний может использоваться жгут однослойных УНТ [159]. В этом случае некоторые нанотрубки, входящие в состав жгута, испытывают продольные колебания друг относительно друга, а роль упругой силы играет ван-дер-ваальсово взаимодействие между ними. Концепция подобного устройства показана на рис. 18б. Верхний рисунок соответствует ситуации, когда осциллирующим элементом является центральная внутренняя нанотрубка, а в случае, отображенном на нижнем рисунке, осциллирующим элементом является первая 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 $5 - 10$ эВ нм $^{-1}$. 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 УНТ. С ростом температуры затухание, обусловленное обоими механизмами, возрастает. Вследствие значительного уровня затухания для постоянной работы рассматриваемых осцилляторов необходимо наличие вынуждающей силы, компенсирующей диссипацию энергии при колебаниях.

Практическая реализация описанной выше концепции осциллятора [159] включает в себя металлические электроды, напыленные на оксидный слой. Внутрь одного из электродов вводится жгут, содержащий некоторое количество однослойных УНТ. При этом внешние нанотрубки, относящиеся к жгуту, прочно связаны с металлом, в то время как одна или несколько внутренних нанотрубок являются подвижными и способны выдвигаться из жгута под действием напряжения, приложенного к электродам. Методом травления поверхность этого электрода защищается заподлицо с нанотрубкой. Приложение напряжения к электродам вызывает движение одной или нескольких внутренних УНТ, прилегающих к жгуту. При отключении приложенного напряжения эти нанотрубки под действием ван-дер-ваальсовых сил притягиваются, действующими со стороны закрепленных трубок, возвращаются назад и в случае использования переменного напряжения могут испытывать осцилляции.

Свойство многослойной нанотрубки, согласно которому отдельные ее слои способны совершать как продольные, так и вращательные движения друг относительно друга, лежит в основе такого важнейшего элемента НЭМС, как наноподшипник [173–178]. Возможные конфигурации такого наноподшипника, впервые предложенного в [173], показаны на рис. 19а [174]. Согласно концепции наноподшипника, внутренние слои

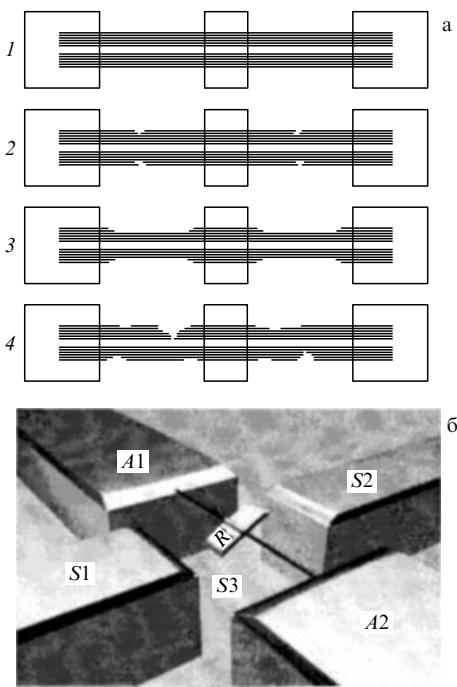


Рис. 19. (а) Иллюстрация различных конструкций подшипника на основе многослойной УНТ [174]: (1) исходное состояние УНТ, подвешенной на стационарных опорах и содержащей роторную пластину; (2) пластина может испытывать торсионный поворот, но не скользит вдоль оси УНТ; (3) в результате частичного удаления верхних слоев УНТ пластина может свободно вращаться вокруг оси и перемещаться вдоль оси УНТ; (4) в результате интенсивного, но неполного травления внешних слоев УНТ пластина может свободно вращаться вокруг оси УНТ, однако не может скользить вдоль оси. (б) Модель ротора на основе многослойной нанотрубки [174]: A1, A2 — неподвижные электроды (якорь), к которым прикреплена многослойная УНТ; S1, S2 — статорные электроды, R — ротор; S3 — проводящий затвор.

многослойной УНТ закрепляются неподвижно, в то время как к внешнему слою прикрепляется пластина, играющая роль ротора. Вращение этой пластины относительно оси нанотрубки осуществляется в результате приложения внешнего электрического поля. Тем самым данная конструкция представляет собой моторчик, вращение которого обеспечивается поворотом внешних слоев многослойной УНТ относительно закрепленных внутренних слоев. Действующая модель такого моторчика показана на рис. 19б [174]. Многослойная УНТ подвешивается между двумя закрепленными электродами A1 и A2, играющими роль якоря. С целью регулирования положения пластины и скорости вращения ротора на два боковых электрода S1 и S2, а также на проводящий затвор S3 подается напряжение. Основное препятствие, стоящее на пути создания подобных устройств, связано с необходимостью модификации нанотрубки при создании подшипника и осевого узла, на котором вращается роторная пластина. В ранних работах для вращения ротора и поворота внешних оболочек УНТ на угол, превышающий предел упругого вращения, использовались очень большие электростатические поля, разрушающие стенки УНТ и обеспечивающие свободное вращение ротора. Выполненные эксперименты показывают, что вращение ротора под воздействием электрического поля в рассматриваемой

конфигурации возможно только в случае нанотрубок относительно малого диаметра (менее 20 нм). В случае более толстых УНТ величина напряженности электрического поля, необходимая для поворота нанотрубки, превышает критическое пробойное значение. Для обеспечения свободного вращения ротора без его проскальзывания вдоль оси УНТ использовалось частичное ионное травление внешних слоев нанотрубки. Процедура травления проводилась над нанотрубками с укрепленной роторной пластиной в течение 40 мин в плазме разряда в кислороде при давлении 100 мторр и вводимой мощности 15 Вт. Многие образцы в результате травления стали проявлять вращение пластины приложении весьма малого напряжения. Однако в результате ионного травления многие нанотрубки становятся хрупкими, проявляя тенденцию к разрушению после нескольких вращений. Отсюда делается вывод о необходимости более тщательного подхода к выбору режимов травления.

Альтернативный способ селективного удаления внешних слоев нанотрубки, используемой в качестве ротора, включает в себя испарение в результате прохождения электрического тока [175]. Это явление обнаружено в работе [179] и состоит в одновременном испарении нескольких стенок многослойной УНТ при пропускании электрического тока, которое сопровождается скачкообразным увеличением сопротивления. Дальнейшее развитие данного подхода получил в работе [180], где наблюдалось поочередное испарение стенок УНТ, сопровождающееся последовательными ступенчатыми спадами тока. Выполненные исследования показывают, что для надежного осуществления резистивного испарения внешних слоев УНТ без ее полного разрушения сопротивление нанотрубки не должно превышать 10 кОм. В этом случае при постоянном значении напряжения, приложенного к нанотрубке, наблюдаются скачкообразные изменения тока, обусловленные испарением внешних слоев УНТ. Характерная величина скачка тока составляет 10–20 мА. Равномерное испарение внешних слоев УНТ с обеих сторон относительно роторной пластины достигалось при подведении контакта к средней части нанотрубки и независимом подключении напряжения к каждой из ее половин — между якорем и центральной частью трубы.

Дальнейшее усовершенствование описанной выше конструкции наномотора привело к созданию интегрированного в кремниевый чип устройства, размер которого не превышает 300 нм [176]. Устройство работает в широком диапазоне изменения частот, температур и условий окружающей среды — от вакуума до агрессивного химического окружения, — проявляя многократное вращение роторной пластины на 180° и 360° без малейших признаков износа либо усталости. Вращающийся элемент представляет собой прямоугольную металлическую пластину, прикрепленную к подвешенной оси. Концы оси введены внутрь якорей, выполненных из проводящего материала и покоящихся на окисленной поверхности кремниевого чипа. Блок, содержащий роторную пластинку размером 250–300 нм, находится в окружении трех фиксированных статорных электродов, два из которых расположены в одной плоскости с осью ротора, а третий, затворный статор утоплен под этой плоскостью. Четыре независимых электрических сигнала постоянного или/и переменного напряжения могут быть

поданы либо на роторную пластину, либо на статорные электроды, контролируя тем самым положение, направление и скорость вращения роторной пластины.

Ключевым компонентом данного устройства является многослойная нанотрубка с внешним радиусом 10–40 нм и длиной порядка 2 мкм, которая служит одновременно осью роторной пластины и проводником электричества к ней. Кроме того, УНТ обеспечивает пластине свободу вращения. Нанотрубки, синтезированные стандартным электродуговым методом, составляли основу суспензии в 1,2-дихлорбензоле, которая наносилась на легированную кремниевую подложку, покрытую слоем SiO₂ толщиной 1 мкм. Нанотрубки с помощью АСМ помещались на метку, нанесенную предварительно на эту поверхность. Другие компоненты устройства (роторная пластинка, статорные электроды, якоря и токоподводы) были изготовлены с помощью электронной литографии, с использованием раствора полиметилметакрилата в дихлорбензоле в качестве резиста. Работа прибора демонстрировалась с помощью сканирующего электронного микроскопа. Наблюдения показывают, что приложение между слегка асимметричной роторной пластиной и затворным статорным электродом постоянного напряжения до 50 В вызывает поворот пластины на угол до 20°. Отключение напряжения приводит к возврату пластины в исходное положение. Согласно оценкам изгибный модуль упругости пластины составляет $10^{-15} - 10^{-12}$ Н м, а величина модуля сдвига находится в диапазоне 100–300 ГПа. Это соответствует величине резонансной частоты кручения на уровне десятков или сотен мегагерц.

Однако в рамках описанной конфигурации в низкочастотном режиме недостижимы значительные углы закручивания, что связано с высоким значением силовой постоянной, ответственной за кручение. Для осуществления закручивания на большие углы конструкция оси была модифицирована таким образом, чтобы удалить один или несколько слоев нанотрубки в области между роторной пластинкой и якорями. В результате оставшаяся часть этих слоев, по-прежнему прикрепленная к роторной пластинке, служит одним из элементов подшипника, вторым элементом которого служат внутренние, неудаленные слои УНТ. С целью удаления внешних слоев использовались следующие подходы: ионное травление, пропускание достаточно высокого электрического тока через нанотрубку, а также облучение электронным пучком, источником которого служит сканирующий электронный микроскоп. Наиболее эффективным оказалось приложение к затворному электроду достаточно высокого постоянного напряжения (порядка 80 В), в результате чего создается значительный врачающий момент, который выводит внешние слои нанотрубки за пределы упругости и вызывает их частичное либо полное разрушение. В результате этого роторная пластина получает практически полную свободу вращения и при выборе соответствующей комбинации сигналов, подаваемых на статорные электроды, может быть повернута в любое азимутальное положение. При выполнении соответствующих фазовых соотношений между сигналами постоянного и переменного напряжения, подаваемыми на различные электроды, удается осуществить работу устройства в частотном режиме. При этом достигнуто вращение и качение пластины с частотой в несколько герц. Измерения показывают, что

поворот роторной пластинки на угол от 90° до 270° происходит за время, меньшее 33 мс.

Действие другого типа НЭМС основано на зависимости электронных характеристик УНТ от приложенной нагрузки, вызывающей деформацию. Подобная система может действовать и обратным образом, выполняя желаемые движения в ответ на электрический сигнал. Практическая важность таких систем чрезвычайно велика, поскольку они действуют подобно естественной мышце и могут использоваться, в частности, в качестве протеза, заменяющего поврежденные органы [181]. Согласно концепции исполнительного устройства на основе УНТ, развитого в работе [181], его основу составляет тканеподобный слой УНТ, погруженный в электролит. В результате действия приложенного напряжения в электрод, роль которого играет слой УНТ, вспыхивают электроны, что вызывает поляризацию раствора электролита и приводит к образованию двойного слоя на границе нанотрубка–электролит. Это, в свою очередь, порождает механические напряжения в УНТ вследствие изменения их электронной структуры под действием электрического поля, причем знак напряжения зависит от того, инжектируются ли электроны, приводящие к сжатию УНТ, или дырки, вызывающие их растяжение.

В экспериментах использовались однослойные УНТ, полученные стандартным методом лазерной абляции с использованием двойных импульсов лазерного излучения. Нанотрубки диаметром 1,2–1,4 нм, образующие жгуты со средним диаметром 10 нм и длиной в несколько микрон, очищались путем обработки в азотной кислоте, многократного промывания, центрифugирования и фильтрации. Полученные в результате полоски хорошо ориентированных УНТ имели толщину 15–35 мкм и массу около 10 мг, что соответствует плотности 0,3–0,4 г см⁻³. Измеренная четырехконтактным методом электрическая проводимость полосок состояла около 5000 См см. Удельная электрическая емкость полосок УНТ, измеренная в различных растворах (1 М NaCl, 38 % H₂SO₄, 1 М LiClO₄, ацетонитрил, пропилен карбонат) составила значение 12–17 Ф г⁻¹. Более высокое значение емкости (30 Ф г⁻¹) наблюдается в случае 5 М раствора KOH, который хорошо смачивает УНТ. Измерения удельной поверхности полосок дают значение 285 м² г⁻¹, что соответствует удельной поверхности цилиндра диаметром 10 нм, имеющего плотность 1,33 г см⁻³. Отсюда следует, что при измерении удельной поверхности газ (N₂) не проникает внутрь жгутов. Приведенные данные соответствуют диапазону изменения удельной поверхностной емкости полосок УНТ от 4 до 10 мкФ см⁻².

Для демонстрации работы исполнительного устройства из слоев УНТ были нарезаны полоски площадью 3 × 20 мм и толщиной 25–50 мкм, которые с помощью двухсторонней липкой ленты приклеивались с двух сторон к ленте из поливинилхлорида толщиной 215 мкм (рис. 20). К свободному концу ленты приклеивалось также миниатюрное зеркало, необходимое для регистрации отклонения пластины. Полученная таким образом трехслойная структура, оснащенная платиновыми контактами и токоподводами, погружалась в электролит, в качестве которого использовался 1 М водный раствор NaCl. Нижний конец этой структуры прикреплялся ко дну сосуда, заполненного электролитом. При подаче на

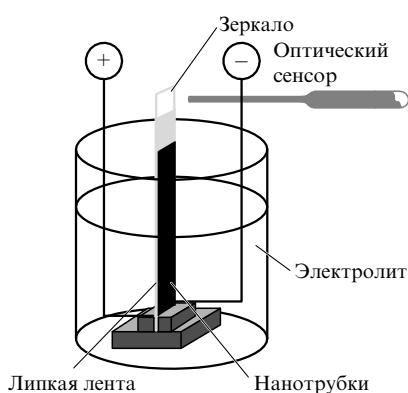


Рис. 20. Схема эксперимента, демонстрирующего работу исполнительного устройства на основе УНТ [181].

контакты постоянного напряжения порядка долей вольта полоска отклоняется на расстояние до 1 см, что регистрируется с помощью оптического датчика, луч которого направлен на зеркало. В диапазоне изменения приложенного напряжения от $-0,4$ до $0,1$ В наблюдается линейная зависимость отклонения от приложенного напряжения. При подаче переменного напряжения наблюдаются механические осцилляции образца, частота которых достигала 25 Гц. Измерения зависимости длины полоски УНТ от приложенного напряжения указывают на наличие гистерезиса.

Трудности, стоящие на пути широкого распространения НЭМС на основе нанотрубок, имеют главным образом технологический характер и связаны с необходимостью обеспечения высокой воспроизводимости параметров прибора нанометровых размеров при массовом производстве. В связи с этим технология изготовления НЭМС на основе УНТ является ключевым вопросом, решение которого определяет возможность решения проблемы в целом. Примером успешного решения этого вопроса может служить работа [182], в которой описана процедура изготовления и принцип действия одно- и двухконтактного переключателя на основе многослойной УНТ. Наряду с полезными потребительскими качествами такого прибора практический интерес представляет процедура его изготовления, успешное осуществление которой свидетельствует о появлении технологий массового производства НЭМС. Указанная процедура включает несколько стадий, на первой из которых в подложке SiO_2 протравливается паз глубиной около 20 нм, шириной 100–300 нм и длиной 10 мкм. Этот паз заполняется сплавом Ti/Au , так что поверхность металла, используемого в качестве нижнего электрода, оказывается ниже уровня подложки на 1–10 нм. На второй стадии на поверхности подложки химическим путем протравливаются неглубокие треки шириной 100 нм, которые служат ложем для многослойных нанотрубок, утапливаемых и удерживаемых в пазу за счет действия сорбционных сил. При этом благодаря использованию контактных электродов на основе сплава Ti/Pt возможна как двух-, так и одноконтактная конфигурация устройства. Согласно измерениям электрическое сопротивление нижнего электрода составило 600 Ом, а для нанотрубок, закрепленных в двух точках, это значение оказалось в диапазоне 30–100 кОм.

Одноконтактная конфигурация исследовалась в качестве электрического переключателя. Нанотрубка диаметром 22 нм нависала в виде консоли на высоте 4 нм по длине 115 нм над утопленным в подложку электродом. При напряжении менее 3 В никакого тока через контакт не наблюдалось. При превышении указанного значения напряжения деформация УНТ приводила к замыканию контакта, в результате чего значение тока резко возрастало от нуля до нескольких сотенnanoампер. Интересно, что ток через прибор остается на неизменном уровне при снижении напряжения до величины примерно 0,5 В. Такое поведение обусловлено эффектом электростатического притяжения нанотрубки к нижнему электроду приложении внешнего напряжения. Описанный переключатель может найти свое применение в вычислительных устройствах.

4.3. Нанотрубка как транспортная система

Возможность заполнения УНТ газообразными и жидкими веществами остается одной из наиболее интересных особенностей этого нового класса объектов, привлекающей интерес как со стороны исследователей, так и со стороны специалистов в прикладных направлениях (подробнее см. обзор [14]). Наряду с этим значительный интерес представляет обнаруженная недавно возможность использования УНТ в качестве каналов в устройствах для селективной транспортировки, разделения и очистки газов. Количественное исследование такой возможности выполнено в работе [183], авторы которой, используя численный метод молекулярной динамики, исследуют диффузионный перенос CH_4 и H_2 в однослойных УНТ диаметром 1,36 и 0,81 нм, что соответствует индексам хиральности (10, 10) и (6, 6). Полученные данные сравниваются с соответствующими результатами расчетов, выполненных для пористых цеолитов различного состава с диаметром пор 0,8 нм. В расчетах использовались найденные ранее потенциалы взаимодействия газообразных молекул с атомами С или О, входящими в состав УНТ и цеолитов. Результаты расчетов показывают, что коэффициент диффузии указанных выше молекулярных газов в УНТ, вычисленный в диапазоне давлений от 0 до нескольких сотен атмосфер, достигает $1 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, что на 2–3 порядка превышает соответствующее значение для цеолитов. При этом коэффициент диффузии в УНТ с хиральностью (6, 6), имеющей меньший диаметр, в несколько раз превышает соответствующее значение для УНТ (10, 10).

Как следует из анализа полученных данных, основной причиной различия коэффициента диффузии газов в каналах цеолитов и УНТ является различие в значениях энергии активации для процесса десорбции молекул на поверхности канала. В то время как для цеолитов значение этого параметра, вычисленное на основе использования потенциалов Леннарда-Джонса, составляет $4\text{--}4,5 \text{ кДж моль}^{-1}$ для CH_4 и $2,5\text{--}3 \text{ кДж моль}^{-1}$ для H_2 , в случае УНТ энергия активации не превышает $0,066 \text{ кДж моль}^{-1}$. Хотя точность полученных в работе результатов весьма ограничена, что связано с приближенным характером использованных расчетных моделей, нет никаких сомнений, что УНТ обладают уникальными транспортными характеристиками и способны пропускать газовые потоки, на порядки превышающие соответствующие значения для традиционно используемых в этом качестве мембран на основе цеолитов.

Качественные выводы об уникальной пропускной способности УНТ, сделанные на основании результатов цитированной выше работы [183], нашли свое экспериментальное подтверждение [184]. Пленка из плотноупакованных вертикально упорядоченных двухслойных УНТ с поверхностной плотностью $\sim 2,5 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ была выращена на поверхности кремниевого чипа методом CVD в присутствии катализатора. Полученная пленка вводилась в матрицу нитрида кремния. Это обеспечивало возможность прохождения газа либо жидкости только через внутреннюю полость нанотрубок, а не через пространство между нанотрубками. Излишки нитрида кремния удалялись с обоих торцов чипа с помощью ионного травления, результатом которого было также раскрытие обоих концов УНТ. Измерения, выполненные с помощью коллоидных частиц золота различных размеров, показывают, что полученные мембранны способны пропускать частицы с поперечными размерами между 1,3 и 2 нм. Согласно наблюдениям, выполненным с помощью электронного микроскопа, среднее значение внутреннего диаметра УНТ составляет 1,6 нм. Среднее значение внешнего диаметра нанотрубок оценивается как 2,3 нм. Пропускная способность полученных мембран определялась в отношении воды, а также таких газов, как H_2 , He , Ne , N_2 , O_2 , Ar , CO_2 , Xe , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_4H_6 и C_4H_8 . Измерения проводились в кнудсеновском режиме, когда отношение характерной длины пробега газовых частиц к диаметру нанотрубки много больше единицы и находится в диапазоне от 10 до 70. Измеренные зависимости относительной пропускной способности мембранны от молекулярной массы газовых частиц соответствуют кнудсеновской модели диффузии, однако абсолютные значения газовых потоков на 1–2 порядка величины превышают соответствующую величину, определенную на основании известного выражения [185]

$$Q = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{8\pi}{MT}} R^3 V_m \frac{\Delta p}{L} \sigma A,$$

в котором M — молекулярная масса атомной частицы, T — температура, R — радиус канала, L — его длина, V_m — мольный объем, Δp — перепад давлений, σ — поверхностная плотность каналов, A — полная площадь мембранны.

Разная скорость прохождения газов различной массы через мембранны из УНТ указывает на селективность процесса переноса, которая может быть использована для решения задач разделения газов различного сорта или изотопной модификации. Многократное превышение пропускной способности мембранны на основе УНТ над значением, характерным для кнудсеновского режима, обусловлено различием в характере взаимодействия молекул газа с внутренними стенками нанотрубки по сравнению с макроскопической поверхностью. Внутренняя поверхность УНТ является гладкой на масштабах длины вплоть до атомного, в то время как макроскопические поверхности пористых материалов обладают шероховатостями на значительно больших масштабах. По этой причине характер взаимодействия атомных частиц со стенками УНТ в большей степени соответствует зеркальному, а не диффузному отражению, как это имеет место в случае макроскопических поверхностей. Кроме того, как следует из результатов многочи-

сленных расчетов, выполненных методами квантовой химии, энергия сорбции газовых молекул внутренней поверхностью нанотрубки не превышает нескольких десятков градусов Кельвина, что исключает сорбцию таких молекул внутри нанотрубок и облегчает их свободное прохождение по каналу. Тем самым газ, распространяющийся по внутренней полости УНТ, испытывает существенно меньшее сопротивление со стороны поверхности, чем это предусматривается классическими выражениями для кнудсеновского течения.

Мембранны на основе УНТ способны пропускать не только газообразные, но также и жидкие вещества. При этом эксперименты [184, 186], а также численные расчеты [187, 188] показали, что пропускная способность мембранны в отношении воды более чем на три порядка величины превышает соответствующее значение, вычисленное на основе классической формулы Хагена – Пуазейля

$$Q = \frac{\pi R^4}{8\mu} \frac{\Delta p}{L},$$

где Q — поток воды через канал, R — радиус канала, L — его длина, μ — вязкость жидкости. Этот эффект также связан с отличием характера взаимодействия жидкости с внутренними стенками УНТ по сравнению с макроскопической поверхностью. Жидкость испытывает скольжение по поверхности УНТ, так что в этом случае уже не выполняются традиционно используемые граничные условия, согласно которым скорость потока у поверхности трубы равна нулю.

4.4. Другие механические применения углеродных нанотрубок

Уникальные механические характеристики УНТ открывают возможность использования этих структур во множестве различных приложений. Роль каждого из таких приложений в научно-техническом прогрессе относительно невелика, однако постоянное увеличение числа подобных примеров указывает на то, что нанотрубки становятся неотъемлемым атрибутом современных технологий. В качестве примера приведем работу [189], авторы которой сообщают о повышении добротности кварцевых резонаторов при нанесении на их поверхность тонкой пленки УНТ. Проблема повышения добротности кварцевых резонаторов возникает на пути создания сверхчувствительных весов для определения массы микрообъектов. Чувствительность такого устройства, действие которого основано на измерении частоты колебаний кварцевого резонатора, обратно пропорциональна его добротности. Однако условие повышения добротности противоречит требованию миниатюризации прибора, поэтому возникает технически сложная проблема получения кварцевых кристаллов малой толщины, характеризующихся высоким уровнем добротности резонатора. Эффективный путь решения данной проблемы оказался связанным с использованием УНТ. Кварцевые резонаторы толщиной 90, 56 и 33 мкм, с фактором добротности 500–7500 были вырезаны с помощью плазменного травления из пластины толщиной 110 мкм. Среднеквадратичная шероховатость поверхности кристаллов оценивается значением 1 нм. Диаметр золотых электродов составлял 0,5 и 1 мм. Сuspension, состоящая на 1/3 из металлических и на 2/3 из полупроводниковых нанотрубок диаметром около

1,4 нм и длиной около 800 нм, размешанных в *N*-метил-2-пирролидиноне, наносилась на подложку. Содержание УНТ в суспензии составляло 10 мг мл⁻¹. Как следует из наблюдений, выполненных с помощью ACM, при нанесении суспензии на подложку примерно 80–90 % нанотрубок оказались изолированными друг от друга. Аналогичная суспензия наносилась с помощью щеточки на поверхность кварцевого резонатора. После просушивания на поверхности золотого электрода оставался однородный слой неупорядоченных однослойных УНТ. С целью удаления сорбированных газов, присутствие которых могло бы повлиять на затухание колебаний резонатора, кристаллы, покрытые слоем УНТ, в течение 24 либо 48 ч подвергались вакуумной обработке. Измерения добротности резонаторов, проведенные в условиях вакуума 10⁻⁶ торр, указывают на снижение собственной частоты колебаний кристалла по мере увеличения массы слоя УНТ. Наблюдаемое значительное, более чем 100%-ное, увеличение добротности всех исследованных кварцевых резонаторов в результате нанесения слоя УНТ авторы объясняют как явление подавления поверхностных потерь энергии колебаний слоем нанотрубок, имеющих чрезвычайно высокую осевую жесткость (модуль упругости порядка 1 ТПа).

Другим примером эффективного использования УНТ может служить работа [190], посвященная созданию наноманипулятора на основе УНТ. Это устройство, напоминающее конвейер, располагается внутри просвещивающего электронного микроскопа. Прибор, оснащенный пьезоэлектрическим позиционером, осуществляет транспортировку мельчайших металлических частиц. Нанометровые частицы металлического индия напыляются на поверхность многослойных УНТ, полученных электродуговым методом. В камере электронного микроскопа закрепленная одним концом индивидуальная УНТ приводится другим концом в контакт с вольфрамовым наконечником наноманипулятора. При приложении электрического напряжения между нанотрубкой и наконечником в области контакта выделяется тепло, достаточное для превышения температуры плавления индия. Это приводит к переносу массы металла вдоль УНТ, который можно наблюдать с помощью электронного микроскопа. Конкретные наблюдения, выполненные при токе через контакт порядка 50 мкА и напряжении 1,8 В, указывают на перемещение частиц индия размером несколько десятков нанометров на расстояние несколько микрометров в направлении от наконечника вдоль нанотрубки. Специальные измерения показали, что направление движения частиц определяется направлением приложенного напряжения и не зависит от направления температурного градиента. Наряду с In аналогичные эксперименты были выполнены с частицами Au, Pt, Sn, а также сплава Sn–In. Рассматриваемое устройство может использоваться для доставки дозированных количеств металла в нужную точку пространства. В частности, такая система может рассматриваться как "нанопаяльник", осуществляющий операции с частицами металла массой на уровне фемтограмм.

Другой тип устройства на основе УНТ, предназначенный для манипуляций с объектами нанометровых размеров, получил название "нанопинцета" [191]. Электрически независимые электроды из золота напылялись на стеклянную пипетку, тонкий конец которой имел

диаметр 100 нм. Затем к каждому из этих электродов прикреплялась либо многослойная УНТ, либо жгут из однослойных УНТ диаметром 30–50 нм. Тем самым получался нанопинцет с ножками длиной около 4 мкм и диаметром около 50 нм. Для изучения электромеханических характеристик полученного устройства на электроды подавалось напряжение от 0 до 8,3 В, что приводило к соответствующему обратимому смещению нанотрубок, которое регистрировалось с помощью оптического микроскопа. В результате этого смещения изменилось расстояние между нанотрубками, которое при напряжении 8,3 В уменьшалось на 50 %. При напряжении 8,5 В это расстояние снижалось до нуля, так что пинцет замыкался. Он оставался замкнутым и после снятия напряжения, что обусловлено действием ван-дер-ваальсовых сил. Для раскрытия пинцета необходимо приложить к обоим концам напряжение одной полярности относительно близкорасположенного заземленного электрода. Описанный нанопинцет способен захватывать и поднимать объекты нанометрового размера. В качестве одного из таких объектов использовались окрашенные люминесцентной краской шарики из полистирола диаметром 0,31 мкм. Окраска позволяет наблюдать за перемещением шариков с помощью оптического микроскопа. Наряду с этим нанопинцет, ножки которого обладают электрической проводимостью, позволил измерить электрические характеристики нанокластеров на основе β-SiC и нанопроволочек на основе GaAs. Результаты измерений согласуются с соответствующими данными, полученными другими способами.

5. Заключение

Углеродные нанотрубки, наряду с другими поверхностнымиnanoструктурами, составляют широкий класс углеродных наноматериалов, привлекающий к себе значительный интерес со стороны исследователей и инженеров. Открытие этих материалов относится к числу наиболее значительных достижений современной науки. Хотя УНТ по своей структуре занимают промежуточное положение между графитом и фуллеренами, многие свойства углеродных нанотрубок не имеют ничего общего ни с графитом, ни с фуллеренами. Это позволяет рассматривать и исследовать нанотрубки как самостоятельный материал, обладающий уникальными физико-химическими характеристиками.

Одно из наиболее интересных свойств углеродных nanoструктур, важных с точки зрения как фундаментальных исследований, так и прикладных разработок, связано с их аномально высокими механическими характеристиками. Так, результаты многочисленных экспериментов показывают, что величина модуля Юнга однослойной УНТ превышает рекордное значение 1 ТПа. Столь высокая жесткость нанотрубок в сочетании с их гибкостью, относительно низким удельным весом и химической стабильностью заставляет относиться к данному объекту как к основе будущих материалов, обладающих уникальными механическими свойствами. Одна из возможных структур такого материала представляет собой композит на основе полимера с добавлением некоторого количества УНТ. Проблема, стоящая на пути разработки таких материалов, связана с необходимостью обеспечения передачи механического усилия от нанотрубки к полимерной матрице. Это может

быть обеспечено в результате соответствующего выбора полимерного материала, молекулы которого способны образовывать прочную химическую связь с поверхностью УНТ. В настоящее время на решение указанной задачи направлены усилия многих лабораторий.

Высокое аспектное отношение нанотрубок, их малые поперечные размеры и гибкость определяют возможность их эффективного использования в качестве щупов и наконечников атомного силового микроскопа. Уже сейчас использование УНТ привело к заметному прогрессу в данном направлении микроскопии. Замена кремниевых наконечников пирамидальной формы на нанотрубки, имеющие цилиндрическую форму, привела к многократному повышению разрешающей способности таких систем. Наконечники из нанотрубок используются не только для исследования структурных характеристик поверхностей полупроводниковых систем, но также для определения качества травления глубоких траншей при обработке фоторезистов и даже для нанесения информации на поверхность полимера.

Другое важное свойство нанотрубок, открывающее возможность их использования в современных наноэлектромеханических системах, связано со взаимозависимостью механических и электронных характеристик этих объектов. Наложение механической нагрузки на нанотрубку вызывает ее деформацию, что, в свою очередь, отражается на таких электронных характеристиках, как ширина запрещенной зоны, проводимость, концентрация носителей и другие параметры, определяющие поведение нанотрубки. И обратно, подача электрического потенциала на УНТ изменяет ее электронную структуру, вызывая появление внутренних механических напряжений, которые могут привести к деформации УНТ. Тем самым нанотрубка может рассматриваться как миниатюрный преобразователь электрического сигнала в механическое перемещение и обратно. Такая особенность УНТ определяет возможность их использования в качестве исполнительного элемента наноэлектромеханических систем, которые лежат в основе будущих сверхминиатюрных устройств обработки и хранения информации. Первые образцы таких систем уже разработаны и описаны, и их дальнейшее распространение зависит от развития методов получения УНТ с заданными характеристиками.

Многолетние усилия исследователей, направленные на изучение и использование механических характеристик УНТ, потребовали разработки и развития уникальной экспериментальной техники, включающей в себя наноманипуляторы, электронные микроскопы, спектрометры комбинационного рассеяния и др. Кроме того, получили развитие численные подходы, основанные на методах молекулярной динамики и позволяющие установить зависимость механических характеристик УНТ от их геометрии (диаметр, хиральность) и внешних условий (температура, нагрузка). Получение этих данных в результате постановки эксперимента крайне затруднительно, поэтому применение численного моделирования является зачастую единственным средством получения надежной и необходимой информации. Тем самым развитие исследований в области механических свойств УНТ оказывает позитивное влияние как на технику физического эксперимента, так и на разработку методов численного моделирования квантовых объектов. Это влияние сказывается на прогрессе смежных

направлений нанотехнологии и наноматериалов, таких, как квантовые точки и другие наноразмерные объекты.

За 16 лет, прошедшие с момента открытия углеродных нанотрубок, исследователями, работающими в данном направлении, был пройден значительный путь. Анализируя этапы этого пути на примере исследования и использования уникальных механических характеристик углеродныхnanoструктур, приходим к выводу, что на наших глазах за короткий период времени произошел переход от описания протяженных объектов, образующихся в результате термического распыления графита, через синтез нанотрубок с определенными структурными и электронными характеристиками к созданию надежно работающих устройств на основе УНТ. Этот пример еще раз показывает важную плодотворную роль фундаментальных исследований, развитие которых при удачном стечении обстоятельств приводит к быстрому развитию и прогрессу прикладных технологий.

Решение проблемы прикладного использования УНТ в первую очередь зависит от стоимости производства нанотрубок в макроскопических количествах, которая в настоящее время значительно превышает стоимость золота и, по-видимому, исключает возможность крупномасштабных применений этого материала. Тем не менее такие свойства нанотрубок, как сверхминиатюрные размеры, высокая стойкость к механическим и химическим воздействиям, хорошая электропроводность и др. уже сейчас позволяют надеяться на эффективное применение нанотрубок в таких областях, как химическая технология, водородная энергетика, наноэлектроника, где большое значение имеют их миниатюрные размеры в сочетании с электропроводностью и высокими механическими характеристиками. В случае успешного решения этих задач мы станем свидетелями еще одного примера эффективного влияния фундаментальных исследований на развитие научно-технического прогресса.

Работа частично поддержана фондом АФГИР в рамках НОЦ "Плазма". Автор признателен Б.М. Смирнову за полезную критику, а также И.В. Чернышевой за техническую поддержку.

Список литературы

- Kroto H W et al. *Nature* **318** 162 (1985)
- Krätschmer W et al. *Nature* **347** 354 (1990)
- Елецкий А В, Смирнов Б М УФН **163** (2) 33 (1993); **165** 977 (1995)
- Смолли Р Е УФН **168** 323 (1998)
- Керл Р Ф УФН **168** 331 (1998)
- Крото Г УФН **168** 343 (1998)
- Iijima S *Nature* **354** 56 (1991); Iijima S, Ichihashi T *Nature* **363** 603 (1993)
- Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Eklund P C *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (San Diego: Academic Press, 1996)
- Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Singapore: World Scientific, 1998)
- Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Avouris P (Eds) *Carbon Nanotubes. Synthesis, Structure, Properties, and Applications* (Topics in Applied Physics. Vol. 80) (Berlin: Springer-Verlag, 2001)
- de Heer W A, Châtelain A, Ugarte D *Science* **270** 1179 (1995)
- Chernozatonskii L A et al. *Chem. Phys. Lett.* **233** 63 (1995)
- Елецкий А В УФН **172** 401 (2002)
- Елецкий А В УФН **174** 1191 (2004)
- Salvetat J-P et al. *Adv. Mater.* **11** 161 (1999)
- Salvetat J-P et al. *Phys. Rev. Lett.* **82** 944 (1999)
- Tombler T W et al. *Nature* **405** 769 (2000)
- Krishnan A et al. *Phys. Rev. B* **58** 14013 (1998)
- Poulin P, Vigolo B, Launois P *Carbon* **40** 1741 (2002)

20. Zhang M, Atkinson K R, Baughman R H *Science* **306** 1358 (2004)
21. Zhang M et al. *Science* **309** 1215 (2005)
22. Schadler L S, Giannaris S C, Ajayan P M *Appl. Phys. Lett.* **73** 3842 (1998)
23. Chen J H et al. *Appl. Phys. A* **73** 129 (2001)
24. Calvert P *Nature* **399** 210 (1999)
25. Wong S S et al. *J. Am. Chem. Soc.* **120** 603 (1998)
26. Wong S S et al. *Appl. Phys. Lett.* **73** 3465 (1998)
27. Nagy G et al. *Appl. Phys. Lett.* **73** 529 (1998)
28. Poncharal P et al. *Science* **283** 1513 (1999)
29. Reulet B et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 2829 (2000)
30. Grow R J et al. *Appl. Phys. Lett.* **86** 093104 (2005)
31. Елецкий А В *УФН* **167** 945 (1997)
32. Елецкий А В *УФН* **170** 113 (2000)
33. Раков Э Г *Успехи химии* **69** 41 (2000)
34. Loiseau A et al. (Eds) *Understanding Carbon Nanotubes. From Basics to Applications* (Lecture Notes in Physics, Vol. 677) (Berlin: Springer, 2006)
35. Rotkin S V, Subramoney S (Eds) *Applied Physics of Carbon Nanotubes. Fundamentals of Theory, Optics and Transport Devices* (Nanoscience and Technology) (Berlin: Springer, 2005)
36. Ebbesen T W (Ed.) *Carbon Nanotubes: Preparation and Properties* (Boca Raton, FL: CRC Press, 1997)
37. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Теория упругости* (М.: Наука, 1965)
38. Тимошенко С П, Гудъер Дж *Теория упругости* 2-е изд. (М.: Мир, 1979)
39. Lu J P *Phys. Rev. Lett.* **79** 1297 (1997)
40. Yakobson B I, Brabec C J, Bernholc J *Phys. Rev. Lett.* **76** 2511 (1996)
41. Sánchez-Portal D et al. *Phys. Rev. B* **59** 12678 (1999)
42. Ru C Q *Phys. Rev. B* **62** 9973 (2000)
43. Ru C Q *Phys. Rev. B* **62** 10405 (2000)
44. Ru C Q J. *Appl. Phys.* **89** 3426 (2001)
45. Overney G, Zhong W, Tománek D Z. *Phys. D* **27** 93 (1993)
46. Goze C et al. *Synthetic Met.* **103** 2500 (1999)
47. Zhang P, Lammer P E, Crespi V H *Phys. Rev. Lett.* **81** 5346 (1998)
48. Wang X Y, Wang X *Composites B* **35** 79 (2004); Wang X et al. *Int. J. Solid Struct.* **41** 6429 (2004); Wang X, Wang X Y, Xiao J *Compos. Struct.* **69** 315 (2005); Wang X, Yang H K *Phys. Rev. B* **73** 085409 (2006)
49. Belytschko T et al. *Phys. Rev. B* **65** 235430 (2002)
50. Huang J Y et al. *Nature* **439** 281 (2006)
51. Salvetat J-P et al. *Appl. Phys. A* **69** 255 (1999)
52. Krishnan A et al. *Phys. Rev. B* **58** 14013 (1998)
53. Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M *Nature* **381** 678 (1996)
54. Gere J M, Timoshenko S P *Mechanics of Materials* 3rd ed. (Boston: PWS-KENT Publ. Co., 1990)
55. Wong E W, Sheehan P E, Lieber Ch M *Science* **277** 1971 (1997)
56. Dai H et al. *Nature* **384** 147 (1996)
57. Pan Z W et al. *Appl. Phys. Lett.* **74** 3152 (1999)
58. Waters J F et al. *Appl. Phys. Lett.* **87** 103109 (2005)
59. Waters J F et al. *Appl. Phys. Lett.* **85** 1787 (2004)
60. Dong L, Arai F, Fukuda T *IEEE/ASME Trans. Mechatron.* **9** 350 (2004)
61. Walters D A et al. *Appl. Phys. Lett.* **74** 3803 (1999)
62. Knechtel W H et al. *Appl. Phys. Lett.* **73** 1961 (1998)
63. Hertel T, Walkup R E, Avouris P *Phys. Rev. B* **58** 13870 (1998); Hertel T, Martel R, Avouris P J. *Phys. Chem. B* **102** 910 (1998)
64. Falvo M R et al. *Nature* **397** 236 (1999)
65. Yu M-F, Kowalewski T, Ruoff R S *Phys. Rev. Lett.* **85** 1456 (2000)
66. Yu M-F et al. *Science* **287** 637 (2000)
67. Yu M-F, Yakobson B I, Ruoff R S *J. Phys. Chem. B* **104** 8764 (2000)
68. Enomoto K et al. *Appl. Phys. Lett.* **88** 153115 (2006)
69. Kuzumaki T et al. *Carbon* **42** 2343 (2004)
70. Lukic B et al. *Nano Lett.* **5** 2074 (2005)
71. Gao R et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 622 (2000)
72. Babic B et al. *Nano Lett.* **3** 1577 (2003)
73. Nakajima M, Arai F, Fukuda T *IEEE Trans. Nanotechnol.* **5** 243 (2006)
74. Venkateswaran U D et al. *Phys. Rev. B* **59** 10928 (1999)
75. Gaál R, Salvetat J-P, Forró L *Phys. Rev. B* **61** 7320 (2000)
76. Iijima S et al. *J. Chem. Phys.* **104** 2089 (1996)
77. Hall A R et al. *Phys. Rev. Lett.* **96** 256102 (2006)
78. Jaroenapibal P et al. *J. Appl. Phys.* **98** 044301 (2005)
79. Jaroenapibal P et al. *Appl. Phys. Lett.* **85** 4328 (2004)
80. Cao A et al. *Science* **310** 1307 (2005)
81. Bacsá R R et al. *New J. Phys.* **5** 131 (2003)
82. Willem I et al. *Chem. Phys. Lett.* **317** 71 (2000)
83. Chesnokov S A et al. *Phys. Rev. Lett.* **82** 343 (1999)
84. Falvo M R et al. *Nature* **389** 582 (1997)
85. Peters M J et al. *Phys. Rev. B* **61** 5939 (2000)
86. Timoshenko S P, Gere J M *Theory of Elastic Stability* 2nd ed. (New York: McGraw-Hill, 1961)
87. Rochefort A et al. *Phys. Rev. B* **60** 13824 (1999)
88. Nakayama Y et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** L720 (2005)
89. Paulson S et al. *Appl. Phys. Lett.* **75** 2936 (1999)
90. Mikó Cs et al. *Appl. Phys. Lett.* **88** 151905 (2006)
91. Mikó Cs et al. *Appl. Phys. Lett.* **83** 4622 (2003)
92. Zhang Y, Iijima S *Phys. Rev. Lett.* **82** 3472 (1999)
93. Kis A et al. *Nature Mater.* **3** 153 (2004)
94. Vigolo B et al. *Science* **290** 1331 (2000)
95. Neimark A V et al. *Nano Lett.* **3** 419 (2003)
96. Jiang K, Li Q, Fan S *Nature* **419** 801 (2002)
97. Liu J et al. *Science* **280** 1253 (1998)
98. Rinzler A G et al. *Appl. Phys. A* **67** 29 (1998)
99. Baughman R H et al. *Science* **284** 1340 (1999)
100. Ma R Z et al. *Mater. Res. Bull.* **34** 741 (1999)
101. Безмельницын В Н и др. *ФТТ* **44** 630 (2002)
102. Zhang M, Atkinson K R, Baughman R H *Science* **306** 1358 (2004)
103. Endo M et al. *Nature* **433** 476 (2005)
104. Zhang M et al. *Science* **309** 1215 (2005)
105. Walters D A et al. *Chem. Phys. Lett.* **338** 14 (2001)
106. Fujiwara S et al., in *Super Carbon: Proc. of the 4th IUMRS-ICA-97 Symp. I, Sept. 16–17, 1997, Makuhari, Japan* (Eds S Fujiwara et al.) (Tokyo: MYU, 1998) p. 73
107. Boul P J et al. *Chem. Phys. Lett.* **310** 367 (1999)
108. Wu Z et al. *Science* **305** 1273 (2004)
109. Hu L, Hecht D S, Gruner G *Nano Lett.* **4** 2513 (2004)
110. Li Y-L, Kinloch I A, Windle A H *Science* **304** 276 (2004)
111. Kim Y et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** 7629 (2003)
112. Sreekumar T V et al. *Chem. Mater.* **15** 175 (2003)
113. Zhou Z et al. *J. Phys. Chem. B* **108** 10751 (2004)
114. Li Y-H et al. *Chem. Phys. Lett.* **365** 95 (2002)
115. Li Y-H et al. *Chem. Mater.* **14** 483 (2002)
116. Schadler L S, Giannaris S C, Ajayan P M *Appl. Phys. Lett.* **73** 3842 (1998)
117. Andrews R et al. *Appl. Phys. Lett.* **75** 1329 (1999)
118. Jin L, Bower C, Zhou O *Appl. Phys. Lett.* **73** 1197 (1998)
119. Ahir S V et al. *Phys. Rev. B* **73** 085420 (2006)
120. Lourie O, Wagner H D *Appl. Phys. Lett.* **73** 3527 (1998)
121. Wagner H D et al. *Appl. Phys. Lett.* **72** 188 (1998)
122. Jin Z et al. *Chem. Phys. Lett.* **337** 43 (2001)
123. Schaffer M S P, Windle A H *Adv. Mater.* **11** 937 (1999)
124. Gong X et al. *Chem. Mater.* **12** 1049 (2000)
125. De la Chapelle L M et al. *Synth. Met.* **103** 2510 (1999)
126. Stéphan C et al. *Synth. Met.* **108** 139 (2000)
127. Jia Z et al. *Mater. Sci. Eng. A* **271** 395 (1999)
128. Alexandrou I, Kymakis E, Amarantunga G A J *Appl. Phys. Lett.* **80** 1435 (2002)
129. Ago H et al. *Adv. Mater.* **11** 1281 (1999)
130. Smith R C et al. *Appl. Phys. Lett.* **87** 263105 (2005)
131. Poa C H et al. *Appl. Phys. Lett.* **80** 3189 (2002)
132. Poa C H P et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **21** 1715 (2003)
133. Kilbride B E et al. *J. Appl. Phys.* **92** 4024 (2002)
134. Foygel M et al. *Phys. Rev. B* **71** 104201 (2005)
135. Kymakis E, Amarantunga G A J *Appl. Phys. Lett.* **80** 112 (2002)
136. Wang S et al. *Nanotechnology* **18** 095708 (2007)
137. Wang Z et al. *Composites A* **35** 1225 (2004)
138. Ye H et al. *Appl. Phys. Lett.* **85** 1775 (2004)
139. Lam H et al. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **791** Q10.5.1 (2003)
140. Holzinger M et al., in *Electronic Properties of Synthetic Nanostructures* (AIP Conf. Proc., Vol. 723, Eds H Kuzmany et al.) (Melville, NY: AIP, 2004) p. 469
141. Hornbostel B et al., in *Electronic Properties of Synthetic Nanostructures* (AIP Conf. Proc., Vol. 723, Eds H Kuzmany et al.) (Melville, NY: AIP, 2004) p. 473

142. Pötschke P et al., in *Electronic Properties of Synthetic Nanostructures* (AIP Conf. Proc., Vol. 723, Eds H Kuzmany et al.) (Melville, NY: AIP, 2004) p. 478
143. Lahiff E et al., in *Electronic Properties of Synthetic Nanostructures* (AIP Conf. Proc., Vol. 723, Eds H Kuzmany et al.) (Melville, NY: AIP, 2004) p. 544
144. Ferrer-Anglada N et al., in *Electronic Properties of Synthetic Nanostructures* (AIP Conf. Proc., Vol. 723, Eds H Kuzmany et al.) (Melville, NY: AIP, 2004) p. 591
145. Sasaki N, Tsukada M *Appl. Surf. Sci.* **140** 339 (1999)
146. Wong S S et al. *Nature* **394** 52 (1998)
147. Wong S S et al. *J. Am. Chem. Soc.* **120** 8557 (1998)
148. Barwick V et al. *Appl. Surf. Sci.* **157** 269 (2000)
149. Akita S et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32** 1044 (1999)
150. Nakayama Y, Akita S *New J. Phys.* **5** 128 (2003)
151. Nagy G et al. *Appl. Phys. Lett.* **73** 529 (1998)
152. Nguyen C V et al. *Appl. Phys. Lett.* **81** 901 (2002)
153. Dai H, Franklin N, Han J *Appl. Phys. Lett.* **73** 1508 (1998)
154. Lantz M A et al. *Appl. Phys. Lett.* **83** 1266 (2003)
155. Akita S et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 7086 (2000)
156. Hafner J H, Cheung C L, Lieber C M *Nature* **398** 761 (1999)
157. Zettl A, Cumings J, in *Electronic Properties of Novel Materials. Molecular Nanostructures* (AIP Conf. Proc., Vol. 544, Eds H Kuzmany et al.) (Melville, NY: AIP, 2000) p. 526
158. Kang J W et al. *Nanotechnology* **17** 2250 (2006)
159. Zheng Q, Jiang Q *Phys. Rev. Lett.* **88** 045503 (2002)
160. Guo W et al. *Phys. Rev. Lett.* **91** 125501 (2003)
161. Zhao Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **91** 175504 (2003)
162. Legoa S B et al. *Phys. Rev. Lett.* **90** 055504 (2003)
163. Legoa S B et al. *Nanotechnology* **15** S184 (2004)
164. Coluci V R et al. *Nanotechnology* **16** 583 (2005)
165. Kang J W, Hwang H J *J. Appl. Phys.* **96** 3900 (2004)
166. Kang J W et al. *Nanotechnology* **16** 2670 (2005)
167. Rivera J L, McCabe C, Cummings P T *Nanotechnology* **16** 186 (2005); *Nano Lett.* **3** 1001 (2003)
168. Liu P, Zhang Y W, Lu C *J. Appl. Phys.* **98** 014301 (2005); *Carbon* **44** 27 (2006)
169. Ma C-C et al. *Nanotechnology* **16** 1253 (2005)
170. Tangney P, Louie S G, Cohen M L *Phys. Rev. Lett.* **93** 065503 (2004)
171. Kimoto Y et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** 1641 (2005)
172. Guo W et al. *Phys. Rev. B* **72** 075409 (2005)
173. Cumings J, Zettl A *Science* **289** 602 (2000)
174. Yuzvinsky T D, Fennimore A M, Zettl A, in *Electronic Properties of Synthetic Nanostructures* (AIP Conf. Proc., Vol. 723, Eds H Kuzmany et al.) (Melville, NY: AIP, 2004) p. 512
175. Fennimore A M et al., in *Electronic Properties of Synthetic Nanostructures* (AIP Conf. Proc., Vol. 723, Eds H Kuzmany et al.) (Melville, NY: AIP, 2004) p. 587
176. Fennimore A M et al. *Nature* **424** 408 (2003)
177. Bourlon B et al. *Nano Lett.* **4** 709 (2004)
178. Kolmogorov A N, Crespi V H *Phys. Rev. Lett.* **85** 4727 (2000)
179. Cumings J, Collins P G, Zettl A *Nature* **406** 586 (2000)
180. Collins P G, Arnold M S, Avouris P *Science* **292** 706 (2001)
181. Baughman R H et al. *Science* **284** 1340 (1999)
182. Dujaudin E *Appl. Phys. Lett.* **87** 193107 (2005)
183. Skoulios A I et al. *Phys. Rev. Lett.* **89** 185901 (2002)
184. Holt J K et al. *Science* **312** 1034 (2006)
185. Ландau Л Д, Лифшиц Е М *Механика сплошных сред* (М.-Л.: ГИТТЛ, 1944) с. 461
186. Majumder M et al. *Nature* **438** 44 (2005)
187. Hummer G, Rasaiah J C, Noworyta J P *Nature* **414** 188 (2001)
188. Kalra A, Garde S, Hummer G *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **100** 10175 (2003)
189. Goyal A et al. *Appl. Phys. Lett.* **87** 204102 (2005)
190. Regan B C et al. *Nature* **428** 924 (2004)
191. Kim P, Lieber C M *Science* **286** 2148 (1999)
192. Tchernogorova O P et al. *Mater. Sci. Eng. A* **299** 136 (2001)
193. Черногорова О П и др. *Изв. РАН. Металлы* (2) 97 (2003)
194. Reibold M et al. *Nature* **444** 286 (2006)

Mechanical properties of carbon nanostructures and related materials

A.V. Eletskii

Russian Research Center "Kurchatov Institute",
pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russian Federation
Tel./Fax (7-495) 196-72 80
E-mail: eletskii@imp.kiae.ru

This paper discusses the current state of research and development into the mechanical properties of carbon nanotubes (CNTs) and CNT-based materials. The structural features of CNTs determining their mechanical characteristics are considered. Whether the concepts of classical mechanics apply to nanometer objects is analyzed. Experimental results on the mechanical characteristics of CNTs and macroscopic CNT-containing objects are presented. The topic of reinforcing polymer materials by introducing carbon nanostructures is addressed. Examples of the efficient operation of CNT-based nanoelectromechanical systems are discussed.

PACS numbers: **61.46.+w, 62.25.+g, 81.07.-b, 85.85.+j**

Bibliography — 194 references

Received 2 August 2006, revised 4 September 2006

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **177** (3) 233–274 (2007)

Physics – Uspekhi **50** (3) (2007)