

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства

А.В. Елецкий

Представлен обзор современных методов получения и исследования углеродных нанотрубок. Рассмотрена связь между структурными особенностями и электронными характеристиками углеродных нанотрубок. Описаны разработанные недавно методы выращивания однородных массивов углеродных нанотрубок с заданными свойствами в больших количествах, развитие которых открывает возможность массового производства и применения соответствующих устройств. Анализируется явление автоэлектронной эмиссии и возможности его использования в плоских экранах, газоразрядных приборах и др. Обсуждаются перспективы и реальные достижения в области применения нанотрубок в качестве источников холодной электронной эмиссии.

PACS numbers: 73.22.-f, 73.63.Fg, 81.07.De

Содержание

1. Введение (401).
 2. Структура нанотрубок (403).
2.1. Однослойные нанотрубки. 2.2. Многослойные нанотрубки.
 3. Методы получения углеродных нанотрубок (410).
 4. Электронные свойства углеродных нанотрубок (419).
 5. Полевая эмиссия углеродных нанотрубок (422).
 6. Холодные катоды на основе УНТ (431).
 7. Заключение (435).
- Список литературы (436).

1. Введение

Нанотрубка — продолговатый фуллерен. Конец XX века ознаменовался открытием новых форм углерода, представляющих собой замкнутые структуры, поверхность которых выполнена шестиугольниками и пятиугольниками с атомами углерода в вершинах. Наиболее интересными разновидностями этих новых углеродных структур являются фуллерены и нанотрубки. Поверхность фуллеренов имеет замкнутую сферическую или сфероидальную форму [1–3], а ее структура включает в себя не только правильные шестиугольники, число которых зависит от размера молекулы фуллерена, но также 12 регулярным образом расположенных правильных пятиугольников. Открытие фуллеренов отмечено Нобелевской премией по химии за 1996 г. [4–6].

В 2001 г. исполнилось 10 лет со времени открытия углеродных нанотрубок (УНТ) [7]. Это протяженные

цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких микрон, состоящие из одного или нескольких свернутых в трубку гексагональных графитовых слоев и заканчивающиеся обычно полусферической головкой, которая может рассматриваться как половина молекулы фуллерена.

Впервые нанотрубки были обнаружены в саже, которая образуется в условиях дугового разряда с графитовыми электродами. Разряд такого типа эффективно используется, в частности, для получения фуллеренов в макроскопических количествах [2].

По образному выражению В.Кретчера, в первые годы после открытия нанотрубки рассматривались как продолговатые фуллерены. Однако дальнейшие исследования показали, что класс углеродных нанотрубок по разнообразию структур и физико-химических характеристик значительно превосходит класс фуллеренов. Поэтому более правильным было бы считать, что молекула фуллерена является предельным случаем углеродной нанотрубки, в которой две головки соединены непосредственно друг с другом. Однако в отличие от фуллеренов, представляющих собой молекулярную форму углерода, УНТ сочетают в себе свойства молекул и твердого тела и могут рассматриваться как промежуточное состояние вещества (между молекулярным и конденсированным). Эта особенность привлекает к себе постоянно растущий интерес исследователей, направленный на изучение фундаментальных особенностей поведения столь экзотического объекта в различных условиях.

В последние годы наблюдается подлинный бум исследований, направленных на получение, установление физико-химических характеристик и определение путей наиболее эффективного практического использования УНТ. Ежегодно на эту тему публикуются тысячи статей. В результате проведенных исследований быстро меняются наши представления о механизмах синтеза УНТ в различных экспериментальных условиях, об их

А.В. Елецкий. Российский научный центр "Курчатовский институт"
123182 Москва, пл. Курчатова 1, Российская Федерация
Тел./Факс (095)196-72-80
E-mail: eletskii@imp.kiae.ru

Статья поступила 26 июня 2001 г.

структурных особенностях и физико-химическом поведении, а также о возможностях применений. По этой причине обзор автора данной статьи [8], посвященный углеродным нанотрубкам и опубликованный в *УФН* около 5 лет назад, в настоящее время безнадежно устарел и сейчас может представлять лишь исторический интерес.

За 5 лет, прошедших после публикации цитированной обзорной статьи, был достигнут существенный прогресс в исследовании фундаментальных физико-химических свойств УНТ, в развитии новых эффективных методов их получения, а также в разработке путей прикладного использования этих уникальных объектов. Так, недавно появились сообщения о наблюдении перехода материала, содержащего УНТ, в сверхпроводящее состояние [9, 10]. Выполнены детальные исследования механизмов проводимости УНТ различной структуры в разных физических условиях. Установлена связь между спектрами комбинационного рассеяния однослойных УНТ и их диаметром [11].

В данной статье рассмотрен круг вопросов, связанных с эмиссионными характеристиками УНТ. Проанализированы структурные особенности УНТ и их связь с электрическими свойствами и эмиссионными характеристиками. Обсуждаются методы получения и исследования УНТ, при этом особое внимание уделено методам создания на большой площади хорошо упорядоченных слоев УНТ с близкими структурными и электронными характеристиками. Приведены и проанализированы результаты исследования поведения УНТ под воздействием внешнего электрического поля и, в частности, механизмы автоэлектронной эмиссии УНТ. Описаны первые плоские экраны и катодно-лучевые осветительные трубки с катодами на основе УНТ. Основное внимание уделено результатам, полученным в период с 1998 по 2000 гг., которые пока не нашли своего отражения в обзорах и монографиях.

Прикладная ценность УНТ. Как показали исследования, существует широкое многообразие условий, в которых наблюдается эффективное образование УНТ. Так, наряду с дуговым разрядом для получения нанотрубок использовались процессы термического распыления поверхности графита в атмосфере инертного газа под действием лазерного [12] и даже сфокусированного солнечного облучения [13]. Еще один эффективный подход к синтезу УНТ основан на химических процессах, происходящих при высокотемпературном взаимодействии углеводородов с металлическими катализаторами. К таковым относятся процессы термокаталитического распада углеводородов [14], химического осаждения паров из плазмы, содержащей углеводороды [15], и т.п. Среди других способов получения УНТ можно упомянуть, в частности, электролитический метод [16], основанный на пропускании электрического тока через графитовые электроды, помещенные в жидкий электролит; метод, основанный на химическом превращении твердого полимера в материал, содержащий УНТ [17]; твердотельный пиролиз тугоплавких соединений углерода [18]; прямое каталитическое превращение композитных порошков [19]. Недавно обнаружено, что УНТ эффективно образуются в пламенах в результате сгорания углеводородов [20].

В настоящее время исследования физико-химических свойств УНТ и связанные с этим прикладные разработки

проводятся в десятках лабораторий мира. Полученные результаты обобщены в ряде монографий и обзоров (например, [21–23]). На многочисленных международных конференциях подводятся итоги последних исследований и разработок, связанных с углеродными нанотрубками. Интерес к этим работам обусловлен, с одной стороны, необычными физико-химическими свойствами УНТ, благодаря которым УНТ являются привлекательным объектом фундаментальной науки, а с другой стороны — широкими перспективами прикладного использования таких объектов. Среди наиболее интересных свойств УНТ в первую очередь следует назвать связь между геометрической структурой нанотрубки и ее электронными характеристиками [8, 21–23]. В зависимости от угла ориентации графитовой плоскости, составляющей нанотрубку, относительно ее оси (хиральность) нанотрубка может либо обладать металлической проводимостью, либо иметь полупроводниковые свойства. При этом такая важная характеристика электронных свойств полупроводящей нанотрубки, как ширина запрещенной зоны, определяется ее геометрическими параметрами — хиральностью и диаметром. Тем самым углеродные нанотрубки образуют принципиально новый класс электронных приборов рекордно малых размеров. Разработка интегральных схем, включающих в себя элементы на основе УНТ, может привести к революционным изменениям в области миниатюризации современных компьютеров.

Второе важное фундаментальное свойство УНТ связано с ее высоким аспектным отношением, благодаря которому напряженность электрического поля в окрестности головки нанотрубки в сотни раз превышает соответствующую среднюю по объему напряженность электрического поля, создаваемого внешним источником. Это, в свою очередь, приводит к аномально высокому значению тока эмиссии при сравнительно низком напряжении, приложенном к УНТ [24, 25], что ставит эмиттеры с катодами, содержащими УНТ, вне конкуренции среди приборов, действие которых основано на полевой автоэлектронной эмиссии. К приборам этого типа относятся в первую очередь плоские кинескопы и катодно-лучевые осветительные лампы [26]. Таким образом, разработка эмиттеров на основе УНТ ведет к созданию нового широкого класса электронных приборов, отличающихся аномально малыми поперечными размерами и низким напряжением питания.

Еще одно важное свойство УНТ обусловлено возможностью их заполнения газообразными либо жидкими веществами [27]. Поскольку УНТ является поверхностной структурой, вся ее масса заключена в поверхности ее слоев. Поэтому УНТ имеет аномально высокую удельную поверхность, что, в свою очередь, определяет особенности их электрохимических и сорбционных характеристик. Расстояние между графитовыми слоями в многослойной углеродной нанотрубке близко к соответствующему значению для кристаллического графита (3,4 нм). Это расстояние достаточно для того, чтобы внутри УНТ могло разместиться некоторое количество вещества. Тем самым УНТ можно рассматривать как уникальную емкость для хранения веществ, находящихся в газообразном, жидком либо твердом состоянии. В случае, если речь идет о веществе, способном сорбироваться на внутренней поверхности графитового слоя, составляющего нанотрубку, плотность сорбированного

вещества может приближаться к соответствующему значению плотности для конденсированного состояния.

Вещество проникает внутрь нанотрубки под действием внешнего давления либо в результате капиллярного эффекта и удерживается внутри нее благодаря сорбционным силам. При этом графитовая оболочка обеспечивает достаточно хорошую защиту содержащегося в ней материала от внешнего химического либо механического воздействия. Это позволяет рассматривать УНТ как потенциальное средство хранения материалов в течение длительного времени. В частности, ведутся интенсивные исследования, направленные на разработку устройств для хранения газообразного водорода на основе УНТ [28]. В случае успеха этих исследований можно ожидать создания нового типа автомобильных двигателей с использованием в качестве топлива водорода, отличающихся высокой степенью экологической безопасности.

Чрезвычайно привлекательны для прикладных целей механические свойства УНТ. Нанотрубки обладают аномально высокой прочностью на растяжение и изгиб [29], что уже сейчас позволяет применить их в качестве активных элементов измерительных устройств, определяющих нанометровую структуру поверхностей [30]. Введение даже небольшого количества УНТ в состав композитных полимерных материалов существенно улучшает механические характеристики последних [31]. Обнаруженная недавно связь между электрическими свойствами УНТ и приложенной механической нагрузкой [32] открывает начало исследованиям акустооптических явлений в нанометровом масштабе. Эти исследования могут привести к разработке и созданию сверхминиатюрных преобразователей механического сигнала в электрический (и обратно), что в конечном счете способно изменить состояние современных акустических устройств, а также таких тончайших современных приборов для исследования структуры поверхностей, как атомный силовой микроскоп.

Как видно, область возможных применений УНТ в научных исследованиях и современных технологиях необычайно широка. Перечень таких применений может быть без труда увеличен. Данная статья посвящена одному из наиболее продвинутых направлений, связанному с исследованием и использованием УНТ в качестве источника автоэлектронной эмиссии. Развитие этого направления в кратчайшие сроки привело к созданию конкурентоспособных плоских экранов, отличающихся низкими напряжением и мощностью питания, а также высокой степенью пространственной и временной стабильности эмиссионных характеристик.

Уже в первых сообщениях о наблюдении и исследовании автоэлектронной эмиссии УНТ [24, 25] отмечается привлекательная возможность их использования в качестве эффективных источников полевой эмиссии электронов, что обусловлено двумя основными свойствами УНТ — высоким аспектным отношением и хорошей электропроводностью. В силу этих особенностей достаточно высокие плотности тока автоэлектронной эмиссии (на уровне 1 mA cm^{-2}) из катодов, содержащих УНТ, наблюдаются при относительно низких значениях приложенного напряжения ($\sim 1000 \text{ В}$ при межэлектродном расстоянии в доли миллиметра). Важным этапом на пути практической реализации указанных выше особенностей автоэммитеров на основе УНТ стало создание методов

выращивания двумерных матриц хорошо упорядоченных УНТ на большой специально подготовленной поверхности подложки [33, 34]. Это позволяет, используя хорошо отлаженные методики химического осаждения покрытий в сочетании с фотолитографией, придать процессу изготовления больших микросхем, в том числе холодных катодов на основе УНТ, характер фабричного производства. Практическая реализация указанных методик привела к созданию конкурентоспособных плоских кинескопов и катодно-лучевых источников света с катодами на основе УНТ, обладающих высокими рабочими характеристиками. Таким образом, за весьма короткий период (порядка 10 лет) исследователями пройден большой путь от открытия углеродных нанотрубок до создания эффективных конкурентоспособных электронных приборов, работающих на их основе. Это, по существу, первое из направлений прикладного использования УНТ, которое близко к практической промышленной реализации.

2. Структура нанотрубок

2.1. Однослойные нанотрубки

Хиральность. Идеальная нанотрубка представляет собой свернутую в цилиндр графитовую плоскость, т.е. поверхность, выложенную правильными шестиугольниками, в вершинах которых расположены атомы углерода. Результат такой операции зависит от угла ориентации графитовой плоскости относительно оси нанотрубки. Угол ориентации, в свою очередь, задает *хиральность* нанотрубки, которая определяет, в частности, ее электрические характеристики. Это свойство нанотрубок иллюстрируется на рис. 1а [35, 36], где показана часть графитовой плоскости и приведены возможные направления ее сворачивания. Идеализированная нанотрубка не образует швов при сворачивании и заканчивается полусферическими вершинами, содержащими наряду с правильными шестиугольниками шесть правильных пятиугольников. Наличие пятиугольников на концах трубок позволяет рассматривать их как предельный случай молекул фуллеренов, длина продольной оси которых значительно превышает диаметр.

Хиральность нанотрубок обозначается набором символов (m, n) , указывающих координаты шестиугольника, который в результате сворачивания плоскости должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат. Некоторые из таких шестиугольников вместе с соответствующими обозначениями отмечены на рисунке. Другой способ обозначения хиральности состоит в указании угла α между направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону. Однако в этом случае для полного описания геометрии нанотрубки необходимо указать ее диаметр.

Индексы хиральности однослойной нанотрубки (m, n) однозначным образом определяют ее диаметр D . Указанная связь очевидна и имеет следующий вид:

$$D = \sqrt{m^2 + n^2 + mn} \frac{\sqrt{3}d_0}{\pi}, \quad (1)$$

где $d_0 = 0,142 \text{ нм}$ — расстояние между соседними атомами углерода в графитовой плоскости. Связь между

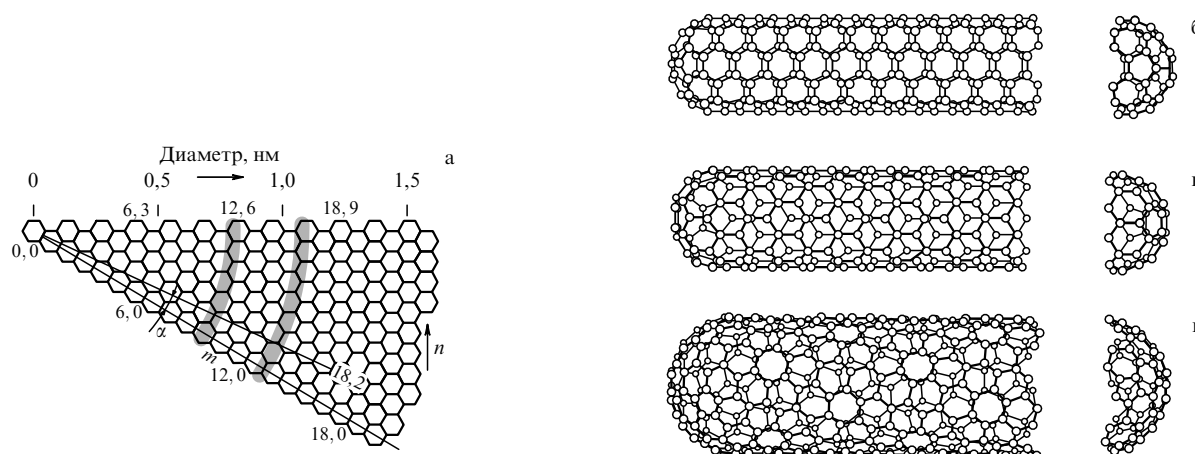


Рис. 1. Иллюстрация хиральности нанотрубок [35, 36]: (а) часть графитовой поверхности, свертывание которой в цилиндр приводит к образованию однослойной нанотрубки, (б) свертывание под углом $\alpha = 0$ (armchair); (в) угол $\alpha = 30^\circ$ (структура zigzag); (г) нанотрубка с индексами хиральности (10, 5).

индексами хиральности (m, n) и углом α дается соотношением

$$\sin \alpha = \frac{3m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + mn}}. \quad (2)$$

Среди различных возможных направлений сворачивания нанотрубок выделяются те, для которых совмещение шестиугольника (m, n) с началом координат не требует искажения его структуры. Этим направлениям соответствуют, в частности, углы $\alpha = 0$ (armchair конфигурация) и $\alpha = 30^\circ$ (zigzag конфигурация). Указанные конфигурации отвечают хиральностям ($m, 0$) и $(2n, n)$ соответственно. Структуры нанотрубок, отвечающие armchair и zigzag конфигурациям, показаны на рис. 1б, в. На рисунке 1г приведена структура нанотрубки с индексами хиральности (10, 5).

Особое место среди однослойных нанотрубок занимают так называемые armchair нанотрубки или нанотрубки с хиральностью (10,10). В нанотрубках такого типа две из C–C-связей, входящих в состав каждого шестичленного кольца, ориентированы параллельно продольной оси трубки. Как следует из расчетов [21, 22], нанотрубки с подобной структурой должны обладать чисто металлической проводимостью. Кроме того, термодинамические расчеты показывают [37], что такие трубки обладают повышенной стабильностью и должны преобладать над трубками другой хиральности в условиях, когда преимущественно образуются однослойные нанотрубки. До недавнего времени такие идеализированные условия казались недостижимыми. Однако в превосходной работе [37] при облучении поверхности графита импульсами двух лазеров в присутствии никелевого катализатора был осуществлен синтез нанотрубок диаметром 1,36 нм и длиной до нескольких сот микрон, обладающих металлической проводимостью. Тем самым выводы теории нашли свое экспериментальное подтверждение. Как следует из измерений, выполненных с помощью электронного микроскопа и рентгеновского дифрактометра, нанотрубки с преимущественной хиральностью (10,10) образуют жгуты диаметром от 5 до 20 мкм, свернутые в клубки и запутанные причудливым образом. Кроме того, измерения спектров ЭПР, подкрепленные прямыми измерениями проводимости

нанотрубок, указывают на металлический характер электропроводности этих материалов.

Структура наблюдаемых экспериментально однослойных нанотрубок во многих отношениях отличается от представленной выше идеализированной картины. Прежде всего это отличие касается вершин нанотрубки, форма которых, как следует из наблюдений, далека от идеальной полусферы.

Методы и результаты экспериментального исследования структуры нанотрубок. В настоящее время определение структуры однослойных нанотрубок осуществляется методами, в основе которых лежат традиционные подходы, используемые для исследования структуры нанометровых объектов, включая рентгеновскую и нейтронную дифрактометрию, атомную силовую микроскопию, сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию, а также оптическую спектроскопию и спектроскопию комбинационного рассеяния света. Большинство перечисленных методов может быть применено только для исследования большого количества нанотрубок с не сильно отличающимися структурными параметрами. При этом в результате измерений могут быть получены усредненные структурные характеристики нанотрубок без детального анализа свойств индивидуальных объектов. Так, в первых экспериментах подобного рода [37, 38] объектами исследования были однослойные нанотрубки, соединенные в жгуты, каждый из которых содержал порядка сотни индивидуальных нанотрубок. Измерения, выполненные методами рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, показали, что нанотрубки в жгутках характеризуются упорядоченной упаковкой, которая соответствует двумерной триангулярной решетке с параметром 1,70 нм. Исходя из предположения, что расстояние между стенками соседних нанотрубок соответствует кристаллическому графиту и близко к 0,34 нм, авторы работ [37, 38] пришли к заключению, что такая решетка состоит из одинаковых нанотрубок диаметром около 1,36 нм. При этом оказалось весьма заманчивым приписать нанотрубкам хиральность (10, 10), которая соответствует металлическому поведению нанотрубок.

Однако в последующих, более детальных исследованиях было обнаружено, что в реальных условиях синтеза

однослойные нанотрубки, составляющие жгуты, обла- дают хотя и близкими, но не одинаковыми струк- турными параметрами. Так, исследования, выполненные методом комбинационного рассеяния света [39], пока- зали, что диаметр нанотрубок, составляющих жгуты, может изменяться от 1,1 до 1,5 нм. Однако из резуль- татов прямых наблюдений, выполненных с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения [38, 40], следует, что нанотрубки, входящие в состав жгута, значительно меньше отличаются друг от друга по структурным параметрам, чем нанотрубки, принадлежащие различным жгутам. Например, средний диаметр нанотрубок, относящихся к разным жгутам, изменяется от 1,44 до 1,74 нм. Такое различие обусло- влено неидентичными условиями синтеза, которые реализуются в разных областях плазмы.

В рассматриваемой ситуации возникает потребность в развитии методов исследования, позволяющих полу- чить распределение нанотрубок по диаметрам и пара- метрам хиральности. Один из таких методов основан на использовании дифракции электронов на простран- ственной периодической структуре, которую представляет собой жгут, составленный из нескольких десятков одно- слойных нанотрубок. Прямые измерения хиральности нанотрубок, синтезированных в работе [37], выполнены впервые в одной из последующих работ той же группы авторов [41]. С этой целью авторы использовали элект- ронно-дифракционный микроскоп с чрезвычайно малым поперечным сечением электронного пучка (около 0,7 нм), быстро сканирующего по области диаметром 10–20 нм, заполненной жгутом нанотрубок. На основании полу- ченной дифракционной картины делались выводы о структуре нанотрубок, входящих в состав жгутов. Таким образом изучено 35 жгутов диаметром от 3 до 30 нм. Все жгуты, кроме двух, состояли из нанотрубок с хиральностью, близкой к (10,10). Детальный анализ показывает, что 44 % нанотрубок имеют хиральность (10, 10), 30 % — (11, 9) и 20 % — (12, 8).

Дальнейшее развитие метода электронной дифрак- ции в применении к детальному исследованию струк- турных характеристик однослойных нанотрубок было пред- принято в недавно опубликованной работе [42], где данный метод использовался в сочетании с наблюде- ниями с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения. Объединенные в жгуты однослойные нанотрубки были получены на поверхности катода в результате электродугового рас- пыления графита в атмосфере гелия в присутствии катализатора Ni/Y. Содержащая нанотрубки сажа под- вергалась ультразвуковой обработке в этаноле, после чего помещалась на сетку просвечивающего электрон- ного микроскопа. Это позволяло выделить отдельные прямые жгуты, которые затем исследовались методом электронной дифракции. Согласно полученным резуль- татам индивидуальный жгут состоит из однослойных нанотрубок практически одинакового диаметра, но различной (случайной) хиральности. Этот вывод проти- воречит заключениям работ [41, 43], однако находится в согласии с работой [44].

Следующий шаг в исследовании структурных особен- ностей однослойных нанотрубок связан с применением сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) [45]. Это позволило перейти от изучения жгутов, содержащих нанотрубки, к определению хиральности индивидуаль-

ных нанотрубок. Нанотрубки получали стандартным лазерным методом, основанным на воздействии им- пульсного лазерного излучения на графитовую поверх- ность в присутствии металлического катализатора. При этом образовывалась сажа, которая содержала сверну- тые в жгуты однослойные нанотрубки диаметром около 1,4 нм. Для распутывания жгутов и выделения индиви- дуальных нанотрубок диспергированная в дихлорэтане сажа подвергалась ультразвуковой обработке. Получен- ные таким образом нанотрубки наносились на поверх- ность Au (111), которая использовалась в качестве под- ложки при наблюдениях с помощью СТМ. Эти наблю- дения проводились при $T = 4$ К. На рисунке 2 приведены типичные СТМ-изображения двух индивидуальных нанотрубок, отличающихся друг от друга диаметром и углом хиральности. Одна из них является полупроводни- ком с шириной запрещенной зоны 0,80 эВ, диаметром $1,0 \pm 0,1$ нм, углом хиральности $26 \pm 1^\circ$ и индексами хиральности (12, -1) либо (13, -1). Вторая исследован- ная нанотрубка обладает металлической проводимо- стью и имеет диаметр $1,27 \pm 0,09$ нм, угол хиральности $21,1 \pm 1^\circ$ и индексы хиральности (15, 3). Таким образом, исследователи получили возможность установления всех параметров однослойной нанотрубки, определяющих ее электронные свойства. Приведенный пример иллюстри- рует степень неопределенности структурных параметров индивидуальных нанотрубок, которые могут быть найдены с помощью СТМ.

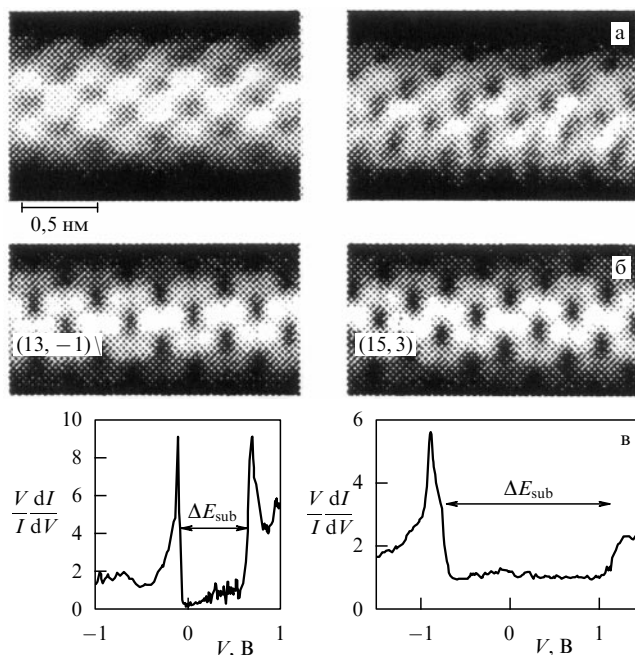


Рис. 2. СТМ-изображения и туннельные электронные спектры двух индивидуальных однослойных нанотрубок [45]: (а) изображения, восстановленные по показаниям СТМ; (б) изображения, вычисленные для нанотрубок с индексами хиральности (13, -1) и (15, 3); (в) восстановленные на основании СТМ-измерений карты плотности заполненных состояний, указывающие на полупроводниковые (слева) и металлические (справа) свойства нанотрубки.

Еще один весьма информативный метод определения структурных параметров однослойных нанотрубок основан на спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) [46]. На рисунке 3 показаны типичные спектры КР одно-

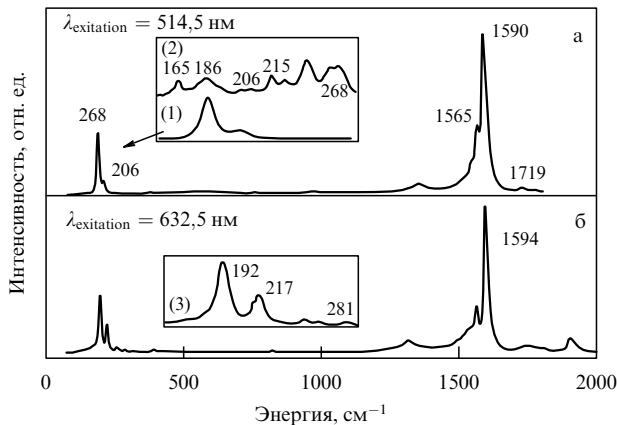


Рис. 3. Спектры КР образцов, содержащих однослойные нанотрубки [47]: (а) длина волны возбуждающего лазера равна 514,5 нм; (б) 632,5 нм. Отдельно в увеличенном виде показаны длинноволновые спектры, соответствующие радиальным дышащим модам.

слойных углеродных нанотрубок, полученные при использовании в качестве источника возбуждения лазеров с различной длиной волны [47]. Как видно, спектр содержит две группы линий, одна из которых (коротковолновая) соответствует так называемым тангенциальным колебаниям атомов углерода, находящихся на графитовой плоскости. Эти линии, энергии которых составляют 1590, 1566 и 1551 см^{-1} , присущи только однослойным нанотрубкам и практически не наблюдаются у многослойных нанотрубок. Тем самым присутствие в спектре КР линий, соответствующих тангенциальным модам, служит однозначным указанием на наличие в образце однослойных нанотрубок.

Другая группа линий, сосредоточенная в области энергий 150–250 см^{-1} , соответствует так называемым радиальным дышащим модам. Это колебания диаметра нанотрубки относительно своего среднего значения. Частота таких колебаний обратно пропорциональна радиусу нанотрубки, поэтому указанная часть спектра содержит информацию о распределении нанотрубок по диаметрам. Связь между величиной диаметра однослойной нанотрубки d (нм) и положением соответствующего пика в спектре КР ω_d (см^{-1}) дается выражением [46, 48]

$$\omega_d = \frac{223,75}{d}. \quad (3)$$

Использование этого выражения для анализа спектров, представленных на рис. 3, приводит к заключению, что исследуемый образец содержит, в частности, однослойные нанотрубки диаметром 1,06 и 1,2 нм. Наряду с этим имеется небольшое количество нанотрубок диаметром от 0,83 до 1,36 нм.

Как установлено в одной из недавних работ [49], информация о структурных параметрах однослойных нанотрубок содержится не только в спектрах КР, но и в оптических спектрах поглощения образцов. Это существенно упрощает процедуру установления распределения нанотрубок по диаметрам, делая ее доступной значительно более широкому кругу исследователей. Связь между оптическим спектром поглощения однослойной нанотрубки и ее диаметром обусловлена взаимозависимостью между диаметром и плотностью заполненных

электронных состояний, которая, в частности, приведена на рис. 2.

В работе [49] получены электронные спектры оптического поглощения образцов, содержащих однослойные нанотрубки, синтезированные в результате лазерного распыления графита в присутствии катализатора Ni/Co. Синтез проводился в камере, помещенной в печь, температура которой могла варьироваться между 800 и 1260 $^{\circ}\text{C}$. Для получения спектров оптического поглощения [50] сажа, содержащая нанотрубки, вводилась в метанол в массовом отношении 1:100 и подвергалась ультразвуковой обработке, после чего раствор напылялся с помощью пульверизатора на кварцевую пластинку, температура которой составляла 70 $^{\circ}\text{C}$. Спектр поглощения такой пленки, полученный после вычитания фона, показан на рис. 4. Пики *A* и *B* относятся к переходам между сингулярностями на картах плотности заполненных состояний нанотрубок с полупроводящими свойствами, а пик *C* соответствует подобному же переходу для металлических трубок. Наблюдается значимая температурная зависимость спектра, так что с уменьшением температуры печи все пики сдвигаются в направлении более высоких энергий. Аналогичный сдвиг имеет место при увеличении отношения Ni/Co. Обработка оптических спектров позволяет определить не только средний диаметр нанотрубок, но и характер их распределения по диаметрам. Так, ширина этого распределения определяется шириной спектрального пика *A*. На рисунке 5 приведены полученные в результате обработки спектрального пика *B* зависимости содержания нанотрубок в образце, а также распределения нанотрубок по диаметрам от температуры печи и состава катализатора. Как видно, распределение сосредоточено в области между 1,01 и 1,42 нм и по мере роста температуры синтеза и уменьшения доли никеля в катализаторе смещается в направлении увеличения диаметров. Это указывает на возможность управления диаметром синтезируемых однослойных УНТ путем изменения температуры синтеза и состава катализатора.

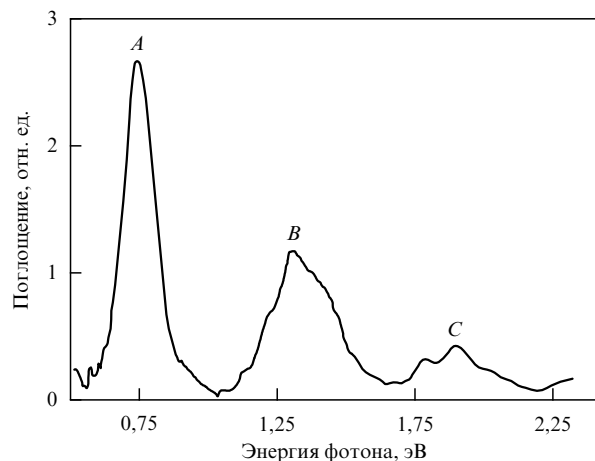


Рис. 4. Типичные спектры оптического поглощения материала, содержащего однослойные нанотрубки [49].

Тонкая структура оптических спектров поглощения содержит эквидистантно расположенные пики, соответствующие изменению диаметра нанотрубок $\Delta d \approx 0,07$ нм

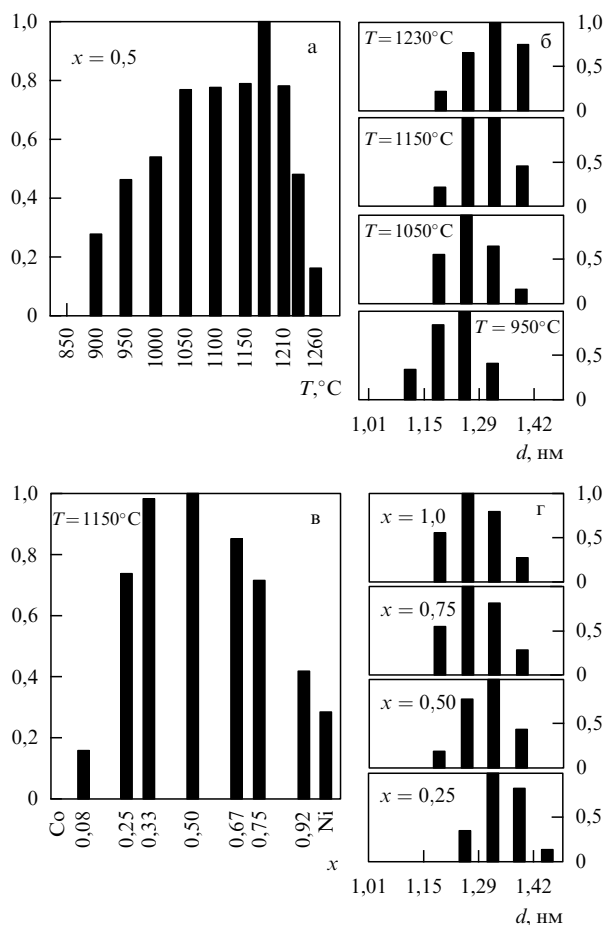


Рис. 5. Результаты обработки оптических спектров поглощения образцов, содержащих однослойные нанотрубки, синтезированных при различных температурах печи и составах катализатора Ni_xCo_{1-x} [49]: зависимость относительного содержания нанотрубок в образце от температуры печи (а) и состава катализатора (в); распределение нанотрубок по диаметру в зависимости от температуры печи (б) и состава катализатора (г).

согласно выражению

$$d = \sqrt{m^2 + n^2 + mn} \frac{\sqrt{3}d_0}{\pi},$$

используемому при $m \sim n$ (угол хиральности около 30°). Отсюда можно сделать вывод о преобладании в образце нанотрубок со структурой armchair, что согласуется с характером спектров КР.

Однослойные нанотрубки минимального диаметра.

При анализе структурных особенностей однослойных нанотрубок возникает интересный вопрос о минимальном диаметре нанотрубки, а также о возможности синтеза и стабильного существования нанотрубок с таким диаметром. Впервые этот вопрос был поставлен вскоре после открытия нанотрубок в [51]. Авторы этой работы связывают диаметр нанотрубки с диаметром соответствующей молекулы фуллерена, замыкающей данную трубку. Это предположение хорошо согласуется, в частности, с тем фактом, что наиболее распространенная нанотрубка со структурой armchair и индексами хиральности (10, 10) имеет диаметр около 1,36 нм, что соответствует молекуле фуллерена C_{240} , также обладающей повышенной стабильностью. Однако до недавнего времени не наблюдались нанотрубки диаметром

0,7; 0,47 и 0,39 нм, которые должны замыкаться молекулами фуллеренов C_{60} , C_{36} и C_{20} , имеющими высокую степень симметрии и проявляющими стабильные свойства. Структура этих нанотрубок показана на рис. 6.

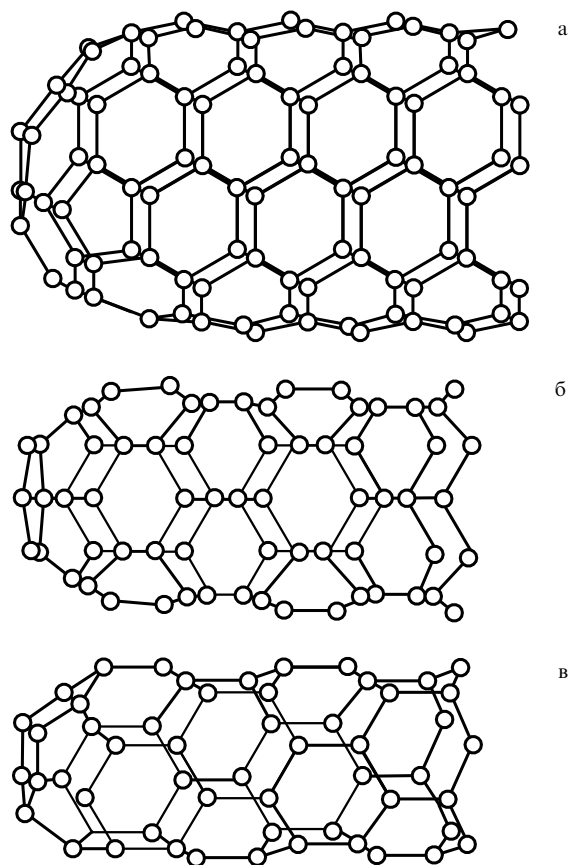


Рис. 6. Структура однослойных нанотрубок диаметром 0,7 нм (а), 0,47 нм (б) и 0,39 нм (в), замкнутых молекулами фуллеренов C_{60} , C_{36} и C_{20} соответственно [55].

Некоторая ясность в вопросе о минимально возможном диаметре нанотрубки появилась в последнее время. В публикациях [52–56] сообщается о синтезе нанотрубок с параметрами, близкими указанным выше. Стимулом к этим исследованиям послужила, вероятно, недавняя работа [57], где, используя последовательность реакций в газовой фазе, впервые синтезировали молекулу фуллерена C_{20} минимально возможного диаметра.

Наиболее впечатляющим достижением в этом направлении представляется результат, полученный авторами работы [52], которые синтезировали и наблюдали однослойную нанотрубку диаметром 0,33 нм. Эта трубка, имеющая, по-видимому, индексы хиральности (4, 0), входит в состав перехода (11, 11)–(4, 0)–(11, 11), который представляет собой наименьший из известных на сегодня p–n-переходов. Нанотрубки были извлечены из тканеподобной сажи, полученной электродуговым методом. После очистки стандартным методом материал исследовался с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения и КР-спектрометра. Результаты измерений указывают, что образец содержит нанотрубки диаметром от 0,5 до 1,55 нм. При облучении электронным пучком просвечивающего электронного микроскопа точки пересечения двух

(11, 11) трубок в течение 10 с в области пересечения появляется соединяющая трубка диаметром 0,33 нм и индексами хиральности (4, 0).

В работе [56] однослойные нанотрубки с наименьшим возможным диаметром (0,4 нм) синтезировались в реакции пиролиза молекул трипропиламина в порах монокристаллического цеолита $\text{AlPO}_4\text{-5}$, который представляет собой прозрачный микропористый кристалл, содержащий одномерные каналы диаметром $0,73 \pm 0,01$ нм, расположенные в виде гексагональной матрицы. Трипропиламин вводился в каналы в процессе роста кристалла. Нанотрубки образуются внутри каналов цеолита в результате термообработки углерода, который является продуктом пиролиза. После растворения цеолита в 30 %-ной соляной кислоте полученные нанотрубки наблюдались с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения. На изображении различимы ультратонкие нанотрубки диаметром $0,42 \pm 0,02$ нм. Под воздействием электронного пучка просвечивающего электронного микроскопа эти нанотрубки разрушались в течение 10–15 с. Можно представить себе три вида однослойных УНТ с диаметром, близким 0,4 нм: zigzag (5, 0) с диаметром 0,393 нм; armchair (3, 3) с диаметром 0,407 нм и трубка с хиральностью (4, 2) с диаметром 0,414 нм. Наиболее вероятной структурой представляется zigzag (5, 0), которая завершается половиной фуллерена C_{20} .

В работе [54] нанотрубки синтезированы электродуговым методом в атмосфере водорода без использования металлического катализатора. На изображении многослойной нанотрубки, полученной с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения, видна 18-слойная трубка, содержащая внутреннюю трубку диаметром 0,4 нм. Некоторые из таких внутренних трубок имеют структуру armchair (3, 3) и замкнуты фуллереновой полусферой, представляющей собой половину додекаэдра C_{20} , в котором угол между двумя C–C-связями составляет 108° и близок к соответствующему углу в sp^3 -конфигурации алмаза.

Наряду с изолированными нанотрубками минимальных размеров, в некоторых работах наблюдались однослойные нанотрубки, находящиеся внутри многослойных цилиндрических образований. Так, в работе [55] описаны многослойные трубки, полученные в результате напыления ионов углерода с энергией в десятки электронвольт при 150°C на поверхность подложки. Нанотрубки состоят из 10–15 слоев, разделенных расстоянием 3,4 нм. Наблюдения, выполненные с помощью просвечивающего электронного микроскопа, позволяют различить внутри многих трубок однослойную трубку диаметром 0,39–0,40 нм.

2.2. Многослойные нанотрубки

Многослойные нанотрубки отличаются от однослойных значительно более широким разнообразием форм и конфигураций. Разнообразие структур проявляется как в продольном, так и в поперечном направлении. Возможные разновидности поперечной структуры многослойных нанотрубок представлены на рис. 7 [58]. Структура типа "русской матрешки" (russian dolls) (рис. 7а) представляет собой совокупность коаксиально вложенных друг в друга однослойных цилиндрических нанотрубок. Другая разновидность этой структуры (рис. 7б)

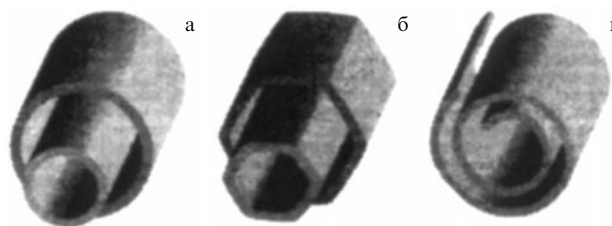


Рис. 7. Модели поперечных структур многослойных нанотрубок [58]: (а) "русская матрешка"; (б) шестигранная призма; (в) свиток.

представляет собой совокупность вложенных друг в друга коаксиальных призм. Наконец, последняя из приведенных структур (рис. 7в) напоминает свиток (scroll). Для всех структур на рис. 7 характерно значение расстояния между соседними графитовыми слоями, близкое к величине 0,34 нм, присущей расстоянию между соседними плоскостями кристаллического графита.

Реализация той или иной структуры многослойной нанотрубки в конкретной экспериментальной ситуации зависит от условий синтеза. Анализ имеющихся экспериментальных данных указывает, что наиболее типичной структурой многослойных нанотрубок является структура типа "русской матрешки" (рис. 7а), в которой трубки меньшего размера последовательно вложены в трубки большего размера. Одно из убедительных прямых подтверждений такой структуры продемонстрировано в работе [59], где авторам удалось с помощью специального манипулятора вытянуть внутренние слои нанотрубки, оставив внешние слои фиксированными. Тем самым нанотрубка удлиняется, подобно телескопической антенне или удочке, приобретая коническую форму. Схема описываемого эксперимента представлена на рис. 8. Один из концов многослойной нанотрубки диаметром 35 нм прикреплялся к заземленному золотому электроду. Второй конец контактировал с другой нанотрубкой, которая находилась под варьируемым потенциалом и играла роль формирующего электрода. При подаче на этот электрод, находящийся в контакте с нанотрубкой, напряжения в несколько вольт возникал ток в сотни миллиампер, что приводило к удалению нескольких слоев с нанотрубки вблизи ее вершины и к обострению конца нанотрубки. В результате число слоев в оконечной части трубки уменьшалось до трех, а ее диаметр уменьшался до 2,5 нм. Такая обостренная трубка представляет собой, в частности, почти идеальный наконечник для атомного силового микроскопа.

На рисунке 8 показано, каким образом производится манипулирование нанотрубкой. Укрепленная с одного конца нанотрубка (рис. 8а) подвергается процедуре обострения с помощью электрического тока (рис. 8б). Исходное состояние для всех последующих манипуляций соответствует контакту между обостренным концом трубки и манипулятором (рис. 8в). Двигая манипулятор в продольном направлении, удается обратимым образом удлинять или укорачивать трубку за счет вытягивания внутренних слоев из внешней оболочки (рис. 8г). Эта процедура, контролируемая с помощью просвечивающего электронного микроскопа, может повторяться множество раз. При вытягивании внутренних слоев трубки с помощью манипулятора и быстром удалении

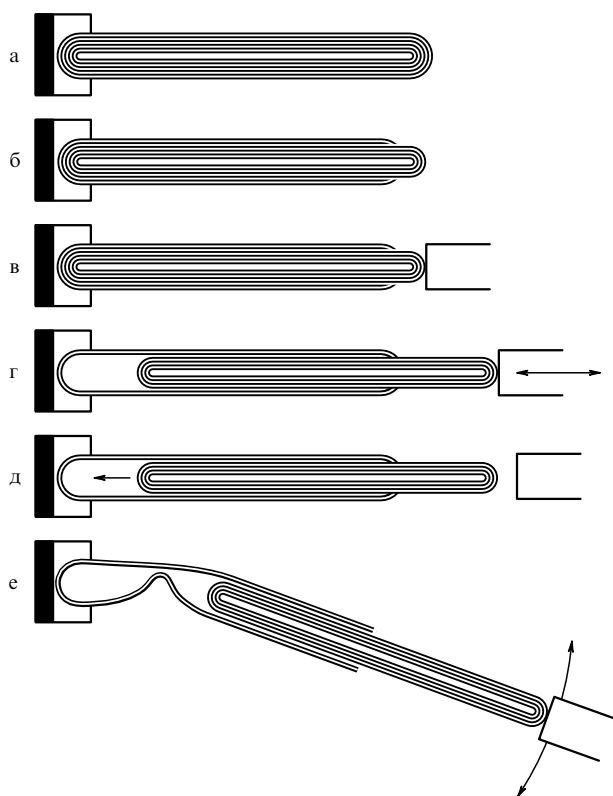


Рис. 8. Схема эксперимента по удлинению и обострению многослойной нанотрубки [59]: (а) исходная нанотрубка; (б) нанотрубка после процедуры электротермического удаления внешних слоев с наконечника; (в) нанотрубка с приваренным наноманипулятором; (г) движения манипулятора вызывают обратимые перемещения внутренних слоев нанотрубки относительно наружных; (д) удаление манипулятора приводит к пружинному возврату внутренних слоев нанотрубки в исходное положение; (е) поперечные перемещения манипулятора приводят к обратимому изгибу полых наружных слоев нанотрубки.

манипулятора происходит пружинистый возврат вытянутой части под действием сил ван-дер-ваальсова притяжения (рис. 8д). При боковой нагрузке происходит изгиб нанотрубки, который в случае превышения некоторого усилия приобретает необратимый характер (рис. 8е). По измерениям времени возвращения внутренних слоев нанотрубки после удаления манипулятора были определены значения силы статического ($2,3 \times 10^{-14}$ Н атом⁻¹) и динамического ($1,5 \times 10^{-14}$ Н атом⁻¹) трения одного слоя о другой. Обнаружено, что при поперечной нагрузке на многослойную УНТ ее изгиб и разрушение происходят гораздо легче, если внутренняя часть трубки извлечена наружу. Так, внутренний фрагмент нанотрубки диаметром 29 нм, состоящий из 40 слоев, был извлечен на длину 150 нм из нанотрубки с внешним диаметром 43 нм, состоящей из 60 графитовых слоев. При поперечном изгибе такой телескопической трубки на 5° в центральной части секции, имеющей больший внутренний диаметр, наблюдалось образование дефекта (рис. 8е). Увеличение нагрузки, приводящее к изгибу на 26° , вызывало разрушение трубки. При изгибах менее 10° извлеченная часть нанотрубки могла быть введена обратно, что приводило к сглаживанию деформации. Более сильный изгиб препятствовал возврату извлеченной части трубки в исходное положение.

Другой эксперимент, направленный на установление структуры многослойной нанотрубки, описан в работах

[60, 61], где впервые продемонстрирована возможность интеркалирования атомов К и молекул FeCl_3 в пучки углеродных нанотрубок с целью модификации их электронной структуры и установлено, что такая возможность в существенной степени определяется условиями получения нанотрубок.

Исходным материалом служили многослойные нанотрубки, полученные двумя способами — в дуговом разряде с графитовыми электродами и методом химического осаждения в парах с использованием в качестве катализатора частиц железа или никеля [62]. В первом случае это были пространственно ориентированные многослойные нанотрубки с внешним диаметром в десятки нанометров, плотно упакованные в жгуты, которые, в свою очередь, образуют нитеподобные структуры длиной до 3 мм и диаметром 0,1 мм. Во втором случае предметом исследования были хаотически ориентированные многослойные нанотрубки с внешним диаметром в несколько десятков нанометров, которые наносились на стеклянную подложку. Интеркалирование осуществлялось в двухсекционной стеклянной трубке. В одну секцию помещались нанотрубки, а в другую — интеркалируемый агент, в качестве которого использовался либо очищенный калий, либо безводный хлорид железа (FeCl_3). Трубка откачивалась и отпаивалась. Газофазная реакция проводилась при 300°C в случае калия и 280°C в случае хлорида железа. Все манипуляции осуществлялись в изолированной камере в атмосфере аргона.

Основным результатом работ [60–62] следует считать тот факт, что удалось осуществить интеркаляцию только образцов, полученных электродуговым способом. После интеркаляции сохранялась темная окраска образцов и их нитевидная структура, хотя в случае FeCl_3 наблюдалось некоторое разрушение и дезориентация нитей, при этом значительно увеличилась масса образцов (на 15–33 % в случае К и на 110–260 % в случае FeCl_3) и их размеры. Реакция интеркаляции заметно изменила внешний вид нанотрубок, наблюдаемых в сканирующем электронном микроскопе: прямые нанотрубки в результате реакции стали выпуклыми, причем этот эффект более выражен для FeCl_3 . Как показывают результаты рентгеновской дифрактометрии, интеркаляция приводит к увеличению расстояния между плоскостями с 0,344 до 0,53 нм в случае К и до 0,95 нм в случае FeCl_3 . Это доказывает, что интеркаляция затрагивает каждую нанотрубку, а не промежуток между ними. Интеркалированные нанотрубки принимают форму стручков или бамбуковых палок, где сжатый участок сменяется выпуклым. Это доказывает, что нанотрубки, полученные электродуговым способом, имеют структуру свитка, интеркалирование которого происходит не с торца, а через шов в боковой стенке. Нанотрубки, полученные методом химического осаждения в парах, не подвержены реакции интеркалирования в описанных выше условиях, откуда авторы эксперимента делают заключение, что их структура близка к структуре "русской матрешки".

Следует иметь в виду, что идеализированная поперечная структура нанотрубок, в которой расстояние между соседними слоями близко к значению 0,34 нм и не зависит от аксиальной координаты, на практике искажается вследствие возмущающего воздействия соседних нанотрубок. Это было наглядно продемонстри-

ровано в одной из первых работ на данную тему [63], в которой с помощью электронного микроскопа обнаружено уменьшение на 2–3 % расстояния между слоями в области контакта двух соседних нанотрубок, одна из которых состоит из 10 слоев, а другая из 12. Оценки, выполненные с учетом ван-дер-ваальсова взаимодействия атомов, количественно подтверждают этот эффект.

Другие отклонения от идеальной структуры у многослойных нанотрубок были обнаружены в работах [64–68], где использовались методы электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии. Согласно результатам [65, 66], полученным с применением электронной микроскопии высокого разрешения, значительная часть многослойных нанотрубок имеет в сечении форму многоугольника, так что участки плоской поверхности соседствуют с участками поверхности большой кривизны, которые содержат края с высокой степенью sp^3 -гибридизованного углерода. Эти края ограничивают поверхности, составленные из sp^2 -гибридизованного углерода, и определяют многие свойства нанотрубок. Более подробно влияние sp^3 -дефектов на идеальную структуру поверхности нанотрубок изучалось в работах [67, 68], где, в частности, показано, что наличие дефектов приводит к искажению прямолинейной формы нанотрубки и придает ей форму гармошки с длиной волны, в 2–8 раз превышающей размер шестиугольного кольца.

Богатая информация о поперечной структуре многослойных нанотрубок приведена в работе [69], в которой, в отличие от традиционных подходов, электронный пучок, используемый при дифракционных измерениях, ориентирован параллельно оси нанотрубки. Остановимся на этой работе подробнее. Жгуты нанотрубок, экстрагированные из катодной сажи, с помощью пинцета вводились в эпоксидную смолу. После трехдневного затвердевания при 60 °С от массы смолы с помощью алмазного ножа отрезались плоские образцы толщиной 20–30 нм, которые наблюдались с помощью электронного микроскопа высокого разрешения. Как следует из результатов наблюдений, один конец трубки обычно был присоединен к кусочку пиролитического графита или к частице, имеющей форму многогранника, другой замкнут, однако его форма была ближе к конической, чем к сферической. Отмечается широкое многообразие трубок различной конфигурации. Так, видна семислойная трубка с внутренним диаметром 2,04 нм ($6 \times 0,34$ нм). Расстояния между слоями всегда близки к 0,34 нм. Наблюдается также 32-слойная трубка с внутренним диаметром 3,4 нм ($10 \times 0,34$ нм). С ростом числа слоев все больше проявляются отклонения от идеальной цилиндрической формы нанотрубки. В ряде случаев зафиксирована многогранная форма внешней оболочки нанотрубки. Иногда поверхность нанотрубки покрыта тонким слоем нерегулярного (аморфного) материала. Ни на одном изображении не обнаружена замкнутая идеальная концентрическая структура в поперечном сечении.

Как поперечная, так и продольная структуры многослойных нанотрубок в существенной степени зависят от метода их получения. При этом, как установлено в работах [58, 70–73] методами электронной дифрактометрии, наибольшим разнообразием продольных структур отличаются многослойные нанотрубки, выращенные на поверхности металлических наночастиц в результате

каталитического распада ацетилен. Внутренний диаметр каталитически выращенных нанотрубок обычно составляет несколько нанометров, внешний — несколько десятков нанометров, а длина — до нескольких десятков микрон. Около 10 % нанотрубок имеют форму регулярных спиралей с радиусом и шагом, различающимися в широких пределах. Трубки причудливым образом извиваются, скручиваются сами с собой и друг с другом, образуя витые спирали, веревки, петли и другие всевозможные структуры.

Наблюдения многослойных нанотрубок, полученных в дуговом разряде, показали, что расстояния между слоями могут меняться от стандартной величины 0,34 нм до удвоенного значения 0,68 нм. Это указывает на наличие дефектов в нанотрубках, когда частично или полностью отсутствует один или несколько слоев.

Другой тип дефектов, нередко отмечаемых на графитовой поверхности многослойных нанотрубок, связан с внедрением в эту поверхность, состоящую преимущественно из правильных шестиугольников, некоторого количества пятиугольников или семиугольников. Наличие таких дефектов в структуре нанотрубок приводит к нарушению их цилиндрической формы, причем внедрение пятиугольника вызывает выпуклый изгиб, в то время как внедрение семиугольника способствует появлению вогнутого изгиба идеальной цилиндрической поверхности нанотрубки. Таким образом, подобные дефекты обуславливают образование изогнутых и спиралевидных нанотрубок, причем наличие спиралей с постоянным шагом свидетельствует о более или менее регулярном расположении дефектов на поверхности нанотрубки. Детально этот вопрос исследуется, в частности, в работе [74], где на основании результатов наблюдения изогнутых нанотрубок делаются выводы о наличии семичленных углеродных колец, внедренных в их структуру. Условия получения нанотрубок соответствовали условиям синтеза фуллеренов. Катодный осадок состоял из серой цилиндрической оболочки и черного ядра. Это ядро помещали в метанол и обрабатывали ультразвуком в течение 10 мин, в результате чего получалась черная суспензия, после просушивания которой образовывался черный порошок, содержащий нанотрубки, многогранники и аморфный углерод. В серой оболочке осадка нанотрубки практически отсутствовали. Электронный микроскоп высокого разрешения, изготовленный на основе полевого эмиссионного микроскопа, работал при напряжении 300 кВ и имел разрешение 0,20 нм. Минимальный диаметр электронного пучка составлял 3 нм. Наблюдались изогнутые нанотрубки, что свидетельствует о наличии участков отрицательной кривизны, связанных с присутствием семиугольников или пар пятиугольник–семиугольник в структуре графита. Кривизна нанотрубки сопровождается либо изгибом, либо изломом графитовой поверхности.

3. Методы получения углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки образуются в результате химических превращений углеродсодержащих материалов при повышенных температурах. Условия, способствующие подобным превращениям, весьма разнообразны. Соответственно этому разнообразен и набор методов, используемых для получения нанотрубок. Детальное изложение этих методов читатель найдет, например, в

предыдущем обзоре автора [8], а также в более поздней обзорной статье [40]. Здесь же изложены только наиболее распространенные методы решения этой задачи, обеспечивающие синтез УНТ в макроскопических количествах. Именно эти методы в последнее время претерпевают непрерывную модификацию, пути которой и служат основным предметом внимания в последующем тексте.

Электродуговое распыление графита. Наиболее широко распространенный метод синтеза нанотрубок основан на использовании дугового разряда с графитовыми электродами, горящего в атмосфере инертного газа (обычно, гелия). Этот метод, разработанный Кретчмером с сотрудниками для получения фуллеренов в макроскопических количествах [2], был, в частности, реализован в пионерской работе Иджимы [7], в которой углеродные нанотрубки впервые наблюдались в продуктах термического разложения графита в электрической дуге.

Типичная схема электродуговой установки для получения материала, содержащего фуллерены и нанотрубки, показана на рис. 9а [40]. Дуговой разряд между графитовыми электродами горит в камере с охлаждаемыми водой стенками при давлении буферного газа (He или Ar) порядка 500 торр. Межэлектродное расстояние с помощью автоматизированного устройства поддерживается на постоянном уровне (около 1 мм). При токе дуги порядка 100 А и напряжении на электродах 25–35 В температура плазмы в межэлектродной области достигает значений порядка 4000 К. Такими же значениями температуры характеризуется интенсивно испаряющаяся поверхность графитового анода. В результате конвекции, обусловленной значительными перепадами температур в области плазмы, окружающей межэлектродный промежуток, атомы углерода уносятся из горячей в более холодную область плазмы, где происходит их сублимация. При этом часть сублимированного углеродного материала принимает форму протяженных цилиндрических структур, представляющих собой свернутую в трубку графитовую плоскость. Этот материал осажается либо на водоохлаждаемой поверхности разряд-

ной камеры, либо на торцевой поверхности катода, обращенной к аноду.

Интересная модификация электродугового метода получения углеродных нанотрубок описана в опубликованной недавно работе [75]. Схема этой установки показана на рис. 9б. Вертикально расположенные электроды погружены в камеру с жидким азотом, где и происходит дуговой разряд постоянного тока. В камере автоматически поддерживаются фиксированное межэлектродное расстояние и уровень жидкого азота. В качестве анода использовался длинный графитовый стержень диаметром 0,6 см, а в качестве катода — графитовый стержень диаметром 1,2 см. Синтез нанотрубок производился при токе дуги 60 А и напряжении 20–25 В. В результате горения дуги материал анода преобразуется в осадок, покрывающий дно камеры и в значительной степени состоящий из многослойных (4–8 слоев) нанотрубок. При этом полный выход материала, содержащего нанотрубки, составлял 44 мг мин^{-1} (в расчете на 1 см^2 поверхности анода), а расход жидкого азота — $0,2 \text{ л мин}^{-1}$. Как показывает анализ, выполненный с помощью туннельного электронного микроскопа, а также методом спектроскопии потерь энергии электрона, полученный материал характеризуется высоким содержанием нанотрубок и практически не требует последующей очистки. Преимущества описанного метода синтеза нанотрубок связаны с простотой его реализации, а также с возможностью масштабирования установки с целью увеличения ее производительности.

Свойства нанотрубок, образующихся в результате электродугового распыления графита, в существенной степени определяются наличием или отсутствием частиц катализатора в области их роста. Так, в отсутствие катализатора, который не использовался в первые несколько лет исследований нанотрубок, сажа, образующаяся на поверхности катода в результате горения дугового разряда, содержит наряду с фуллеренами и многоугольными графитовыми частицами нанометровых размеров многослойные нанотрубки. Такая сажа выглядит внешне либо как хлопья, либо как порошок. Как показывают наблюдения, выполненные с помощью просвечивающего электронного микроскопа, эти нанотрубки имеют длину порядка 1 мкм и содержат от нескольких единиц до нескольких десятков концентрических графитовых слоев, расположенных друг от друга на расстоянии 0,34 нм, которое представляет собой расстояние между слоями в кристаллическом графите. В зависимости от числа слоев нанотрубки имеют внутренний диаметр от 1 до 3 нм, в то время как наружный диаметр изменяется в пределах от 2 до 25 нм.

Присутствие частиц катализатора существенно отражается на геометрических и других характеристиках синтезируемых нанотрубок. Наиболее распространенный способ введения металлических частиц катализатора в электродуговую плазму состоит в заполнении продольного отверстия, высверливаемого в торце анодного стержня, смесью мелкодисперсных частиц металла с порошкообразным аморфным углеродом. Эта смесь впрыскивается в отверстие, обращенное к катоду. В качестве катализатора используются как индивидуальные элементы (Co, Ni, Fe, Cu, Mn, Li, B, Si, Cr, Zn, Pd, Ag, W, Pt, Y и Lu), так и их двойные и даже тройные смеси. Так, в работе [47] образцы материала, содержащего однослойные нанотрубки, были получены в электриче-

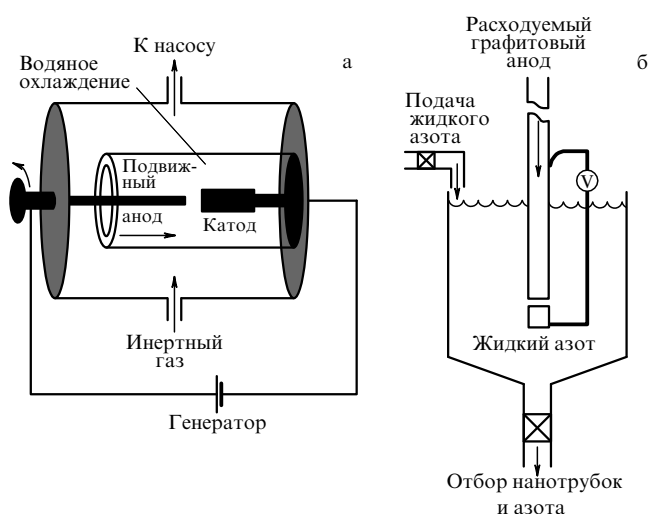


Рис. 9. Схемы установок для получения нанотрубок в граммовых количествах электродуговым методом: (а) схема Кретчмера [42]; (б) модифицированная схема Кретчмера с использованием жидкого азота [75].

ской дуге при давлении гелия 0,66 атм. Анодом служил графитовый стержень диаметром 6 мм, содержащий продольное цилиндрическое отверстие, которое заполнялось смесью SeO_2 , мелкодисперсного Ni (диаметр менее 100 нм) и графита в мольном отношении 1:4:95. Перед экспериментом анодные стержни в течение 2 ч выдерживались в атмосфере аргона при 200 °С. Разрядный ток составлял 100 А при напряжении 50 В. Осадок, содержащий однослойные нанотрубки, образовывал на катоде воротничок (мат), который очищался в течение 0,5–2 ч с помощью концентрированной азотной кислоты, промывался в дистиллированной воде и высушивался в потоке аргона, после чего в течение часа подвергался отжигу при 1000 °С для удаления летучих оксидов, покрывающих поверхность образца. В процессе кислотной обработки наблюдалось заметное уменьшение размеров образцов. При этом исследования спектров КР образцов, выполненные до и после очистки, показывают, что очистка повышает содержание нанотрубок в саже, однако не приводит к сколько-нибудь заметным изменениям спектров КР. Спектры радиальных дышащих мод указывают на наличие однослойных УНТ диаметром от 0,79 нм. Катодный осадок, образующийся при использовании катализатора, содержит, наряду с однослойными и многослойными нанотрубками, однослойные графитовые наночастицы, а также металлические частицы, заключенные внутри одной или нескольких графитовых оболочек. Наиболее высоким содержанием однослойных нанотрубок отличается внешняя цилиндрическая область катодного осадка.

При достаточно длительном горении электрической дуги материал, содержащий нанотрубки, образуется не только на лицевой поверхности катода, но и на водоохлаждаемых участках стенки газоразрядной камеры. Этот материал образует плотную гибкую структуру, которая напоминает лист бумаги или резины, легко отделяется от стенок камеры и обладает достаточно высокими механическими характеристиками. Иногда подобную структуру называют буску-парег. Содержание нанотрубок в такой структуре может достигать 20–25 %.

В настоящее время усилия исследователей, разрабатывающих технологии получения нанотрубок, направлены на повышение производительности процесса и соответственно снижение стоимости конечного продукта. Решение данной задачи откроет пути для массового использования УНТ в различных областях электроники, технологии материалов и др. В этом отношении представляет интерес работа [76], где в результате некоторой модификации электродугового метода получения однослойных нанотрубок достигнута аномально высокая производительность процесса. Синтез УНТ осуществлялся в электродуговой камере при токе разряда 50–100 А и давлении гелия 400–700 торр. Катодом служил протяженный графитовый стержень диаметром 6 мм. Аналогичный стержень, используемый в качестве анода, содержал примеси Ni (4 %) и Y (1 %). Отличительной особенностью рассматриваемой установки по сравнению с традиционными системами подобного типа является взаимное расположение электродов, которые ориентированы друг относительно друга под углом, близким к 30°. Это приводит к образованию в их окрестностях плазменной струи размером в несколько сантиметров, наличие которой способствует удалению сажи с поверхности катода и повышению выхода одно-

слойных нанотрубок в продукте плазменного распыления графита. В результате горения разряда на стенках камеры образуется тканеподобный слой осадка. Наряду с этим на боковую поверхность катода выпадает небольшое количество мелкодисперсного осадка, а на торцевой поверхности катода наблюдается твердое образование, напоминающее хвост кометы.

Измерения показывают, что максимальная скорость испарения анода достигается при токе дуги 100 А и составляет 1,24 г мин⁻¹. При этом около 80 % всей массы, теряемой анодом, приходится на долю тканеподобного осадка. Как следует из наблюдений, выполненных с помощью просвечивающего и сканирующего электронных микроскопов, а также КР спектрометра, осадок на боковой поверхности катода практически не содержит однослойных нанотрубок. Относительное содержание однослойных нанотрубок в твердом образовании на торцевой части катода достаточно велико, однако масса этого образования не превышает 6 % всей массы, теряемой анодом, так что вклад указанной области в производство нанотрубок относительно невелик. Тканеподобный осадок на стенках разрядной камеры содержит до 50 вес. % связанных в жгуты однослойных нанотрубок с диаметром 1,28–1,52 нм, а также частицы металла, аморфного углерода и графита и отдельные чешуйки графитового слоя. Таким образом, описанная модификация электродугового метода получения однослойных нанотрубок обеспечивает в несколько раз более высокую производительность процесса, чем традиционный подход, без снижения выхода нанотрубок.

Абляция графита с помощью лазерного или солнечного облучения. Наряду с электродуговым методом термического распыления графита, для получения нанотрубок применяется также лазерное облучение графитовой поверхности в атмосфере буферного газа [12]. Именно этот метод был использован в пионерской работе [1], приведшей к открытию фуллеренов и удостоенной впоследствии Нобелевской премии по химии [4–6]. Схема экспериментальной установки показана на рис. 10а [40]. Графитовая мишень диаметром 2,5 см помещена в длинную кварцевую трубку диаметром 5 см и длиной 60 см, которая расположена внутри цилиндрической печи длиной 30 см, поддерживаемой при температуре порядка 1000 °С. Буферный газ (гелий либо аргон) при давлении на уровне 500 торр прокачивался вдоль трубки с невысокой скоростью. Облучение торцевой поверхности мишени проводилось с помощью неодимового лазера с длительностью импульса 8 нс, луч которого фокусировался в пятно диаметром 1,6 мм. Полная энергия излучения, включающая как первую ($\lambda = 1,06$ мкм), так и вторую ($\lambda = 0,532$ мкм) гармоники, составляла 140 мДж. Динамика развития факела, возникающего в результате лазерной абляции, изучалась с помощью нефокусированных, задержанных по времени импульсов излучения ХеСl-лазера ($\lambda = 308$ нм, длительность импульса 30 нс, плотность излучения 20 мДж см⁻²). Излучение факела фотографировалось в различные моменты его развития с помощью спектрометра. Продукты термического распыления графита уносились из горячей области вместе с буферным газом и осаждались на водоохлаждаемой поверхности медного коллектора. Эти продукты содержали наряду с фуллеренами и графитовыми частицами нанометровых размеров

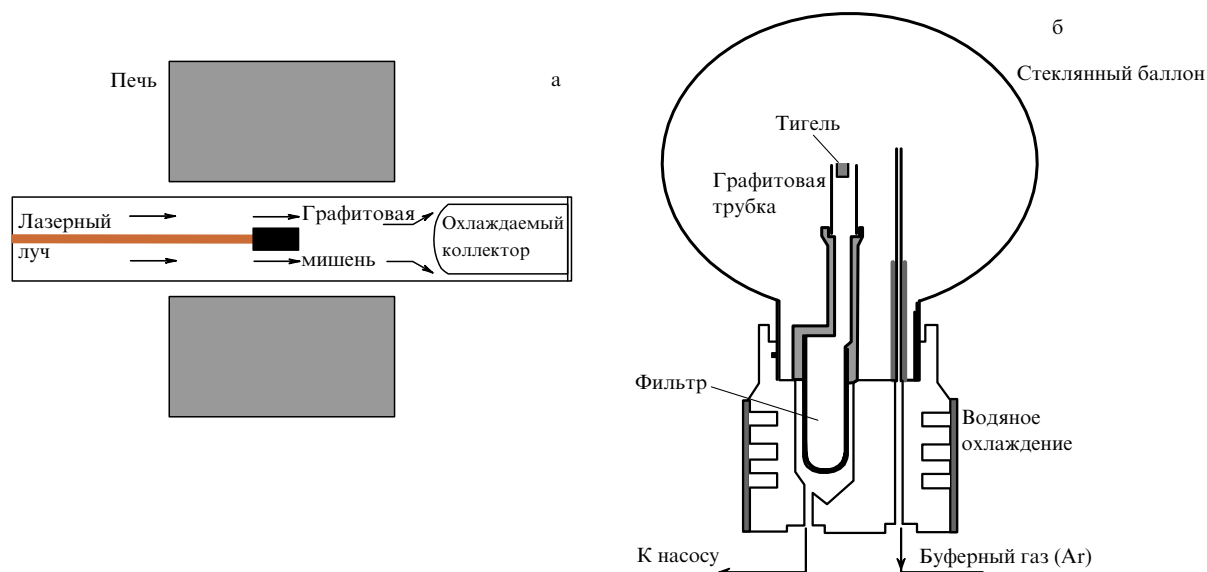


Рис. 10. Схемы установок получения фуллеренов и нанотрубок с использованием методов, основанных на абляции графитовой мишени под действием облучения: (а) лазерная абляция [8]; (б) абляция в результате солнечного облучения [40, 79].

также многослойные нанотрубки с числом слоев от 4 до 24 и длиной до 300 нм.

При введении в графитовый стержень металлических катализаторов, в качестве которых лучше всего использовать двойные сплавы, содержащие Ni, Co, Fe, Y и Pt, в результате лазерной абляции графита преимущественно образуются однослойные нанотрубки [37]. При этом оптимальное содержание материала катализатора в графитовой мишени составляет порядка 1–2 ат.%. В оптимальных условиях синтеза содержание однослойных нанотрубок в осадке достигает 90%. Наряду с нанотрубками осадок содержит наночастицы и частицы аморфного углерода.

Наиболее интересные результаты получены при использовании последовательности из двух лазерных импульсов, которая обеспечивает более однородный прогрев материала мишени. При определенных условиях (давление и сорт буферного газа, интенсивность лазерного облучения) образующиеся нанотрубки характеризуются довольно узким распределением диаметров с максимумом около 1,4 нм, что соответствует индексам хиральности (10, 10). Нанотрубки регулярным образом упакованы в жгуты диаметром порядка 10 нм, содержащие около сотни индивидуальных трубок.

Важная отличительная особенность лазерного метода получения УНТ обусловлена высокой чувствительностью характеристик синтезируемых нанотрубок к параметрам лазерного облучения. Эта особенность была, в частности, наглядно продемонстрирована в работе [77], где обнаружена связь между пиковой мощностью лазерного излучения, падающего на поверхность мишени, и средним диаметром образующихся нанотрубок. В качестве мишени использовалась спрессованная смесь графитовой пудры с размером частиц 4 мкм и мелкодисперсного порошка Co и Ni с содержанием 0,6 ат.% каждого. Мишень, подвергнутая предварительной термообработке, помещалась в кварцевую трубку, находящуюся в печи при 1200 °С, и облучалась импульсами Nd:YAG лазера ($\lambda = 1,06$ мкм) с модулированной добротностью. Лазерный луч фокусировался в пятно

площадью 0,86 мм², что обеспечивало среднюю интенсивность облучения мишени до 3,5 кВт см⁻² в непрерывном режиме и пиковую интенсивность в диапазоне от 0,2 до 3,5 МВт см⁻² в импульсном режиме. Интенсивность облучения мишени регулировалась варьированием длительности и частоты повторения импульсов. Буферным газом был аргон при давлении 500 торр. Материал, полученный в результате лазерного распыления мишени, исследовался с помощью просвечивающего электронного микроскопа и КР спектрометра.

Согласно результатам этих исследований характер распределения УНТ по диаметрам сильно зависит от длительности импульса и пиковой интенсивности лазерного облучения. Так, при длительности импульсов 575 нс, которая соответствует пиковой интенсивности облучения 0,2 МВт см⁻², в спектре КР преобладали нанотрубки диаметром 1,22 нм, имеющие индексы хиральности (9, 9), и диаметром 1,08 нм с хиральностью (8, 8). Рост пиковой интенсивности облучения до 0,9 МВт см⁻² приводит к увеличению вклада нанотрубок с индексами хиральности (8, 8), а также к появлению небольшого количества нанотрубок диаметром 1,35 нм и с индексами хиральности (10, 10), содержание которых примерно вдвое ниже, чем содержание нанотрубок с индексами хиральности (8, 8) и (9, 9). При этом средний диаметр нанотрубок несколько уменьшается. Указанная тенденция снижения среднего диаметра нанотрубок с ростом интенсивности лазерного облучения сохраняется при переходе к интенсивности 1,5 МВт см⁻². В этом случае преобладают нанотрубки диаметром 1,08 нм, имеющие индексы хиральности (8, 8).

Результаты работы [77] демонстрируют возможность направленного синтеза УНТ с заданными структурными параметрами. В этом заключается одно из основных преимуществ лазерного метода синтеза УНТ. К недостаткам метода следует отнести его относительно невысокую производительность и трудность масштабирования.

Дальнейшие исследования [78] показали, что в качестве буферного газа можно использовать не только

благородные газы (He, Ar), но и значительно более доступный N_2 . Эксперименты проводились при температуре графитовой поверхности $1200^\circ C$ и давлении азота в камере около 500 торр. Излучение второй гармоники неодимового лазера с длительностью импульса 8 нс фокусировалось на поверхность мишени, обеспечивая плотность энергии около 3 Дж см^{-2} . Графит мишени содержал 1,2 ат.% примеси Ni+Co, которая служила катализатором. Продукты термического распыления графита содержали наряду с фуллеренами и частицами углерода до 50 % однослойных нанотрубок диаметром 1,3–1,4 нм. Большинство трубок соединено в жгуты диаметром до 30 нм. Как следует из результатов измерений, выполненных методом спектроскопии потерь энергии электрона, полученные нанотрубки практически не содержат молекул азота. Выход и структурные характеристики нанотрубок, синтезируемых в атмосфере азота, аналогичны соответствующим параметрам для синтеза в атмосфере гелия.

Естественный путь развития метода получения УНТ, основанного на лазерной абляции графита, связан с использованием сфокусированного солнечного излучения [13, 40, 79]. Эффективность подобного подхода связана с относительно низкой энергетической стоимостью солнечного излучения по сравнению с лазерным. Схема одной из экспериментальных установок показана на рис. 10б. Графитовая мишень, содержащая металлические частицы, которые играют роль катализатора, помещается в печь, нагреваемую с помощью источника мощностью 2 кВт до температуры около $1200^\circ C$, и облучается сфокусированным солнечным светом. Катализатор представляет собой смесь мелкодисперсного Ni и Co с содержанием каждого 2 ат.%. Буферным газом служит аргон. Температура испарения облучаемой поверхности составляет 2900–3000 К. По мере увеличения давления буферного газа растет выход однослойных нанотрубок, который достигает максимума при давлении около 600 мбар. Как показывают исследования, выполненные с помощью сканирующего и просвечивающего электронных микроскопов, а также КР спектрометра, нанотрубки со средним диаметром 1,3 нм объединены в жгуты диаметром 10–20 нм и длиной несколько микрометров. Эти особенности делают нанотрубки весьма похожими на УНТ, образующиеся в катодном осадке при электродуговом методе синтеза.

Каталитическое разложение углеводородов. Наиболее существенные достижения в технологии получения УНТ основаны на проведении реакций термохимического разложения углеводородсодержащих соединений на поверхности металлического катализатора. Этот подход, иногда называемый методом химического осаждения в парах (Chemical Vapor Deposition, CVD), использованный для промышленного получения тонких углеродных волокон задолго до открытия УНТ [80–83], был впервые применен для получения УНТ в работе [14], где осуществлялся процесс термокаталитического разложения ацетилена над мелкодисперсными частицами железа при $700^\circ C$. Процесс схематически иллюстрируется на рис. 11 [14, 70–73, 84, 85]. Катализатор, представляющий собой мелкодисперсный металлический порошок, заполняет керамический тигель, заключенный в кварцевую трубку. Эта трубка, помещенная в печь, поддерживается при температуре $700–1000^\circ C$ и продувается смесью газобразного углеводорода и буферного газа. Типичный



Рис. 11. Схема установки для получения УНТ методом химического осаждения [70–74].

состав смеси — $C_2H_2:N_2$ в отношении 1:10. В результате описанной процедуры, которая может продолжаться от нескольких минут до нескольких часов, на поверхности катализатора образуются протяженные углеродные нити, металлические частицы, заключенные в многослойную графитовую оболочку и многослойные нанотрубки длиной до нескольких десятком микрометров, внутренним диаметром от 10 нм и внешним диаметром до 100 нм. Геометрические параметры нанотрубок в существенной степени определяются условиями процесса (температурой, давлением и сортом буферного газа), а также степенью дисперсности и сортом катализатора.

Процесс получения УНТ, основанный на использовании методов химического осаждения, особенно интенсивно развивается в последние годы, что связано с разработкой методов выращивания большого количества нанотрубок на поверхности специально приготовленной подложки (шаблона). Это открывает путь созданию крупномасштабного промышленного производства приборов и устройств, содержащих УНТ, в том числе электронных полевых эмиттеров, о которых будет подробно сказано ниже.

Выращивание большого числа одинаковых УНТ на подложке значительной площади возможно при обеспечении одинаковых условий протекания процесса на всех участках поверхности. При этом главное из условий относится к размерам частиц катализатора, а также к состоянию окружающих эту частицу участков подложки. Значительные успехи в решении указанной проблемы достигнуты благодаря разработке методов приготовления подложек с большой площадью поверхности и с высокой степенью поверхностной однородности. Кроме того, важное значение имеет развитие методов нанесения одинаковых по размеру частиц катализатора на поверхность большой площади.

В результате многочисленных исследований было установлено, что наиболее высокая степень однородности УНТ, выращиваемых методом химического осаждения, достигается при использовании пористой подложки с максимально высокой степенью однородности пор. При этом оптимальной является ситуация, когда поры заполнены частицами металлического катализатора, размер которых совпадает с размерами пор. В этом случае диаметр УНТ, отрастающих от частиц катализатора, оказывается близким к размеру частиц и, соответственно, диаметру пор. Если поры обладают достаточной глубиной, а их поверхностная плотность достаточно велика, нанотрубки отрастают практически строго перпендикулярно поверхности подложки и характеризуются высокой степенью однородности.

Таким образом, основная проблема получения больших массивов УНТ связана с приготовлением поверхности подложки и нанесением материала катализатора. В

последние годы на решение этой проблемы направлены усилия многочисленных исследовательских групп. В результате было разработано несколько подходов к ее решению. Так, в качестве подложки успешно использовались мезопористые пластины из оксида кремния, легированного металлическим катализатором [86], мембраны из анодированного оксида алюминия [87, 88], микropористые кристаллы AlPO_4 [89] и др.

Хорошее представление о современной технологии приготовления подложки дает работа [90], в которой мезопористая подложка была изготовлена с использованием гидролиза тетраэтоксилана ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$) в водном растворе (0,1–1,5 М) нитрата железа при отношении $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$: этиловый спирт: нитрат железа в диапазоне 1:4:10–1:4:14. К раствору добавлялась концентрированная плавиковая или соляная кислота (0,2 М). После высушивания полученного таким образом геля в течение 7 дней при 60 °С он на протяжении 10 ч подвергался кальцинированию при 450 °С и давлении 0,1 торр. Это привело к образованию пористого материала с достаточно высокой степенью однородности пор, которые заполнялись наночастицами оксида железа. Затем оксид железа в течение 5 ч восстанавливался при 550 °С и давлении 172 торр в потоке водорода и азота интенсивностью 100–150 мл мин⁻¹ при отношении H_2 : N_2 = 1:10, в результате чего на дне пор образовывались частицы железа. Полученная подложка использовалась для выращивания углеродных нанотрубок, которое осуществлялось в результате термического распада ацетилена при 700 °С. Как следует из наблюдений, выполненных с помощью сканирующего электронного микроскопа, в процессе двухчасового синтеза на подложке образуется слой толщиной 50 нм, состоящий из одинаково ориентированных многослойных нанотрубок прямолинейной формы. Их изображение под микроскопом напоминает густые заросли высокой травы. Нанотрубки расположены друг от друга на расстоянии ~100 нм и имеют средний наружный диаметр ~30 нм. Внутренний диаметр нанотрубок составляет примерно 4 нм. Пленка нанотрубок легко отделяется от подложки и может быть расколота в направлении оси трубок. В пространстве между трубками наблюдаются частицы углерода. Рентгеновский анализ показал, что вершины нанотрубок содержат 98,76 % углерода и 1,09 % железа. На некоторых участках вершин обнаружены следы (на уровне 0,2 вес. %) кремния и кислорода.

Заметным шагом на пути создания технологии получения УНТ, совместимой с современными методами промышленной микроэлектроники, стала работа [91], в которой продемонстрирован селективный рост УНТ на островках пленки CoSi_2 , напыленной на кремниевую подложку. На первой стадии процесса в результате облучения кобальтовой мишени электронным пучком на Si-подложку напылялась пленка Co толщиной 50 нм. После этого для получения пленки CoSi_2 образец отжигался в течение 20 мин при 800 °С. Для нанесения шаблона на поверхность CoSi_2 использовалась стандартная фотолитография с последующим ионным травлением. После удаления фоторезиста высота ступеньки, измеренная от верхней поверхности слоя CoSi_2 до обнаженной подложки Si, составила 160 нм. Таким образом, интерфейс Si/ CoSi_2 проявляется над поверхностью кремниевой подложки. Образцы помещались в нагретый до 750 °С реактор, представляющий собой

кварцевую трубку, через которую продувались азот (300 см³ мин⁻¹) и ацетилен (40 см³ мин⁻¹). Реакция продолжалась в течение 60 мин. После окончания процесса углеродные структуры отделялись от подложки в результате ультразвуковой обработки в толуоле, а затем, после просушивания, исследовались с помощью туннельного электронного микроскопа. Рост углеродных тубулярных структур наблюдается только на интерфейсе Si/ CoSi_2 и не проявляется ни на Si, ни на CoSi_2 поверхностях. Средний продольный размер таких наноструктур оценивается в 500 нм. Увеличение температуры реактора на 50 °С способствует образованию нанотрубок. Результаты описанного эксперимента открывают возможность создания технологии селективного выращивания УНТ на избранных участках поверхности подложки, соответствующей структуре шаблона.

Как видно, процедура получения хорошо ориентированных нанотрубок на большой поверхности довольно сложна и включает в себя несколько стадий, наиболее трудной из которых в технологическом отношении является приготовление подложки. Удачная попытка существенного упрощения такой процедуры предпринята недавно авторами работ [92]. В результате термокаталитического разложения ацетилена или СО они получили не только многослойные, но и однослойные нанотрубки. При этом в качестве катализатора использовалось железо, носителем которого служил карбонил $\text{Fe}(\text{CO})_5$. При синтезе однослойных УНТ СО с примесью $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и (в ряде случаев) H_2 вводилась через водоохлаждаемый инжектор в печь, нагретую до 1100 °С. Термическая диссоциация $\text{Fe}(\text{CO})_5$ сопровождается образованием кластеров железа, служащих катализаторами роста нанотрубок. В результате на поверхности керамического тигля образуются однослойные нанотрубки, а также частицы железа, заключенные в графитовую многослойную оболочку. Выход однослойных нанотрубок увеличивается при добавлении к смеси СО/ $\text{Fe}(\text{CO})_5$ небольшого количества H_2 . Поскольку коммерческий СО, используемый в эксперименте, уже содержит небольшое примесь $\text{Fe}(\text{CO})_5$, в специальном добавлении $\text{Fe}(\text{CO})_5$ не было необходимости. Вертикально ориентированные многослойные нанотрубки получали в процессе термокаталитического разложения ацетилена на кремниевой подложке, покрытой частицами железа, при температуре 750 °С в присутствии аргона. Указанные частицы образовывались в результате разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ при температуре 200 °С.

Важным этапом на пути развития технологии промышленного производства больших массивов УНТ стали эксперименты с использованием в качестве подложки в процессе роста нанотрубок пластин из кремния — наиболее широко употребляемого материала в микроэлектронике. При этом наилучшие результаты достигаются в случае применения специально приготовленного пористого кремния, структура которого способствует росту УНТ [93]. Образцы пористого кремния диаметром 5 см, имеющие удельное сопротивление в диапазоне от 0,008 до 0,018 Ом см, были получены в результате электрохимического травления пластин p^+ – Si(100), сильно легированных фосфором. Травление производилось в течение 5 мин в тefлоновой ячейке с использованием платинового катода, галогенной лампы и смеси 50 %-ного водного раствора плавиковой кислоты и этанола в отношении 1:1. Плотность

тока анодизации поддерживалась на уровне 10 mA cm^{-2} . В результате травления макропористый слой подложки, который характеризуется порами субмикронных размеров, оказывается покрытым слоем пор с размером на уровне 3 нм. Наряду с пластинами из пористого кремния для роста УНТ применялись подложки из гладкого кремния р-типа, полученные в результате легирования бором и имеющие удельное сопротивление в диапазоне 5–10 Ом см. Подложки обоих типов покрывались пленкой железа толщиной 5 нм методом электронно-лучевого напыления через теневые маски, содержащие квадратные отверстия размером 10–250 мкм с шагом 50–200 мкм. Изготовленные таким образом подложки отжигались на воздухе при 300°C в течение нескольких часов. Для получения нанотрубок подложки помещались в отпаянный с одного конца цилиндрический кварцевый тигель, расположенный в центре кварцевой трубки диаметром 5 см, помещенной, в свою очередь, в цилиндрическую печь, поддерживаемую при температуре 700°C . Печь в течение 15–60 мин продувалась смесью горячего аргона и этилена со скоростью $1000 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

В результате описанной процедуры на поверхности подложки образовывалась матрица, составленная из регулярно расположенных вертикально ориентированных блоков многослойных нанотрубок. Изображения этой матрицы, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа для двух типов кремниевой подложки, показаны на рис. 12. Как видно, размер каждого блока в точности соответствует размеру квадратного отверстия, заполненного Fe-пленкой. Все наблюдавшиеся нанотрубки имели диаметр 16 нм. Матрицы нанотрубок, выращенные на подложках из пористого кремния, характеризуются более совершенной структурой по сравнению с матрицами, выращенными на гладком кремнии. В последнем случае отдельные наиболее высокие блоки нанотрубок были ориентированы не вертикально, а под некоторым углом по отношению к плоскости подложки. Кроме того, полученные таким способом нанотрубки отличаются большим диаметром, более высокой плотностью дефектов, а также наличием частиц катализатора на вершинах некоторых блоков. Интересно отметить, что после удаления блоков нанотрубок с поверхности подложки последняя сохраняет способность к росту ориентированных нанотрубок в результате химического осаждения этилена. Отсюда следует, что механизм роста вертикально ориен-

тированных нанотрубок в рассматриваемых условиях связан с процессами на поверхности подложки, а не на вершине нанотрубки. Эмиссионные характеристики полученных матриц нанотрубок описаны в следующих разделах статьи.

Одна из важных отличительных особенностей метода получения УНТ, основанного на термокаталитическом разложении углеводородов, — возможность управления геометрическими характеристиками образующихся нанотрубок посредством изменения параметров процесса. Эта возможность была, в частности, продемонстрирована авторами работ [94], где катализаторами служили различные переходные металлы (Co, V, Mo, Fe) и их сплавы. Катализатор наносился на подложку (цеолит NaY либо корунд Al_2O_3) в виде 5%-ного раствора солей переходных металлов. Подложка помещалась в кварцевый тигель, который поддерживался при температуре 700°C и в течение 1 ч обдувался смесью ацетиленом с азотом (1:10) при расходе 330 ml min^{-1} . Полученный осадок наблюдался с помощью просвечивающего электронного микроскопа низкого и высокого разрешения. В таблице 1 приведены значения выхода многослойных нанотрубок в осадке (в процентном отношении к массе катализатора), полученные при использовании различных катализаторов и материалов подложки. Как видно, сочетание двух металлов и материала подложки оказывает синергическое влияние на количество и качество производимого осадка. Наилучшие результаты с точки зрения выхода нанотрубок достигаются при использовании смесей Co–V либо Co–Fe, в то время как наилучшее качество нанотрубок получается при использовании смеси Co–Mo.

Таблица 1. Выход осадка (%), полученного при использовании различных катализаторов и материалов подложки [94] (X = V, Mo или Fe)

Катализатор (подложка)	Выход осадка (%) при разных соотношениях металлов Co : X (вес.%) в катализаторах				
	0:5	1:4	2,5:2,5	4:1	5:0
Co–V (цеолит)	0	46	116	55	25
Co–V (корунд)	0	6	127	18	2
Co–Mo (цеолит)	0	—	30	—	25
Co–Mo (корунд)	0	—	25	—	2
Co–Fe (цеолит)	48	38	120	144	25
Co–Fe (корунд)	11	75	157	8	2

В таблице 2 приведены значения среднего внешнего диаметра многослойных нанотрубок, полученных при использовании различных биметаллических катализаторов и подложек. Состав биметаллического катализатора Co : X = 2,5 : 2,5 вес. %. Наблюдаемая зависимость среднего диаметра нанотрубок от состава катализатора и

Таблица 2. Значения среднего внешнего диаметра многослойных нанотрубок, полученных при использовании различных биметаллических катализаторов и подложек [94]

Катализатор	Co–V	Co–V	Co–Mo	Co–Mo	Co–Fe	Co–Fe
Подложка	Цеолит	Корунд	Цеолит	Корунд	Цеолит	Корунд
Средний диаметр, нм	7,5	10,3	10,0	10,0	17,8	12,8

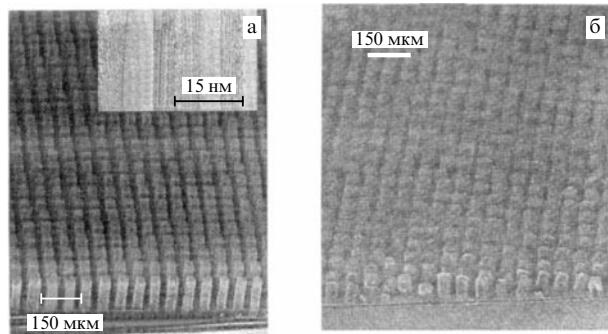


Рис. 12. Полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа изображения матриц углеродных нанотрубок, выращенных на подложке из пористого (а) и гладкого (б) кремния [93].

типа используемой подложки указывает на возможность синтеза многослойных нанотрубок с желаемым распределением по диаметрам.

Методы очистки УНТ. Как уже отмечалось выше, при всех методах получения УНТ продукт термохимического преобразования графита содержит наряду с нанотрубками значительное количество примесей. К ним относятся, в первую очередь, частицы графита либо аморфного углерода нанометровых размеров, а также, в случае использования металлических катализаторов, частицы металла, которые обычно заключены в многослойную графитовую оболочку. Для повышения содержания нанотрубок в исходном материале применяют различные специально разработанные процедуры, эффективность которых зависит от метода получения данного материала. Эти процедуры сочетают известные методы механической обработки материала (фильтрация, обработка ультразвуком, центрифугирование) с химическими и термохимическими подходами, основанными на использовании химически активных веществ (кислот, пероксида водорода и др.), а также на нагреве материала в присутствии воздуха либо кислорода. Поскольку химическая стабильность углеродных нанотрубок, не имеющих свободных связей, значительно превышает стабильность частиц графита и металла, в результате описанных процедур содержание примесных частиц существенно уменьшается, и при благоприятных условиях удается получить материал, состоящий практически из чистых нанотрубок.

Так, в работе [95] однослойные нанотрубки, полученные методом лазерной абляции графита, промывались в азотной кислоте с концентрацией 2–3 М с последующим центрифугированием. Остатки кислоты удалялись с помощью деионизованной воды, а также раствора NaOH (pH = 11), после чего материал помещался в смесь 98 %-ной серной кислоты с 70 %-ной соляной кислотой в отношении 3 : 1, где подвергался помешиванию в течение 20–30 мин при температуре 70 °С. Наконец, последние остатки примесей удалялись с помощью смеси 98 %-ной серной кислоты и 30 %-ного пероксида водорода в отношении 4 : 1. Как показывают наблюдения, выполненные с помощью просвечивающего электронного микроскопа, полученные образцы однослойных нанотрубок практически не содержали примесей.

В отличие от молекул фуллеренов, углеродные нанотрубки не растворяются в органических жидкостях. Это затрудняет использование для их очистки и разделения методов и подходов, основанных на идеях жидкостной хроматографии (см., например, [96, 97]). Однако уже имеются успешные попытки очистки и разделения нанотрубок по размерам методом, основанным на пропускании суспензии, содержащей нанотрубки, через пористый материал. Указанный метод, получивший название "размерная хроматография" (Size Exclusion Chromatography), был впервые реализован авторами работы [98], где в качестве стационарной фазы использовалось пористое стекло. Эксперименты проводились как с материалом, содержащим многослойные нанотрубки (10 мг), который был получен стандартным электродуговым методом, так и с материалом, содержащим однослойные нанотрубки (1 мг), который был получен методом лазерной абляции в присутствии катализатора Ni/Y. Этот материал вводился в 2 мл 1 %-ного водного раствора додецилсульфата натрия (ДСН), где в течение

5 мин подвергался ультразвуковой обработке. После 15-минутного отстаивания суспензия разделилась на две фракции — черную взвесь и плотный осадок. Взвесь, сохраняющая стабильность в течение нескольких дней, подвергалась последующей хроматографической обработке.

Материал, содержащий многослойные нанотрубки, очищался с помощью двух последовательно размещенных колонок. Первая предназначалась для удаления большинства мелких частиц и фуллеренов. Эта колонка с рабочим объемом 7 см × 2 см² заполнена пористым стеклом со средним размером пор 140 нм. Колонка загружалась 1,5 мл взвеси и промывалась водным раствором ДСН с концентрацией 0,25 % и pH = 7. Скорость протока составляла 9 мл ч⁻¹. Через 1,7 ч после начала прокачки было извлечено две фракции объемом 6 мл. Первая фракция была концентрирована до 1,5 мл в результате добавления 100 мг полиакриламида и непрерывного потряхивания в течение 30 мин. Затем концентрированная первая фракция помещалась во вторую колонку с размерами 33 см × 1 см², заполненную пористым стеклом со средним размером пор 300 нм, которая промывалась со скоростью 5 мл мин⁻¹. Через 3 ч после начала прокачки было извлечено 8 фракций по 1,5 мл каждая. В процедуре очистки однослойных нанотрубок использовалась только вторая колонка. Концентрация раствора ДСН составляла 1 %. Полученные фракции обрабатывались с помощью центрифуги.

Как показывают исследования, диспергированный материал, содержащий УНТ, практически полностью проходит через колонку. Исключение составляют крупные частицы, на долю которых приходится около 10 % массы материала, выделяемые в верхней части колонки. Согласно результатам наблюдений, выполненным с помощью просвечивающего и сканирующего электронных микроскопов, фракции, выделенные после промывания второй колонки, существенно различаются по составу. Так, первая фракция содержит агрегаты УНТ и другие частицы углерода, в то время как во фракциях 7 и 8 наблюдаются главным образом сферические частицы и небольшое количество многослойных нанотрубок длиной меньше 0,1 мкм. Фракции 2–6 содержат наряду с индивидуальными многослойными нанотрубками некоторое количество сферических частиц, доля которых растет с увеличением номера фракции. Аналогичный состав фракций наблюдается также в случае однослойных нанотрубок. Однако в этом случае центрифугирование хроматографически разделенных фракций привело к удалению большей части УНТ с прикрепленными к ним частицами катализатора и к снижению общего выхода УНТ. Очищенный материал содержит около 50 % однослойных нанотрубок, частично изолированных и частично собранных в жгуты. Измеренные распределения однослойных нанотрубок по длине имеют различный вид для разных фракций. Так, средняя длина нанотрубок во фракции 3 составляет 1 мкм, а во фракции 5–0,6 мкм. Аналогичный вывод делается и относительно многослойных нанотрубок. Тем самым можно говорить об осуществлении хроматографического разделения УНТ по размерам.

Хроматографический метод очистки нанотрубок получил дальнейшее развитие в работах [99, 100], где исходный материал, содержащий однослойные нанотрубки, был получен стандартным электродуговым

методом. Процесс очистки включает три стадии. Вначале исходный материал на протяжении 3 ч обрабатывается в 65 %-ном растворе азотной кислоты (на 150 мл кислоты приходится 100 мг материала). При этом материал теряет в массе около 20 %. На следующем этапе материал в течение 1 мин подвергается ультразвуковой обработке. Это приводит к уменьшению размера наночастиц, а также, хотя и в меньшей степени, к укорачиванию жгутов и нанотрубок. На последнем, наиболее важном, этапе производится хроматографическое разделение однослойных нанотрубок и наночастиц. В качестве стационарной фазы используется полиакрилат калия, залитый дистиллированной водой. Для ускорения процесса на выходе колонки подключена вакуумная откачка. При этом полимерные частицы сжимаются подобно губке до тех пор, пока не прекращается экстракция. Однослойные нанотрубки продвигаются в пространстве между полимерными частицами и выделяются как первая фракция с выходом около 40 %. Оставшийся материал также содержит однослойные нанотрубки, которые могут быть извлечены на последующих стадиях, однако с более низким выходом. Побочные продукты в основном остаются внутри стационарной фазы. Процесс очистки контролировался методом КР, так что относительная доля однослойных нанотрубок в продукте оценивалась по отношению интенсивностей G-линии (1580 см^{-1}), принадлежащей однослойной УНТ, и D-линии (1350 см^{-1}), присущей частицам углерода. Полученные образцы очищенных нанотрубок использовались в дальнейших экспериментах по функционализации группой карбоксильной кислоты.

Детальное описание многоступенчатой очистки однослойных нанотрубок, включая тщательный контроль состава материала на всех стадиях этой процедуры [101], позволяет понять роль каждой стадии во всей процедуре, что дает возможность оптимизации процесса и дальнейшего развития методов очистки нанотрубок. Исходный материал, полученный методом лазерной абляции, содержал однослойные нанотрубки, объединенные в жгуты примерно по 20 индивидуальных трубок, а также частицы аморфного углерода и металла (Fe, Ni) размером от 10 до 100 нм, заключенные в графитовую оболочку. 100 мг этого материала вводилось в емкость с дистиллированной водой и нагревалось до 100°C при помешивании. Взаимодействие графитовых оболочек с молекулами воды приводит к разрыву связи нанотрубок друг с другом, а также с частицами аморфного углерода и металлов. Затем образец подвергался фильтрации и длительному просушиванию при 80°C . Полученная в результате сажа прогревалась в течение 45 мин при температуре до 700°C , после чего обрабатывалась в соляной кислоте с концентрацией 6 М при 100°C .

На каждой стадии очистки образец исследовался методами рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии. Эти исследования показали, что обработка в горячей воде приводит к удалению существенного количества аморфного углерода и нарушению связей между нанотрубками, входящими в состав жгутов. Нагрев образцов в воздухе до 700°C вызывает окисление металлов до NiO и Fe_2O_3 , которое сопровождается потерей 40 % массы образца. На последней стадии очистки образцы обрабатываются в соляной кислоте, что приводит к растворению всех оксидов.

Один из наиболее эффективных подходов к очистке нанотрубок основан на нагреве материала, содержащего нанотрубки, в присутствии кислорода либо воздуха. Этот подход, называемый иногда термогравиметрическим, позволяет практически полностью избавиться от металлических частиц, температура окисления которых существенно ниже соответствующего значения для УНТ, и удалить значительную часть мелкодисперсного аморфного углерода, который вследствие наличия свободных связей гораздо больше подвержен окислению, чем нанотрубки. Указанный подход был, в частности, описан в работе [102], где он использовался для очистки тканеподобного материала, содержащего однослойные нанотрубки. Этот материал был получен в дуговом разряде постоянного тока. В цилиндрическом графитовом аноде диаметром 6 мм и длиной 300 мм высверливалось отверстие диаметром 3 мм и длиной 70 мм, которое заполнялось смесью графита в отношении 3:10 либо с порошком сплава YNi_2 , либо с порошком, представлявшим собой смесь CaC_2 с Ni. Катодом служил графитовый стержень диаметром 10 мм с обращенным к аноду обостренным концом. Дуга горела при токе около 40 А и давлении гелия 700 торр. Межэлектродное расстояние поддерживалось на уровне 5 мм. После того как анодный стержень прогорел на 10 см, со стенок камеры было собрано около 5 г тканеподобного материала, содержащего однослойные УНТ. Этот материал подвергался термогравиметрическому анализу (ТГА), который заключался в контроле массы образца при нагреве его в камере со скоростью $10^\circ\text{C} \text{ мин}^{-1}$ в потоке воздуха $70 \text{ см}^3 \text{ мин}^{-1}$. Как следует из термогравиметрических данных, заметная потеря массы образца в результате окисления происходит при температуре свыше 200°C . При этом на температурной зависимости скорости потери массы образца наблюдается до четырех пиков, которые приписываются максимуму скорости окисления аморфного углерода (при температуре 381°C), однослойных нанотрубок (471°C), молекул фуллеренов (568°C) и частиц углерода нанометровых размеров (635°C). Полученные результаты указывают на возможность эффективного использования термогравиметрической обработки материала, содержащего УНТ, не только для анализа его состава, но и для очистки от большинства примесей. Рекомендуемая авторами температура обработки составляет 350°C . Такая обработка в сочетании с использованием тонких фильтров позволяет снизить содержание примесей в материале до 10 %.

Описанный подход получил дальнейшее развитие в работах [103, 104], также выполненных при участии первооткрывателя нанотрубок Иджимы. В этих работах делается попытка преодолеть основную трудность, связанную с использованием термогравиметрического метода очистки УНТ и состоящую в том, что температура воспламенения однослойных нанотрубок близка к соответствующей температуре для аморфного графита. Это приводит к заметным потерям материала нанотрубок в процессе их очистки. В [103, 104] продемонстрирована возможность преимущественного окисления частиц аморфного углерода с помощью ультрадисперсного золота и катионного поверхностно-активного вещества, установлены оптимальные условия такого процесса.

Однослойные нанотрубки получали методом лазерной абляции с использованием второй гармоники

Nd – YAG-лазера с длиной волны 532 нм, длительностью импульса 6–7 нс, частотой повторения 10 Гц и интенсивностью падающего излучения 25 Вт см⁻². Камера имела длину 60 см и диаметр 3,6 см. Мишень была получена прессованием графитового порошка, Ni и Co. Концентрация каждого из металлов составляла 0,3 ат.%. Облучение мишени в течение 20 мин приводило к образованию примерно 20 мг нанотрубок в форме паутины вблизи выходного отверстия камеры. В качестве поверхностно-активного вещества использовался бензалконий хлорид (БАХ). Эксперименты по оптимизации концентрации частиц золота проводились с 14 мл водной суспензии, содержащей 4 мг нанотрубок, ультрадисперсные частицы золота диаметром 20 нм при варьируемой концентрации от 0 до 1,2 ат. % и БАХ при концентрации 10 г л⁻¹. Концентрация БАХ оптимизировалась при концентрации золотых частиц на уровне 0,6 ат.%. После перемешивания и обработки ультразвуком суспензия высушивалась при 180 °С, после чего полученный материал, содержащий нанотрубки, а также частицы графита и золота, подвергался термогравиметрической обработке, которая состояла в нагреве до 1000 °С в аргоне с примесью 1% кислорода со скоростью 10 °С мин⁻¹. При этом масса образца непрерывно контролировалась. В случае неочищенных однослойных нанотрубок на термогравиметрических кривых имеются два широких пика при 600 и 800 °С и плечо при 450 °С. После введения в суспензию частиц золота эти особенности на кривой смещаются в область низких температур, так что пик наблюдается при 550 °С, а два плеча — при 400 и 680 °С. Введение в суспензию БАХ (без золота), который удаляется при последующем испарении, приводит к появлению пиков при 550, 700 и 850 °С. В случае введения в суспензию как БАХ, так и частиц золота эти пики смещаются к 480, 650 и 830 °С соответственно. Таким образом, данные эксперимента указывают на влияние частиц золота и БАХ на температуру воспламенения углеродных материалов.

Наблюдения, выполненные на различных стадиях термогравиметрической процедуры с помощью сканирующего электронного микроскопа и КР спектрометра, показали, что при нагреве до 350 °С количество аморфного графита сохраняется; при нагреве до 550 °С количество аморфного графита резко уменьшается, в то время как количество однослойных нанотрубок заметно не изменяется; нагрев до 730 °С сопровождается заметным уменьшением числа жгутов однослойных нанотрубок и появлением сферических частиц диаметром около 50 нм. Можно заключить, что аморфный графит выгорает, в основном, в области температур 300–550 °С, хотя остаток выгорает при температуре выше 730 °С. По результатам исследования оптимальная концентрация частиц золота составляет 0,6 ат.%, оптимальная концентрация водного раствора БАХ — 7 г л⁻¹. Роль БАХ сводится, по мнению авторов, к гомогенизации графитовых частиц, т.е. к сужению их функции распределения по размерам.

4. Электронные свойства углеродных нанотрубок

Связь между структурными и электронными характеристиками УНТ. Одна из важных отличительных особенностей УНТ — связь между их структурными и электронными характеристиками. В первую очередь

она проявляется в зависимости электронной структуры нанотрубки от ее хиральности. Эта зависимость следует из результатов многочисленных теоретических расчетов [105–112] (см. также весьма содержательную в методическом отношении серию работ [113–115]) плотности заполненных электронных состояний для графитовых нанотрубок. Указанные состояния формируются в результате делокализации 2s- и 2p-электронов атома углерода, причем 2s-электроны при гибридизации заполняют области энергии ниже и выше уровня Ферми, в то время как 2p-электроны — область вблизи уровня Ферми. При этом с изменением хиральности, а следовательно, и радиуса нанотрубки меняется также и ширина запрещенной зоны, которая, как следует из расчетов, оказывается монотонно спадающей функцией радиуса.

Фактором влияния хиральности на электронные характеристики нанотрубок вместо введенных выше индексов (m , n) удобно выбрать индекс $k = m - 2n$ ($m > 2n$), однозначно определяющий электронные характеристики нанотрубки заданного радиуса [35]. Так, трубка с $k = 0$, что соответствует углу хиральности $\theta = \pi/6$, обладает металлической проводимостью; при $k = 3(q + 1)$ она представляет собой узкозонный полупроводник, а при $k = 3q + 1$ и $k = 3q + 2$ ($q = 0, 1, 2, \dots$) — полупроводник с умеренным значением ширины запрещенной зоны.

Количественные соотношения, устанавливающие связь между индексами хиральности идеальной однослойной нанотрубки, ее радиусом и шириной запрещенной зоны, могут быть получены лишь на основании модельных расчетов с использованием сильных упрощающих предположений. Поэтому результаты расчетов, выполненных разными авторами [105–112, 116], в деталях несколько отличаются друг от друга, однако характеризуются общими качественными тенденциями. Эти тенденции иллюстрируются на рис. 13а, где представлены вычисленные в работе [116] для различных значений индекса хиральности k зависимости ширины запрещенной зоны ε_g длинной однослойной нанотрубки от радиуса нанотрубки R , а ширина запрещенной зоны ε_g выражена в единицах ε_{ppr} энергии взаимодействия двух р-электронов, принадлежащих соседним атомам углерода в графитовой решетке, которое приводит к образованию π -связи. Указанная энергия известна с ограниченной точностью, что придает приводимым расчетным данным качественный характер. Сплошной линией на рисунке показана зависимость $\varepsilon_g = 1/R_d$, установленная авторами [107] на основании упрощенного подхода без учета зависимости энергии взаимодействия р-электронов от радиуса нанотрубки. Обратная пропорциональная зависимость ширины запрещенной зоны от радиуса нанотрубки, как и утверждение о металлическом характере электронной проводимости нанотрубок с $k = 0$, использовались во всех модельных расчетах, предпринятых до настоящего времени.

Указанная зависимость экспериментально подтверждена в работах [113–115], авторы которых, применяя сканирующий электронный микроскоп, измерили вольт-амперные характеристики (ВАХ) однослойных УНТ различного диаметра и хиральности в вакууме при $T = 77$ К. При этом подтверждена связь между структурой и электронными характеристиками УНТ. Измерения структуры нанотрубки, расположенной на поверхности

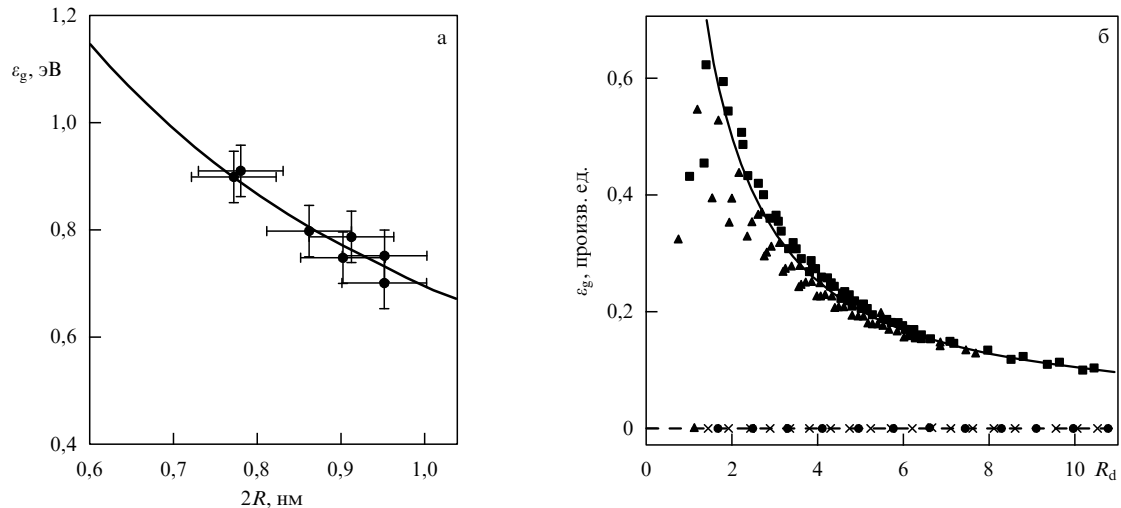


Рис. 13. Зависимости ширины запрещенной зоны от радиуса нанотрубки, вычисленные (а) [116] и измеренные (б) [115] для нанотрубок с различными хиральностями. $R_d = R/d_0$ — приведенный радиус нанотрубки, выраженный в единицах расстояния между соседними атомами углерода в графитовой решетке ($d_0 = 0,142$ нм), сплошные линии — обратно пропорциональная зависимость $\varepsilon_g \sim 1/R_d$.

жгута, выполнены с атомным разрешением и дают возможность определить диаметр, а также угол α и индексы (m , n) хиральности индивидуальной нанотрубки. Так, для одной из исследованных нанотрубок в результате измерений получены значения $d = 1,00 \pm 0,05$ нм и $\alpha = -8,0 \pm 0,5^\circ$, что может соответствовать индексам хиральности либо (11, 2) ($d = 0,95$ нм и $\alpha = -8,2^\circ$), либо (12, 2) ($d = 1,03$ нм и $\alpha = -7,6^\circ$). Для другой исследованной трубки $d = 1,08 \pm 0,05$ нм и $\alpha = -11,0 \pm 0,5^\circ$, что соответствует индексам (12, 3), для которых $d = 1,08$ нм и $\alpha = -10,9^\circ$. Измерения вольт-амперных характеристик этих нанотрубок, выполненные с помощью сканирующего туннельного микроскопа, указывают на то, что обе трубки имеют металлическую проводимость. Поскольку для таких трубок $(2n + m)/3$ должно быть целым числом (это выполняется для второй трубки), отсюда следует, что индексы хиральности второй нанотрубки равны (11, 2). Наряду с металлическими УНТ в данном эксперименте наблюдалось много полупроводящих трубок. На рисунке 13б приведена восстановленная на основе измеренных ВАХ индивидуальных однослойных нанотрубок различного диаметра зависимость ширины запрещенной зоны полупроводящей УНТ от ее диаметра [115]. Эти данные являются результатом усреднения по нанотрубкам различной хиральности. Как видно, измеренная зависимость хорошо согласуется с обратно пропорциональной зависимостью $\varepsilon_g \sim 1/R_d$, которая следует из упрощенного модельного подхода. Результаты работы указывают на широкое разнообразие структур нанотрубок, образующихся при лазерной абляции графита.

Проводимость нанотрубок. Высокие эмиссионные характеристики УНТ определяются, с одной стороны, их уникальной структурой, а с другой — их хорошей электронной проводимостью. При анализе механизмов проводимости с учетом большого объема количественных экспериментальных данных по этому вопросу следует различать проводимость индивидуальных нанотрубок (однослойных и многослойных) и проводимость материала, составленного из таких трубок как элементов. Поскольку УНТ представляют собой свернутую

цилиндр графитовую поверхность, можно ожидать, что характерное значение их проводимости в продольном направлении по порядку величины соответствует значению проводимости вдоль графитовой плоскости. Однако как следует из анализа обширного экспериментального материала, накопленного к настоящему времени, даже значения проводимости индивидуальных однослойных нанотрубок, измеренные разными группами, могут отличаться друг от друга в пределах нескольких порядков величины. Это обусловлено различиями структур однослойных нанотрубок и, в частности, различиями в их хиральностях. Кроме того, определенное влияние на проводимость могут оказывать дефекты поверхности нанотрубок, обусловленные не только возможным отклонением от идеальной гексагональной структуры, но и наличием присоединенных радикалов (ОН, СО и т.п.), изменяющих положение валентной зоны и зоны проводимости. Тем самым оказывается, что отличающимися значениями проводимости характеризуются не только нанотрубки, полученные разными экспериментальными методами с использованием различных установок, но также и нанотрубки, полученные на одной и той же установке, но извлеченные с различных участков поверхности экспериментальной камеры. То же можно сказать и о температурной зависимости проводимости нанотрубок, которая обычно служит источником информации о механизме проводимости материала. Результаты разных экспериментов отличаются друг от друга не только характером, но даже знаком подобной зависимости как для однослойных, так и для многослойных нанотрубок.

В то время как проводимость индивидуальных УНТ определяется в первую очередь их геометрической структурой и наличием дефектов, проводимость материала, составленного из УНТ, в значительной степени зависит от степени контакта между соседними трубками, а также от наличия и состава примесей. Тем самым как абсолютные значения, так и характер температурной зависимости проводимости подобных материалов определяются не только методом, используемым при получении нанотрубок, но и степенью их очистки.

Прямые измерения проводимости индивидуальных нанотрубок представляют собой технически трудную задачу. Это связано, с одной стороны, с миниатюрными размерами нанотрубок, затрудняющими выполнение надежных измерений, а с другой — с чрезвычайно низким сопротивлением индивидуальной нанотрубки, которое часто оказывается значительно ниже сопротивления подводных контактов. Поэтому возникает необходимость обеспечить такую схему измерений, при которой роль контактов полностью или частично исключена. В настоящее время благодаря развитию техники манипулирования нанометровыми объектами число работ, в которых проведены подобные измерения, достаточно велико. Так, детальные измерения проводимости индивидуальной однослойной нанотрубки, синтезированной в результате лазерного распыления графита в присутствии катализатора, выполнены в [117]. После ультразвукового диспергирования небольшое количество материала наносилось на поверхность подложки SiO₂/Si, покрытую решеткой платиновых электродов высотой не более 1 нм. Измерения проводимости индивидуальной нанотрубки, а также контакта между двумя такими нанотрубками, выполнялись с помощью атомного силового микроскопа. Главным результатом этих измерений следует считать высокую чувствительность проводимости нанотрубки к степени ее изгиба. Наконечник микроскопа прижимался к трубке прямолинейной структуры, либо вызывая ее боковой изгиб (угол около 105°), либо обеспечивая ее контакт под углом с соседней трубкой. Используемая методика измерений позволяет различить контактное сопротивление и сопротивление самой нанотрубки. Согласно данным этих измерений проводимость прямолинейного участка однослойной нанотрубки, не испытывающей внешней нагрузки, составляет при комнатной температуре около 100 мкСм, что соответствует сопротивлению 10 кОм. По порядку величины это значение сопоставимо с величиной единичного кванта проводимости $4e^2/h = 154$ мкСм, который соответствует баллистическому механизму переноса заряда, и значительно превышает проводимость контакта, оцениваемую равной 65 нСм. В результате изгиба нанотрубки на угол около 105° ее проводимость уменьшается примерно в 100 раз, достигая значения около 1 мкСм. Следовательно, изгиб нанотрубки коренным образом изменяет ее проводимость.

Описанное свойство однослойных нанотрубок может быть положено в основу нового класса сверхминиатюрных преобразователей механического сигнала в электрический и обратно. Механическое усилие, зависящее от времени, подается на включенную в электрическую цепь однослойную нанотрубку, что приводит к ее изгибу и соответствующему изменению проводимости. Это приводит к изменению величины падения напряжения на соответствующем участке нанотрубки, которое после стандартной процедуры усиления может быть использовано в качестве датчика мельчайших механических перемещений, а также основы для миниатюрного микрофона.

Температурная зависимость проводимости изогнутого участка нанотрубки, измеренная двухконтактным и четырехконтактным методами, приведена на рис. 14. При температурах выше 100 К эти зависимости хорошо описываются степенной функцией $G \sim T^\alpha$, где параметр $\alpha = 0,26$ в случае двухконтактных измерений и $\alpha = 1,4$ в случае четырехконтактных измерений. При этом резуль-

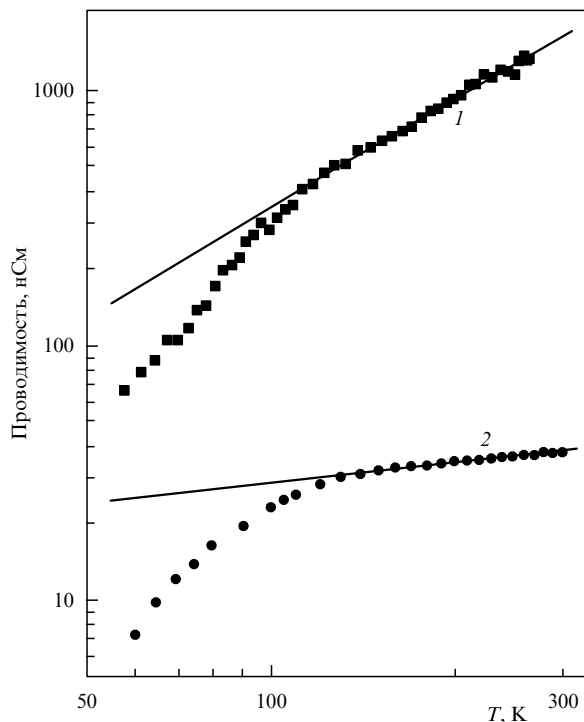


Рис. 14. Температурная зависимость проводимости индивидуальной однослойной нанотрубки, измеренная четырехконтактным (1) и двухконтактным (2) методами [117]. Сплошные линии соответствуют степенным зависимостям $G \sim T^\alpha$, где $\alpha = 1,4$ (1) и $\alpha = 0,26$ (2).

таты четырехконтактных измерений в большей степени отвечают проводимости собственно изогнутого участка. Значение показателя соответствующей температурной зависимости указывает, что имеет место туннельный перенос заряда через изогнутый участок. Тем самым полученные данные указывают на возможность искусственного создания туннельного перехода в индивидуальной нанотрубке в результате ее изгиба. Контакт между двумя скрещенными нанотрубками характеризуется проводимостью 80 нСм при комнатной температуре. Поскольку эта величина много меньше кванта проводимости, можно заключить, что точка пересечения соответствует туннельному переходу.

Попытка измерения сопротивления индивидуальной нанотрубки и контактных сопротивлений на границе с токоотводами предпринята в работе [118]. В качестве локального вольтметра использовался наконечник атомного силового микроскопа (АСМ). Наконечник АСМ, к которому прилагалось напряжение, сканировал поверхность нанотрубки, при этом электростатическая сила, возникающая между наконечником и образцом, измерялась двумя способами. В первом случае наконечник АСМ находился вне контакта с кантилевером, который испытывает собственные колебания вблизи поверхности образца. При этом измеряемая собственная частота колебаний кантилевера зависит, в частности, от напряжения в данной точке образца. Во втором случае, к кантилеверу было приложено переменное напряжение с частотой, равной его собственной частоте колебаний. При этом полезным сигналом является амплитуда колебаний, которая оказывается пропорциональной напряжению внутри образца. Сигнал калибровался с

помощью фиксированного постоянного напряжения, приложенного к образцу. Таким образом снималось распределение потенциала по длине нанотрубки. Линейный характер этой зависимости указывает на возможность использования описанного метода для измерения сопротивления нанотрубки, а не контактов. Определенное таким образом удельное сопротивление многослойной нанотрубки диаметром 9 нм оказалось равным 10 кОм мкм^{-1} . Это согласуется с результатами ранних работ [119, 120]. Сопротивления контактов получаются как результат вычитания из полного сопротивления образца той его части, которая связана непосредственно с нанотрубкой. Указанная процедура дает следующие значения для сопротивления левого и правого контактов: 6 ± 2 и 3 ± 2 кОм соответственно.

Аналогичные измерения, выполненные для однослойной нанотрубки с металлической проводимостью, дают оценку ее сопротивления 3 кОм. Это значительно меньше сопротивлений контактов, величина которых оценивается как 28 и 12 кОм соответственно. Полученное значение проводимости однослойной нанотрубки указывает на баллистический механизм переноса заряда, согласно которому электроны даже при комнатной температуре преодолевают длину нанотрубки более 1 мкм без рассеяния. Этот вывод качественно согласуется с результатами ранних измерений [121], выполненных двухконтактным методом.

Значительно более высокое сопротивление (около 60 МОм) имеет однослойная нанотрубка с полупроводящими свойствами. При этом результаты измерений проявляют зависимость от точки приложения зонда. Как следует из анализа результатов измерений, сопротивление полупроводниковых однослойных нанотрубок определяется наличием барьеров, расположенных примерно каждые 100 нм вдоль длины нанотрубки. Природа этих барьеров остается невыясненной.

Отдельного внимания заслуживает вопрос о величине сопротивления контакта между нанотрубкой и токоподводами. Как показали недавно выполненные исследования [122], значение этого параметра весьма критическим образом зависит от материала токоподводов. Объектом исследования были жгуты однослойных нанотрубок, которые после стандартной процедуры очистки наносились на подложку из кремния, покрытую оксидным слоем толщиной 300 нм. Для создания электродной матрицы подложка покрывалась двумя слоями резиста на основе полиметилметакрилата и подвергалась электронно-лучевой литографии. Электрические измерения производились в атмосфере гелия. Измерения вольт-амперных характеристик жгутов УНТ в контакте с Au, AuPd, Al и Co производились при $T = 4 \text{ К}$ и при комнатной температуре. Согласно результатам измерений сопротивление контактов жгутов однослойных УНТ с Au и AuPd составляет несколько десятков килоом, что сопоставимо с величиной $h/e^2 = 25,9 \text{ кОм}$ и указывает на баллистическую природу проводимости. Контакт с Al практически не проводит ток, а контакт с Co имеет сопротивление порядка сотен килоом. Описанные результаты свидетельствуют о важной роли адгезии материалов нанотрубок и токоподводов в обеспечении электрического контакта.

В то время как проводимость однослойных нанотрубок удовлетворительно согласуется с баллистическим механизмом переноса заряда, для описания механизма

проводимости многослойных нанотрубок необходимо использовать более сложные модели. С одной стороны, наблюдаемое в ряде экспериментов (см., например, [123]) явление квантования проводимости приписывается баллистической проводимости во внешней оболочке. С другой стороны, слабая локализация носителей и наличие осцилляций Ааронова – Бома в магнитосопротивлении при низких температурах указывают, что длина когерентности соответствует диффузионному переносу, в котором участвует более чем одна внешняя оболочка [118].

Некоторая ясность в вопросе о механизме проводимости многослойных нанотрубок была достигнута в результате проведения эксперимента [124], в котором для измерения проводимости использовался четырехзондовый метод. Нанотрубки были выращены стандартным электродуговым методом и для отделения от примесей обработаны ультразвуком и центрифугированием в дихлорэтаноле. Суспензия наносилась на кремниевую подложку, которая предварительно покрывалась решеткой золотых электродов. Измерения электросопротивления индивидуальных многослойных нанотрубок диаметром от 3 до 40 нм производились при различных взаимных расположениях нанотрубок и контактов. Сопротивления контактов находятся в диапазоне 1–10 кОм. Расстояние между электродами L изменялось в пределах от 100 до 400 нм, что позволяло измерять сопротивление нанотрубки вдоль ее длины. Согласно полученным данным зависимость сопротивления нанотрубки от ее длины и диаметра D с хорошей точностью описывается соотношением

$$R = \frac{\rho L}{\pi D},$$

где $\rho \approx 700 \text{ Ом}$ — удельное сопротивление. Такое поведение сопротивления указывает на небаллистический характер переноса заряда. Поэтому можно заключить, что многослойная нанотрубка представляет собой классический двумерный проводник длиной L и толщиной D .

Однако эти результаты можно интерпретировать и на языке квантовой квазиодномерной проводимости. В самом деле, поскольку плотность электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F) \sim D^{-1}$, длина свободного пробега электрона относительно упругого рассеяния $l_e \sim N^{-1}(E_F) \sim D$, откуда следует, что сопротивление, обратно пропорциональное длине свободного пробега, должно быть обратно пропорционально и диаметру трубки. Это соответствует модели проводимости, согласно которой в точке контакта внешнего электрода с внешней оболочкой нанотрубки происходит также контакт между внешней и (по крайней мере одной) внутренней оболочкой. Тем самым образуется разветвленная сеть, которая определяет наблюдаемую экспериментально вольт-амперную характеристику.

5. Полевая эмиссия углеродных нанотрубок

Автоэлектронная эмиссия. Явление автоэлектронной эмиссии (АЭ) возникает при воздействии на заземленный проводник внешнего электрического поля. В результате такого воздействия электроны проводимости, первоначально находящиеся в прямоугольной потенциальной яме, получают возможность выхода за пределы проводника вследствие квантового туннелирования.

При нулевом электрическом поле для электронов металла имеется потенциальный прямоугольный барьер, высота которого определяется как работа выхода электрона φ , так что металл могут покинуть только те электроны, энергия которых превышает величину φ . Поскольку значение указанного параметра обычно составляет несколько электронвольт, что на 1–2 порядка превышает комнатную температуру, число таких электронов при этих условиях практически равно нулю. При наложении электрического поля высота барьера снижается на величину $\Delta\varphi$, которая растет с повышением напряженности поля. Кроме того, становится возможным туннельный переход электронов через барьер, поскольку его ширина резко уменьшается с ростом напряженности поля. В результате возникает электронная эмиссия, ток которой является резко возрастающей функцией приложенного напряжения.

Простой модельный подход (см., например, [125]) к квазиклассическому описанию явления АЭ как процесса туннелирования электронов через барьер, формируемый ионной решеткой металла и внешним электрическим полем, основан на предположении о пространственной однородности функции распределения электронов по энергиям ε в металле. В этом случае распределение дается функцией Ферми – Дирака

$$f(\varepsilon, T) = \frac{1}{1 + \exp(\varepsilon - E_F)/T}, \quad (4)$$

где T — температура, E_F — энергия Ферми. Использование соотношения (4) для простейшего случая плоской металлической поверхности, ориентированной перпендикулярно вектору напряженности электрического поля, приводит к выражению, связывающему плотность тока АЭ J и напряженность электрического поля E на границе проводника:

$$J = C_1 E^2 \exp\left(-\frac{C_2}{E}\right). \quad (5)$$

Здесь

$$C_1 = \frac{e^3}{8\pi h t^2(y) \varphi}, \quad C_2 = \frac{8\pi\sqrt{2m}}{3he} \varphi^{3/2} \vartheta(y), \quad (6)$$

φ — работа выхода электрона для данного проводника, $y = e(eE)^{1/2}/\varphi$, функции $t(y)$ и $\vartheta(y)$ представляют собой медленно меняющиеся зависимости, хорошо аппроксимируемые выражениями $t \approx 1$ и $\vartheta \approx 1 - y^2$.

Выражение (5), справедливое при условиях, когда температура эмиттера много меньше характеристической энергии Ферми для проводника, а показатель экспоненты много больше единицы, называется *формулой Фаулера–Нордгейма*. Оно удобно для анализа результатов экспериментов по АЭ, которые обычно представляют в виде зависимости величины $\ln(J/E^2)$ от $1/E$ либо, что то же самое, $\ln(J/V^2)$ от $1/V$ (V — приложенное напряжение). Прямолинейный ход данной зависимости указывает на механизм эмиссии электронов, связанный с автоэлектронной эмиссией, а параметры зависимости (угол наклона и точки пересечения с осями) позволяют, в принципе, определить площадь эмиттирующей поверхности и работу выхода электрона при известном значении напряженности электрического поля E . Как следует из выражения Фаулера – Нордгейма,

плотность тока АЭ весьма чувствительна к величине работы выхода электрона с поверхности проводника. Заметное значение плотности тока (на уровне мА см^{-2}) достигается при напряженности электрического поля порядка 10^7 В см^{-1} . Выражение (5) легко модифицируется на случай конечной температуры, а также реального распределения электронов проводимости по энергиям, которое может отличаться от распределения Ферми (4) (см., например, [126, 128]).

Вольт-амперные характеристики АЭ в реальной ситуации могут существенно отличаться от простых модельных выражений (5). В первую очередь это связано с наличием на поверхности любого реального эмиттера микронеоднородностей и выступов [126, 127, 129]. Напряженность электрического поля в окрестности таких выступов может во много раз превышать среднее значение, определяемое как отношение падения напряжения на промежутке V к величине межэлектродного расстояния L . Указанное явление носит название эффекта усиления электрического поля на неоднородностях. В результате этого эффекта ток АЭ в реальных условиях обычно на 1–2 порядка превышает значение, определяемое с помощью выражения Фаулера–Нордгейма (5). Количественной мерой эффекта усиления электрического поля вблизи поверхности проводника служит коэффициент $\beta = E/V$, где E — напряженность электрического поля вблизи поверхности, V — приложенное напряжение. В случае идеально гладкой поверхности $\beta = 1/L$. Если имеется выступ в виде цилиндра, заканчивающегося сферической головкой радиуса R , величина $\beta \sim A/R$, где A — численный коэффициент, близкий к 0,2 [125]. Таким образом, электрическое поле вблизи острого выступа, который характеризуется аспектным отношением L/R , примерно в $0,2L/R$ раз превышает среднее по объему значение.

Коэффициент усиления электрического поля весьма чувствителен к геометрической форме неоднородности. В силу неопределенности в размерах и форме неоднородностей реальных поверхностей количественное определение этого параметра возможно только с точностью до численного коэффициента. Кроме того, микронеоднородности, имеющиеся на поверхности любого проводника, характеризуются определенным разбросом размеров и геометрических форм. Тем самым электрическое поле, действующее на каждую из таких неоднородностей, имеет различную величину, что приводит к разбросу соответствующих вольт-амперных характеристик. Тем не менее характер зависимости тока АЭ реального проводника от приложенного напряжения достаточно хорошо описывается соотношением Фаулера–Нордгейма (5). В значительной степени это объясняется сглаживающим действием логарифмической зависимости, которая обычно используется для анализа экспериментальных данных.

Обычная процедура обработки экспериментальной зависимости плотности тока автоэлектронной эмиссии от приложенного напряжения на основании соотношения Фаулера – Нордгейма (5) предполагает известное значение работы выхода материала эмиттера φ . Это позволяет, в принципе, восстановить значения коэффициента увеличения электрического поля и площадь эмиттирующей поверхности $A = I/j$. Если величина φ неизвестна, как это имеет место в случае эмиттеров на основе УНТ, она может быть определена с использованием измерен-

ного энергетического распределения эмиттируемых электронов. Именно, как следует из (4), (5), при невысоких температурах функция распределения электронов, эмиттируемых металлом под действием электрического поля напряженностью E , имеет следующий вид [128]:

$$\frac{dj}{d\varepsilon} = \frac{me^2E}{h^2t(y_0)\sqrt{2m\varphi}} \exp\left(-\frac{C_2}{E}\right) \frac{\exp(\varepsilon/d)}{1 + \exp(\varepsilon/T)}, \quad (7)$$

где параметр

$$d = \frac{ehE}{4\pi t(y_0)\sqrt{2m\varphi}} \quad (8)$$

зависит от отношения $f = \varphi^{1/2}/\beta$. Это позволяет согласовать измеренное распределение с выражением (7), выбирая f в качестве параметра. Найденное таким образом значение f вводится в выражение Фаулера–Нордгейма, откуда определяются значения работы выхода электрона φ и коэффициент усиления электрического поля β . Кроме того, точка пересечения зависимости Фаулера–Нордгейма (5) с осью ординат позволяет найти площадь эмиттирующей поверхности.

Распределение эмиттируемых электронов по энергиям зависит от двух факторов: низкоэнергетическое крыло от вероятности туннелирования, а высокоэнергетическое крыло от характера энергетического распределения электронов в металле, т.е. от температуры эмиттера. С ростом поля ширина распределения эмиттируемых электронов по энергиям растет приблизительно по линейному закону, в то время как положение пика спектра остается близким к уровню Ферми.

Автоэлектронная эмиссия углеродных нанотрубок. Высокие эмиссионные характеристики УНТ определяются в первую очередь высоким значением аспектного отношения, характеризующим эти объекты. Благодаря этому электрическое поле в окрестности нанотрубки в сотни раз превышает среднее по объему значение, оцениваемое как отношение падения напряжения к величине межэлектродного промежутка. В результате эмиссионные свойства УНТ проявляются при существенно более низких значениях приложенного напряжения по сравнению с традиционно используемыми автоэмиссионными катодами, изготовленными на основе макроскопических металлических острий. Это открывает возможность создания мониторов и катодолуминесцентных источников света на основе УНТ, отличающихся значительно более низкими значениями напряжения питания и уровня энергопотребления по сравнению с существующими приборами аналогичного назначения.

Изложенные представления о механизме АЭ проводников, о роли геометрии поверхности и эффекте усиления электрического поля могут быть использованы для понимания особенностей АЭ углеродных нанотрубок. При этом следует иметь в виду, что характер АЭ нанотрубок во многих отношениях отличается от изложенной выше идеализированной модели. В первую очередь эти отличия связаны с тем, что углеродная нанотрубка обладает существенно анизотропными электронными характеристиками. Поэтому распределение электронов по энергиям обладает сильной анизотропией и заметно отличается от распределения Ферми (4). Как следует из анализа, представленного в предыдущем разделе, нанотрубки, входящие в состав образца, могут иметь различные электронные характеристики и в зави-

симости от таких структурных особенностей нанотрубки, как хиральность и диаметр, вести себя как металл либо как полупроводник с шириной запрещенной зоны, обратно пропорциональной диаметру. Это приводит к значительному разбросу эмиссионных характеристик индивидуальных нанотрубок, входящих в состав макроскопического образца. Тем самым эмиссионные характеристики такого образца, являющиеся результатом усреднения по большому числу индивидуальных нанотрубок, могут существенно отличаться от идеализированной модели, описываемой соотношением Фаулера–Нордгейма (5). Тем не менее в большинстве случаев вольт-амперная характеристика АЭ макроскопических образцов нанотрубок качественно соответствует этому выражению, которое удобно использовать для обработки и анализа экспериментальных данных. Однако параметры, допускающие согласование экспериментальной зависимости с данным соотношением, могут существенно отличаться от реальных значений работы выхода и коэффициента усиления электрического поля, характеризующих рассматриваемый образец.

Впервые высокие эмиссионные характеристики УНТ были продемонстрированы авторами работ [24, 25]. В работах [24] в качестве источников АЭ исследовались как многослойные, так и однослойные нанотрубки. При этом вольт-амперные эмиссионные характеристики пленок УНТ при комнатной и несколько более высокой температуре хорошо соответствуют зависимости Фаулера–Нордгейма, присущей явлению автоэлектронной эмиссии, а с ростом температуры возрастает относительный вклад термоэлектронной эмиссии. Последняя преобладает уже при температуре 745 К. Максимальная плотность эмиссионного тока составляет 3 А см⁻². В работе [25] в качестве эмиттера использовали многослойные нанотрубки, ориентированные перпендикулярно плоскости подложки. Площадь эмиттирующей поверхности составляла 1 мм². Вольт-амперные характеристики тока эмиссии, измеренные в условиях глубокого вакуума, хорошо соответствовали функции Фаулера–Нордгейма (5) в предположении, что коэффициент усиления электрического поля составляет ~ 1000, а работа выхода электронов равна 5 эВ. Согласно измерениям плотность тока эмиссии порядка 50 мА см⁻² достигается при напряжении на промежутке, равном 500 В.

Автоэлектронная эмиссия однослойных нанотрубок впервые детально исследовалась авторами работы [24], а также в работе [130]. В [130] нанотрубки получали в дуговом разряде с катализатором на основе Fe/Ni. Материал, содержащий однослойные нанотрубки, собирали со стенок камеры. Затем его заливали дистиллированной водой и в течение 12 ч подвергали ультразвуковому воздействию при $T = 373$ К. Далее из него с помощью толуола экстрагировались фуллерены, после чего для удаления аморфного углерода его выдерживали в воздухе в течение 20 мин при $T = 543$ К. На следующем этапе материал обрабатывали соляной кислотой, что способствовало удалению металлических частиц. В результате описанных процедур был получен черный тонкий слой бумагоподобного материала толщиной около 0,1 мм. Из этого слоя бритвой вырезали тонкий стержень толщиной менее 0,1 мм и длиной 1–2 мм, который с помощью цемента на графитовой основе укрепляли на вершине проволоки из вольфрама или нихрома диаметром 0,3 мм.

Наблюдения, выполненные с помощью сканирующего электронного микроскопа, указывают на наличие множества микрожгутов диаметром 20–30 нм, торчащих из стержня. Каждый такой жгут состоит примерно из 400–800 однослойных нанотрубок диаметром около 1,3 нм, которые практически невозможно отделить от жгута даже при использовании ультразвуковой обработки в этаноле. Наконечник эмиттера помещался на расстоянии 30–50 мкм от люминесцентного экрана диаметром 100 мм. Экспериментальные исследования эмиссии проводились при комнатной температуре и давлении 3×10^{-8} торр. При напряжении на эмиттере 420 В наблюдалась эмиссия из одного микрожгута, который выступал выше других микрожгутов. Дальнейшее увеличение напряжения до 520 В приводило к эмиссии из многих (около 10) микрожгутов, что вызывало появление на экране нескольких светящихся пятен. При напряжении 1000 В и межэлектродном расстоянии 30 мкм ток автоэмиссии составил 32 нА и оставался стабильным с точностью 7% в течение 10 мин. За 10 дней наблюдался плавный необратимый спад тока эмиссии вдвое. ВАХ эмиттера соответствовали зависимости Фаулера–Нордгейма. В результате обработки этой зависимости в предположении, что работа выхода однослойной нанотрубки равна 4,6 эВ, как у графита, а коэффициент усиления электрического поля на поверхности выражается соотношением $\beta = E/V = 1/(5R)$, получено значение $R = 30$ нм. Это значительно превышает радиус индивидуальной нанотрубки, но сопоставимо с радиусом микрожгута. Таким образом, можно сделать вывод, что источником эмиссии служат не отдельные нанотрубки, а микрожгуты.

Следует отметить, что при обработке эмиссионных вольт-амперных характеристик нанотрубок на основании выражения Фаулера–Нордгейма (5) возникают трудности, препятствующие непосредственному его использованию для нахождения таких характеристик нанотрубок, как коэффициент усиления электрического поля, работа выхода электрона и площадь эмиттирующей поверхности. Эти трудности связаны в первую очередь с тем обстоятельством, что указанные параметры входят в соотношение (5) в определенной комбинации, из которой они не могут быть выделены в чистом виде на основании экспериментально наблюдаемой ВАХ образца. В качестве источника дополнительной информации, позволяющей разрешить указанную проблему, могут быть использованы результаты измерения функции распределения эмиттируемых электронов по энергиям.

Описанная процедура была осуществлена в работе [128], авторы которой исследовали эмиссионные характеристики индивидуальных многослойных нанотрубок с закрытыми головками диаметром 44 и 9 нм, прикрепленных с помощью проводящего клея на графитовой основе к вольфрамовому наконечнику. Для удаления посторонних примесей эмиттеры выдерживались в течение 30 с в условиях высокого вакуума при температуре порядка 1000 К. Как показывают измерения, выполненные при изменении приложенного напряжения в диапазоне от 460 до 1100 В, положение максимума в распределении эмиттируемых электронов снижается с ростом напряжения по линейному закону с коэффициентом $-1,6$ мВ В $^{-1}$. Статистическая обработка большого количества зависимостей числа эмиттируемых электронов от их энергии,

полученных при различных значениях приложенного напряжения, позволила определить параметр $f = \varphi^{1/2}/\beta = 3,54 \times 10^{-7}$ эВ $^{1/2}$ м. Типичная эмиссионная ВАХ одного из образцов в координатах Фаулера–Нордгейма приведен на рис. 15. Обработка этой зависимости с учетом полученного выше значения параметра f позволила определить значения коэффициента усиления электрического поля $\beta = (7,6 \pm 0,5) \times 10^{-6}$ м $^{-1}$, работы выхода электрона $\varphi = 7,3 \pm 0,7$ эВ и площади эмиттирующей поверхности $9,8 \times 10^{-16}$ м 2 . Следует отметить, что указанное значение примерно вдвое меньше площади поперечного сечения исследованной нанотрубки диаметром 44 нм. По-видимому, это обусловлено отсутствием некоторых слоев в структуре нанотрубки.

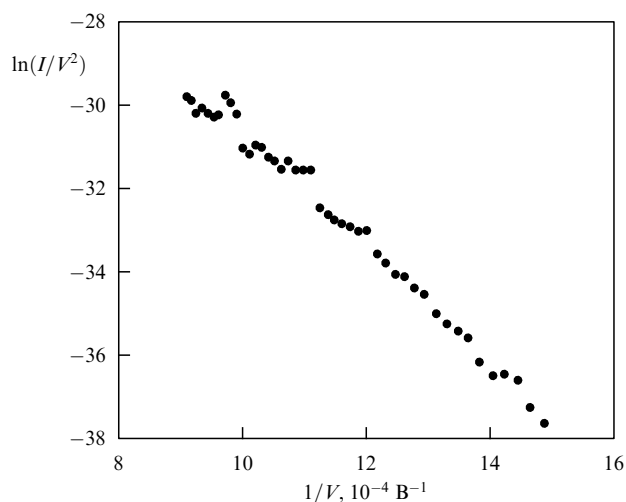


Рис. 15. Вольт-амперная характеристика индивидуальной многослойной нанотрубки, приведенная в координатах функции Фаулера–Нордгейма (5) [128].

Модель Фаулера–Нордгейма, описывающая автоэлектронную эмиссию как подбарьерное туннелирование электронов проводимости под действием внешнего электрического поля, применима, вообще говоря, к металлическим эмиттерам. Обычно нанотрубка является полупроводником, и теория должна быть модифицирована соответствующим образом, с учетом возможности электронной и дырочной проводимости, реального значения эффективной массы электрона, реального взаимного расположения валентной зоны и зоны проводимости, а также возможности проникновения электрического поля внутрь материала. Последовательный подход к решению этой задачи представлен, в частности, в работах [131, 132], в которых полупроводник моделируется металлической поверхностью, покрытой полупроводниковой пленкой. Тем самым допускается проникновение электрического поля внутрь полупроводника. При этом имеет место линейный спад потенциала по отношению к поверхности раздела металл–полупроводник, а электронная эмиссия происходит либо с вершины валентной зоны, либо со дна зоны проводимости. Однако в обоих случаях ВАХ тока автоэлектронной эмиссии описывается выражением Фаулера–Нордгейма, в которое входит соответствующим образом модифицированное значение работы выхода электрона. При этом с ростом электрического поля максимум в распределении

эмиттируемых электронов по линейному закону смещается в направлении меньших энергий.

Использование теоретического подхода, изложенного выше, для описания эмиссионных свойств эмиттеров на основе УНТ затруднено, поскольку такие эмиттеры содержат нанотрубки, которые характеризуются значительным разбросом структурных параметров. Так, в результате использования современных методов синтеза однослойных нанотрубок получается материал, содержащий набор нанотрубок различной хиральности, а следовательно, различной электронной структуры [38, 133, 134]. Что касается многослойных нанотрубок, то представляется очевидным, что каждая такая трубка составлена из некоторого количества однослойных трубок разной хиральности. Таким образом, многослойная нанотрубка содержит элементы, обладающие различными электронными, а следовательно, и эмиссионными свойствами. Последовательное теоретическое описание материала, составленного из большого количества таких трубок с различающимися характеристиками, вряд ли возможно в настоящее время. Ситуация осложняется еще и тем, что в реальных эмиттерах на основе УНТ одна часть трубок имеет открытые концы, в то время как другая обладает замкнутыми концами. Теории, описывающие автоэлектронную эмиссию материалов на основе УНТ (см., например, [128]), не делают различия между такими структурами и лишь качественно описывают механизм процесса.

Традиционно считается, что источником автоэлектронной эмиссии УНТ служит ее головка, в окрестности которой напряженность поля максимальна. Однако результаты исследований, выполненных в последние годы [135–138], показали, что и боковая поверхность нанотрубок служит достаточно хорошим источником автоэлектронной эмиссии. Плотность тока, эмиттируемого с боковой поверхности, обычно значительно ниже соответствующей величины для головки. Однако при определенных ориентациях нанотрубки относительно направления электрического поля вклад эмиссии с боковой поверхности в полный ток автоэлектронной эмиссии может оказаться определяющим, так как площадь боковой поверхности, естественно, заметно превышает площадь поверхности головки.

Детальные исследования зависимости тока автоэлектронной эмиссии многослойных нанотрубок от их ориентации относительно направления электрического поля выполнены в работе [135]. В качестве катализатора и одновременно подложки использовались пластины из поликристаллического никеля размерами $10 \times 5 \times 0,3$ мм, поверхность которых в течение 10 мин подвергалась воздействию электрического разряда с плотностью тока 50 mA cm^{-2} . В результате поверхность приобрела пористую структуру, что способствовало зарождению нанотрубок. Нанотрубки выращивались методом плазменного химического осаждения в процессе протекания разряда в смеси N_2 и CH_4 при плотности тока 15 mA cm^{-2} . Когда анод был расположен непосредственно над поверхностью подложки, нанотрубки отрастали перпендикулярно поверхности (ориентация O_\perp). В случае анода, расположенного под углом 45° к поверхности подложки, нанотрубки отрастали под углом 45° к поверхности (ориентация O_{45}). Слой нанотрубок, ориентированных вдоль поверхности подложки (ориентация O_\parallel), получился в результате пригласивания трубок, ориентиру-

ванных под углом 45° , с помощью гладкого тефлонового стержня.

Исследования, выполненные с использованием сканирующего и туннельного электронных микроскопов, показали, что полученные многослойные нанотрубки однородно распределены по поверхности подложки с поверхностной плотностью в диапазоне $10^8 - 10^9 \text{ cm}^{-2}$ и имеют в зависимости от величины разрядного тока и температуры подложки диаметр в интервале от 100 до 200 нм. Измерения эмиссионных свойств этих нанотрубок проводились при комнатной температуре в условиях вакуума 5×10^{-7} торр. Анодом служила петля из медной проволоки диаметром 3 мм, которая располагалась от эмиттера на расстоянии 80 мкм, фиксируемом с помощью слюдяной пленки. Площадь эмиссии составляла 1 mm^2 .

На рисунке 16 приведены вольт-амперные характеристики эмиттеров, полученные при различных ориентациях нанотрубок относительно поверхности подложки. Пороговое значение напряженности электрического поля, определяемое по минимальному детектируемому току эмиссии $0,5 \text{ мкА}$, составляет 2; 3,5 и 4 В мкм^{-1} для ориентаций нанотрубок O_\parallel , O_{45} и O_\perp соответственно. Как видно, ток эмиссии существенно зависит от ориентации УНТ относительно поверхности подложки. Значение плотности тока эмиссии 1 mA cm^{-2} , необходимое для работы плоских дисплеев, достигается при напряженностях электрического поля 4,2; 6 и 6,8 В см^{-1} для трех ориентаций соответственно. Обработка вольт-амперных характеристик в координатах Фаулера–Нордгейма $\ln(I/V^2) \sim (1/V)$ приводит к линейной форме соответствующих зависимостей, что указывает на преобладание механизма автоэлектронной эмиссии. Наличие полевой эмиссии из продольно ориентированных УНТ может быть объяснено существованием дефектов в структуре нанотрубок. При таком объяснении понятно, что пороговое поле в случае продольно ориентированных нанотрубок ниже, чем в случаях ориентаций O_{45} и O_\perp . Другая

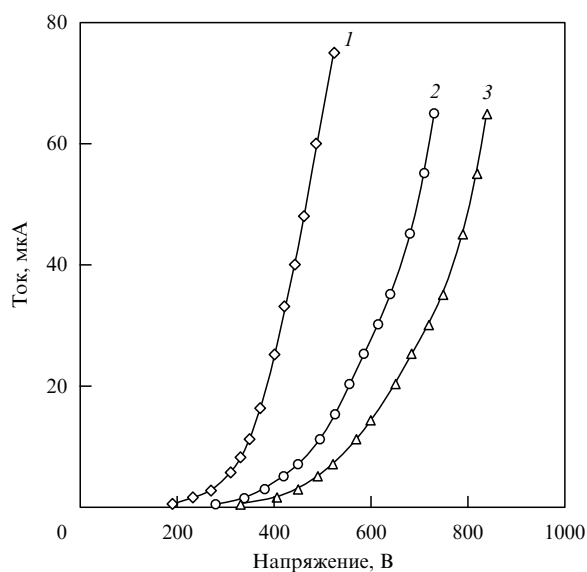


Рис. 16. Вольт-амперные автоэмиссионные характеристики многослойных нанотрубок, различным образом ориентированных относительно плоскости подложки [135]: 1 — ориентация параллельно плоскости подложки; 2 — ориентация под углом 45° к плоскости подложки; 3 — ориентация перпендикулярно плоскости подложки.

причина роста порогового поля эмиссии по мере ориентации нанотрубок перпендикулярно поверхности подложки может быть связана с тем, что металлическая частица, расположенная внутри головки нанотрубки, может препятствовать эмиссии, увеличивая пороговое поле эмиссии для ориентации O_{\perp} . Кроме того, наклонная нанотрубка имеет большую активную поверхность и поэтому может испускать больше электронов.

Эмиссионные свойства зависят не только от геометрии индивидуальной нанотрубки, но также и от того, в каком окружении она находится. Легко понять, что при тесном расположении большого числа одинаковых одинаковым образом ориентированных нанотрубок коэффициент усиления электрического поля должен быть значительно меньше, чем в случае индивидуальной нанотрубки, которая имеет вид острой неровности над плоской поверхностью подложки. Это интуитивное соображение подтверждается результатами модельных численных расчетов потенциала электрического поля, коэффициента усиления электрического поля и плотности тока электронной эмиссии, представленными на рис. 17 и полученными для различных значений среднего

расстояния между эмиттерами [139]. Расчеты выполнены для трубок высотой 1 мкм и диаметром 2 нм, однородно, но с различной плотностью заполняющих поверхность подложки. Как видно, существует оптимальное среднее расстояние между трубками (около 2 мкм), при котором достигается максимальное значение плотности тока эмиссии. Наличие оптимума связано с тем, что при низкой плотности эмиттеров плотность тока эмиссии растет по мере увеличения поверхностной плотности эмиттеров, в то время как при высокой плотности эмиттеров этот рост сдерживается соответствующим снижением коэффициента полевого усиления индивидуального эмиттера. Более общий вывод состоит в том, что оптимальное относительно плотности тока эмиссии расстояние между эмиттерами примерно вдвое превышает высоту отдельного эмиттера. Это соответствует оптимальному значению плотности эмиттеров $2,5 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$ или 625 эмиттеров на пиксель размером $50 \times 50 \text{ мкм}$. Предельный случай нулевого расстояния отвечает плоской металлической поверхности.

Указанные выводы о зависимости эмиссионных свойств двумерных массивов нанотрубок от их поверх-

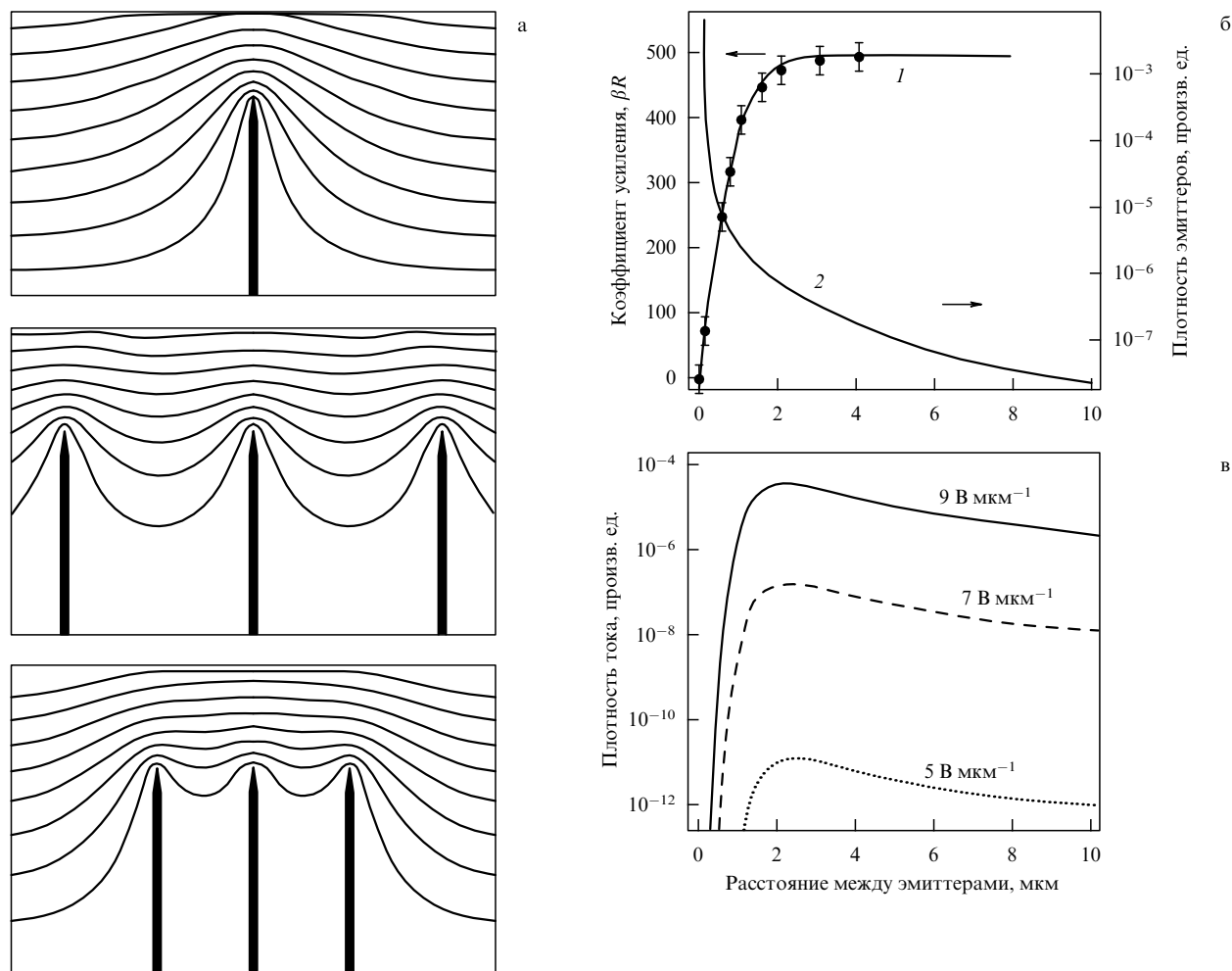


Рис. 17. Результаты расчетов пространственного распределения электрического поля и эмиссионных характеристик однослойных вертикально расположенных нанотрубок длиной 1 мкм и диаметром 1 нм при различных значениях среднего расстояния между ними [139]: (а) эквипотенциалы электрического поля, вычисленные для расстояний между нанотрубками 4 мкм (верхний рисунок), 1 мкм (средний рисунок) и 0,5 мкм (нижний рисунок); (б) зависимость коэффициента усиления электрического поля (1) и плотности эмиттеров (2) от среднего расстояния между эмиттерами; (в) зависимости плотности тока эмиссии от среднего расстояния между эмиттерами, вычисленные для различных значений средней напряженности электрического поля.

ностной плотности экспериментально подтверждены в работе [139], авторы которой применили оригинальный метод нанесения катализатора (железа) на подложку из оксида кремния. С этой целью на подложку методом тиснения наносились каталитические чернила, содержащие раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в этаноле концентрацией 10–60 мМ. Полученные таким образом шаблоны помещались в реактор, где рост нанотрубок осуществлялся в процессе термокаталитического распада ацетилена в присутствии N_2 при 720°C . В результате формировалась матрица из пленок многослойных нанотрубок диаметром около 15 нм и высотой 5 мкм. Ширина каждой линии в матрице составляла 10 мкм, а расстояние между линиями равнялось 50 мкм. С повышением концентрации раствора отмечается рост поверхностной плотности нанотрубок в пленке.

Автоэлектронная эмиссия образцов исследовалась в вакуумной установке (остаточное давление порядка 10^{-7} мбар), оснащенной люминесцентным экраном и устройством развертки изображения. Измерения тока эмиссии проводились при постоянном напряжении между катодом и экраном (3000 В) и варьируемом межэлектродном расстоянии. Поверхностное сканирование осуществлялось на площади 200×200 мкм, разделенной на 100×100 пикселей. В качестве анода использовался платино-иридиевый стержень с головкой радиусом 2–5 мкм, на который подавалось напряжение 100 В. Расстояние между анодом и поверхностью эмиттирующей пленки составляло 3–5 мкм. Ток полевой эмиссии измерялся в зависимости от положения анодного накопника. При этом уровень шумов не превышал 1 нА. Как показали измерения, поведение полного тока полевой эмиссии слабо зависит от поверхностной плотности нанотрубок. Во всех случаях эмиссия начинается при относительно низких полях ($2\text{--}3 \text{ В мкм}^{-1}$) и отличается высокой степенью неоднородности. При этом источниками эмиссии служит относительно небольшое число (< 100) точек, случайным образом разбросанных по всей поверхности катода. Отсюда следует, что эмиттеры с более низким отношением длины к диаметру не вносят вклада в эмиссию, поскольку имеют относительно невысокий коэффициент усиления поля. Тем самым число источников эмиссии должно зависеть от размера исследуемой поверхности. С поверхности площадью порядка 1 см^2 эмиттируют только точки участка с повышенным значением коэффициента усиления поля (~ 1000), в то время как при локальном исследовании эмиссии с участка площадью 100×100 мкм может оказаться, что такие точки на данном участке отсутствуют и источниками эмиссии служат точки с меньшими значениями коэффициента усиления поля ($\sim 100\text{--}200$). Отсюда следует, что эмиссионные вольт-амперные характеристики, полученные с микронным разрешением, должны зависеть от поверхностной плотности нанотрубок. Наличие этой зависимости подтверждается результатами измерений поверхностного распределения плотности тока эмиссии, выполненных при различной плотности нанотрубок. В случаях высокой и низкой плотности наблюдаются немногочисленные источники эмиссии, случайным образом распределенные по поверхности. Наилучший результат достигается при промежуточной плотности нанотрубок, когда легко различима поверхностная структура источника. Плохая эмиссия с поверхности пленок с высокой плотностью нанотрубок

объясняется электростатическим эффектом экранирования соседних эмиттеров, в силу которого напряженность поля вблизи головок близко расположенных нанотрубок ниже, чем около далеко расположенных трубок.

В соответствии с выражением Фаулера–Нордгейма (5) плотность тока автоэлектронной эмиссии должна монотонно возрастать с повышением приложенного напряжения. В действительности указанный рост наблюдается лишь в ограниченной области значений приложенного напряжения. При превышении некоторого значения напряжения плотность тока достигает насыщения и ее рост практически прекращается. Эффект насыщения тока в полевых эмиттерах на основе УНТ является их позитивным качеством, поскольку в обычных эмиттерах для ограничения тока приходится использовать соединенные последовательно дополнительные транзисторы. Предельные значения тока электронной эмиссии УНТ, полученные различными авторами, характеризуются разбросом в пределах нескольких порядков величины. Это указывает на наличие не одного, а нескольких механизмов ограничения тока электронной эмиссии УНТ, которые реализуются в зависимости от условий получения и очистки материала.

Детальное исследование указанных механизмов насыщения тока выполнено в работах [140–142], где объектом исследования служила либо пленка из нескольких однослойных нанотрубок длиной примерно 1,7 мкм, очищенная термическим способом и спрессованная в продолговатую структуру в форме нити, либо индивидуальная нанотрубка. Нанотрубки чистотой 90 % были получены в виде коллоидной суспензии, содержащей трубки в количестве 0,3 мг на миллиметр и 0,5 % (весовых) поверхностно-активного вещества. Для отделения индивидуальных нанотрубок от жгутов материал подвергался фильтрации, после чего вводился в раствор N,N-диметилформамида с концентрацией $0,1 \text{ мг мл}^{-1}$ и выдерживался в сверхзвуковой бане в течение 24 ч. Полученные нанотрубки прикреплялись к петле из вольфрамовой нити, используемой в качестве термоионного источника электронов в сканирующих электронных микроскопах. Автоэлектронная эмиссия изучалась при постоянном напряжении в условиях вакуума 10^{-9} торр. Межэлектродное расстояние составляло 2 см. Вольт-амперная характеристика индивидуальной однослойной нанотрубки (рис. 18а) при малых напряжениях хорошо согласуется с теорией Фаулера–Нордгейма. Однако с ростом напряжения (свыше 1000 В) измеряемый ток достигает насыщения и все больше отличается (в меньшую сторону) от значения, соответствующего теории Фаулера–Нордгейма. При высоких напряжениях (1600–1800 В) отличие составляет 100–10000 раз. Эффект насыщения сопровождается двадцатикратным увеличением частоты флуктуаций тока и заметными изменениями внешнего вида (под микроскопом) источника эмиссии.

Как следует из результатов детальных исследований, выполненных авторами работы [140], основной механизм насыщения тока эмиссии связан с наличием на эмиттирующей поверхности адсорбированных атомов примеси, что вызывает увеличение тока эмиссии примерно на два порядка. Тщательная очистка поверхности УНТ от примесей, осуществляемая путем нагрева образца в вакууме до 900 К, приводит к снижению тока эмиссии на два порядка, подавлению его флуктуаций и

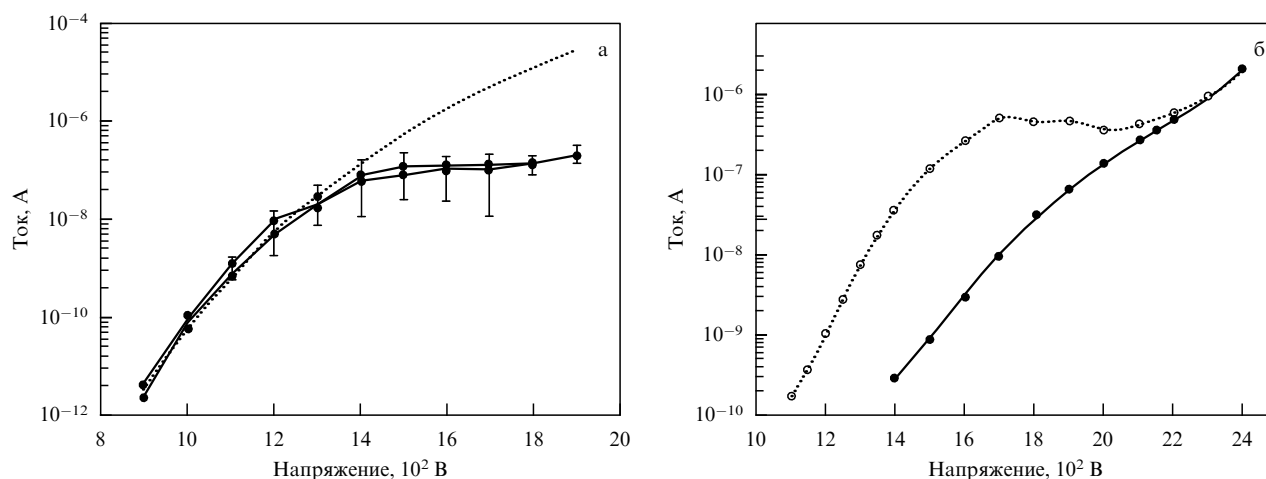


Рис. 18. (а) Вольт-амперные характеристики индивидуальной однослойной нанотрубки. Пунктиром показана расчетная зависимость Фаулера – Нордгейма (5). (б) Вольт-амперные характеристики индивидуальной однослойной нанотрубки при наличии (пунктирная линия) и в отсутствии (сплошная линия) адсорбатов [140].

устранению эффекта насыщения тока, который в этом случае хорошо описывается зависимостью Фаулера – Нордгейма вплоть до значений ~ 2 мкА (рис. 18б). Вывод авторов о важной роли адсорбатов был подтвержден экспериментом, в котором адсорбаты H_2O вводились искусственно, а эмиттер выдерживался в течение 5 мин при парциальном давлении паров воды 10^{-7} торр. Это привело к увеличению тока эмиссии в 200 раз при напряжении 1400 В и к насыщению на уровне 100–300 нА. Таким образом, можно сделать заключение, что эмиссионные характеристики УНТ весьма чувствительны к степени очистки материала, а также к качеству вакуумной системы. Этот вывод снижает оптимизм разработчиков электронных эмиттеров на основе УНТ.

Еще более сложное поведение эмиссионных вольт-амперных характеристик индивидуальных однослойных нанотрубок обнаружено в работе тех же авторов [141], которые проводили измерения при давлении 10^{-9} торр и различных температурах. Сажа, полученная в электродуговом разряде с использованием Fe- и Ni-катализаторов и содержащая около 5% (объемных) изолированных, а также объединенных в жгуты однослойных нанотрубок диаметром 0,7–1,2 нм, прикреплялась к термоионной нити, помещенной на стандартном керамическом основании. Нить служила для нагрева нанотрубок до желаемой температуры. Ток эмиссии измерялся при расстоянии между эмиттером и люминофором 5 см, напряжении на промежутке от 1700 до 2600 В и температурах в интервале 300–1800 К. При низких температурах (ниже 700 К) механизм эмиссии связан с наличием на поверхности нанотрубок адсорбированных частиц. Нагрев выше 900 К приводит к удалению этих частиц с поверхности, что сопровождается снижением тока эмиссии на два порядка (с 2 мкА до 0,02 мкА). В результате охлаждения образца до 300 К ток восстанавливается до прежнего значения в течение нескольких десятков секунд. Это связано с остаточным давлением в вакуумной камере на уровне 10^{-9} – 10^{-10} торр, создаваемым H_2O , CO и CO_2 , основным источником которых служит люминесцентный экран. Если экран подвергнуть термообработке в вакууме при 50–60 °С в течение 2 ч, то для восстановления прежних эмиссионных свойств эмиттера потребуется

уже около 60 мин. Для установления природы адсорбируемых частиц, влияющих на эмиссионные свойства эмиттера, были измерены зависимости тока эмиссии от времени при заполнении вакуумной системы малыми количествами различных газов и паров. Эксперименты показали, что время восстановления тока эмиссии при охлаждении составляет 70 мин при заполнении парами воды при давлении 5×10^{-9} торр, 37 мин — при 5×10^{-8} торр, 16 мин — при 4×10^{-7} торр и 9 мин — для 5×10^{-6} торр. Введение H_2 , CO и CO_2 в таких же количествах не влияет на время восстановления тока эмиссии. Согласно результатам измерений ток эмиссии однослойных нанотрубок с адсорбированными газами характеризуется высоким уровнем низкочастотных шумов (флуктуаций), который экспоненциально растет с увеличением температуры. Так, уровень флуктуаций при 700 К в 20 раз превышает соответствующее значение при комнатной температуре. Однако при температуре свыше 900 К, когда адсорбаты удалены, уровень шумов падает ниже соответствующего значения при 300 К. Таким образом, показано, что именно адсорбаты ответственны за флуктуации тока эмиссии.

Вольт-амперные характеристики чистых однослойных нанотрубок при $T = 1000$ К соответствуют зависимости Фаулера – Нордгейма. Однако температурные зависимости тока эмиссии чистых эмиттеров, измеренные при различных значениях приложенного напряжения, не удается согласовать с формулой Фаулера – Нордгейма. Экспериментальная зависимость имеет линейный характер, в то время как стандартная теория дает квадратичную температурную зависимость. При дальнейшем нагреве образца свыше температуры 800–1800 К, точное значение которой линейно зависит от величины приложенного напряжения (коэффициент пропорциональности этой зависимости $1,2 \text{ K V}^{-1}$), эмиттер переходит в новое состояние, которое отличается еще меньшим значением тока эмиссии. Однако и в этом случае вольт-амперная характеристика хорошо описывается формулой Фаулера – Нордгейма, только величина работы выхода электрона, которая согласуется с этой зависимостью, примерно вдвое выше, чем при низких температурах.

Существование двух эмиссионных состояний однослойных нанотрубок, отличающихся наличием либо отсутствием поверхностных адсорбатов, подтверждено результатами эксперимента [143], в котором использовались полученные методом лазерного распыления графита образцы объединенных в жгуты однослойных нанотрубок диаметром 1,2 нм и длиной 0,2–2 мкм с чистотой 90%. Основную примесь составляли частицы катализатора Ni/Co. Материал диспергировался в толуоле с концентрацией 1,4 мг мл⁻¹, после чего полученная суспензия наносилась тонким слоем на плоскую кобальтовую подложку площадью 1 см². Плоский металлический катод имел небольшое отверстие диаметром 500 мкм для прохождения эмиттируемых электронов, что позволяло измерять функцию распределения этих электронов по энергиям с помощью электронного спектрометра. Расстояние между анодом и катодом составляло 0,61 мм. Прежде чем поместить образец в вакуумную камеру для измерения тока эмиссии, его выдерживали в течение 7 ч в условиях высокого вакуума при 400 °С. Измерения тока эмиссии производились в условиях вакуума 10⁻¹⁰ торр. В отличие от работы [141], в которой для удаления адсорбатов с поверхности трубок образец нагревался до 900 К, в данной работе адсорбаты удалялись под действием высокого приложенного напряжения (~1000 В). Ход вольт-амперной характеристики тока эмиссии в существенной степени зависел от условий откачки, что является косвенным указанием на роль адсорбатов. Так, в условиях плохого вакуума вольт-амперные характеристики имели обратимый характер, т.е. не зависели от направления изменения напряжения. На измеренных энергетических спектрах эмиттируемых электронов, полученных при разных значениях приложенного напряжения, прослеживается линейная зависимость положения максимума в спектре от напряжения. Эта зависимость имеет более высокий наклон в случае чистых трубок, однако при напряжении 1000 В две прямые пересекаются. В этой точке происходит полное удаление адсорбатов. Характер измеренных электронных спектров указывает на возможное положение резонансного уровня, обусловленного адсорбатами, на 0,9 эВ ниже уровня Ферми. Наличие этого состояния увеличивает вероятность туннелирования электронов и объясняет повышенное значение плотности тока эмиссии.

Работа выхода электрона УНТ. Эмиссионные свойства нанотрубки в значительной степени определяются ее работой выхода. Экспериментальные значения этого важного параметра, определенные разными авторами, сильно различаются между собой. Это связано с различиями в электронной структуре нанотрубок, полученных в неидентичных условиях, что отражается на работе выхода электрона. Часть трубок имеет незамкнутую головку, что также, несомненно, изменяет значение этого параметра. Кроме того, на поверхности нанотрубки могут присутствовать либо в виде сорбентов, либо в виде присоединенных аддуктов такие радикалы, как СО, ОН, NO и т.п., которые привносят дополнительные состояния в электронный спектр нанотрубок и могут влиять на работу выхода электрона. В связи с этими обстоятельствами использование при описании материала, содержащего нанотрубки, единого значения работы выхода электрона весьма условно и может рассматриваться как результат усреднения по некоторому, достаточно широкому распределению значений.

Для определения работы выхода электрона УНТ применяются два подхода, зачастую приводящие к различным результатам. Первый из этих подходов (I), частично описанный выше, основан на обработке результатов измерения эмиссионных вольт-амперных характеристик нанотрубок на основании выражения Фаулера–Нордгейма (5). Для использования этого подхода необходимо иметь либо детальную информацию о структуре нанотрубки, либо располагать дополнительными данными о распределении эмиттируемых электронов по энергиям. Второй подход к определению значения работы выхода УНТ (II) основан на определении спектра фотоэлектронов, эмиттируемых поверхностью материала при оптическом облучении. Нижняя граница спектра соответствует значению работы выхода электрона.

Значения работы выхода электрона УНТ, измеренные и оцененные разными авторами (табл. 3), не сильно отличаются от соответствующего значения для графита, которое согласно результатам различных измерений находится в диапазоне 4,4–5 эВ. При этом не наблюдается систематического различия между значениями работы выхода однослойных и многослойных нанотрубок. Заметно выпадает из общего массива данных результат оценки работы выхода электрона, полученный А.Н. Образцовым с сотрудниками (0,2–2 эВ) [149–154]. Однако указанная оценка имеет косвенный характер, и ее результат сильно зависит от используемого в расчете радиуса кривизны эмиттера, который в данном случае определяется на основании визуального анализа микрофотографий. Можно предположить, что в данном случае источником электронной эмиссии является открытый конец нанотрубки, поэтому характерный размер эмиттирующей поверхности в несколько раз меньше диаметра нанотрубки, используемого при оценке работы выхода электрона. Статистическая обработка приведенных в табл. 3 значений работы выхода электрона без учета данных последней строки дает среднее значение $\varphi = 5,26 \pm 0,85$ эВ.

Таблица 3. Значения работы выхода электрона УНТ, измеренные и оцененные разными авторами

Тип нанотрубок	Диаметр, нм	Метод измерения	Работа выхода, эВ	Литература
Многослойные	44	I	7,3 ± 0,7	[128]
Однослойные	1,0–1,4	II	4,65 ± 0,1	[144]
Однослойные	1,4	II	4,8	[145]
Многослойные		II	5,7	[146]
Многослойные		II	4,3	[147]
Многослойные	10	II	4,95	[148]
Однослойные	1,4	I	5,1	[138]
Многослойные	10–50	I	0,2–2	[149–154]

Как показывает анализ результатов определения значения работы выхода электрона для УНТ, в настоящее время многие вопросы, относящиеся к этой проблеме, остаются без ответа. Неясно, как зависит значение этого параметра от диаметра и хиральности однослойной нанотрубки. Не установлено, чем определяется значение работы выхода электрона для многослойной нанотрубки, составленной из однослойных нанотрубок с заданным значением работы выхода. Отсутствуют данные о зависимости работы выхода от положения эмитти-

рующей области на поверхности нанотрубки, а также от структурных дефектов и изгибов поверхности однослойных и многослойных нанотрубок. Можно надеяться, что дальнейшие исследования, направленные на выяснение этих и других подобных вопросов, в сочетании с развитием методов синтеза нанотрубок с заранее установленными структурными параметрами создадут предпосылки для получения электронных эмиттеров на основе УНТ с хорошо определенными эмиссионными характеристиками.

6. Холодные катоды на основе УНТ

Плоские экраны. Описанные выше результаты исследования эмиссионных характеристик УНТ составляют основу разработок, направленных на создание электронных приборов с холодными катодами с использованием УНТ. Этот класс приборов включает в себя электронные дисплеи, источники рентгеновского излучения, люминесцентные источники света и т.п., которые отличаются от традиционных аналогов пониженными напряжениями питания и потреблением мощности, малыми массой и поперечными размерами. Ниже представлен краткий обзор работ, посвященных разработке и оптимизации электронных приборов с холодными катодами на основе УНТ.

Холодный катод, используемый в качестве источника электронной эмиссии в электронном приборе, должен удовлетворять таким основным требованиям, как

- 1) высокая стабильность тока,
- 2) высокая яркость источника,
- 3) малый разброс энергии эмиттируемых электронов,
- 4) высокая поверхностная однородность эмиссионных характеристик эмиттера.

Из результатов описанных выше исследований эмиссионных характеристик УНТ следует, что катоды на их основе хорошо удовлетворяют сформулированным требованиям и в отношении указанных параметров не уступают наиболее распространенным коммерческим источникам холодной эмиссии. Так, в работе [128] представлены результаты исследования стабильности тока эмиссии многослойных нанотрубок в течение 54 дней. Измерения проводились в вакууме ниже 2×10^{-12} торр. Показания тока записывались каждые 10 с. За период измерений величина тока плавно изменялась в интервале 400–435 нА с кратковременной стабильностью на уровне 1,2%. Долговременные вариации тока эмиссии авторы приписывают колебаниям напряжения внешней цепи. Яркость эмиттера на основе УНТ легко достигает уровня, присущего яркости обычных эмиттеров. Что же касается разброса энергии эмиттируемых электронов, то он зависит от электронных свойств эмиттера. В случае полупроводникового эмиттера разброс уже, чем в случае металлического, и определяется шириной максимума в спектре локальной плотности состояний вблизи вершины нанотрубки.

Высокая поверхностная однородность эмиссионных характеристик эмиттера достигается в результате использования специальной технологии выращивания нанотрубок. При этом результат усилий в существенной степени определяется свойствами поверхности подложки. Так, в недавно опубликованной работе [155] сообщается о создании полевого эмиттера с подложкой в виде тонкой пленки анодизированного оксида алюми-

ния (АОА), напыленной на кремниевую пластину. В качестве исходного материала использовались образцы двух типов. В одном случае (AL) пленка Al толщиной 12 мкм напылялась непосредственно на кремниевую пластину, а в другом случае (ALNB) пленка Al толщиной 400 нм напылялась на кремниевую пластину, покрытую слоем Nb. Поверхность образца AL подвергалась электрополировке в смеси соляной кислоты с раствором этанола до состояния зеркального блеска. Образец ALNB содержал 2 ат. % Nb, что обеспечивало гладкое состояние его поверхности. Это позволяло проводить электрохимическую анодизацию поверхности, не прибегая к электрополировке. В обоих случаях для анодизации использовался 0,3 М раствор оксалиновой кислоты при 15 °С. Анодизирующее напряжение составляло 40 В. Анодизация образца ALNB производилась при плотности тока около 7 mA cm^{-2} , которая затем резко снижалась до $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$. Это сопровождалось изменением цвета поверхности, что служило указанием на завершение процесса анодизации. На полную анодизацию слоя Al требовалось 2–3 мин. Анодизация образца ALNB занимала 10 мин. Образующиеся в результате анодизации поры имели диаметр 12–13 нм. Длина пор составляла 0,5 и 1 мкм в случае образцов ALNB и AL соответственно. Для уменьшения толщины барьерного слоя АОА шаблон в течение 30 мин выдерживался в фосфорной кислоте концентрацией 0,1 М при 30 °С. В результате диаметр пор увеличивался до 70–80 нм. Кобальтовый катализатор помещался на дно пор методом электрохимического осаждения. Осаждение производилось при постоянном напряжении из 5 %-ного раствора $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, стабилизированного 2 %-ным раствором H_3BO_3 . В случае образца AL напряжение было равно 15 В. При этом по прошествии 1 мин аспектное отношение частиц Co, заполняющих поры, составило 1. В случае образца ALNB осаждение Co производилось при напряжении 3 В, причем для получения аспектного отношения, равного 1, потребовалось не более 10 с. Восстановление частиц Co осуществлялось в течение часа в потоке H_2 (2 %) и Ag (98 %) при 600 °С.

Нанотрубки выращивались в течение 15 мин в результате каталитического пиролиза C_2H_2 (10 %), входящего в состав смеси H_2 (20 %) и Ag, прокачиваемой при 650 °С со скоростью $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Как следует из наблюдений, выполненных с помощью полевого эмиссионного и сканирующего электронного микроскопов, многослойные нанотрубки, выращенные на подложке ALNB, имели диаметр 70–80 нм и длину от 500 нм до нескольких микрометров. Как видно, диаметр нанотрубок соответствует характерному размеру пор. Нанотрубки проявляют тенденцию к ориентации перпендикулярно поверхности подложки. Трубки сильно отличаются по длине, причем наиболее длинные из них искривлены. Отмечается, что нанотрубки отрастают не из каждой поры, заполненной частицами катализатора. Никаких различий в морфологии трубок, выращенных на подложках AL и ALNB, не наблюдалось, за исключением некоторого количества сломанных трубок на подложке AL.

При исследовании автоэлектронной эмиссии с поверхности изготовленных эмиттеров в качестве анода использовалась стеклянная пластинка, покрытая люминофором P22 и слоем индий–свинец–оксид. Расстояние между эмиттером и катодом равнялось 260 мкм. Ток

эмиссии измерялся в вакууме 2×10^{-7} торр. Пороговое значение напряженности электрического поля, обеспечивающее плотность тока эмиссии 10 мкА см^{-2} , составило $1,9\text{--}2,1 \text{ В мкм}^{-1}$. Наблюдаемые эмиссионные вольт-амперные характеристики хорошо согласуются с выражением Фаулера – Нордгейма. При этом значения коэффициента полевого усиления, определенные на основании этих характеристик в предположении, что работа выхода электрона составляет 5 эВ , оказались равными 520 и 3360 для образцов AL и ALNB соответственно. Основное различие указанных образцов связано с поверхностной плотностью многослойных УНТ, которая для образца ALNB выше, чем для AL. Это объясняет более низкое значение коэффициента полевого усиления в первом случае. Аномально высокое значение коэффициента полевого усиления по сравнению с используемой обычно оценкой $\beta \sim 1000$ обусловлено более низкой поверхностной плотностью нанотрубок ($10^7\text{--}10^8 \text{ см}^{-2}$) по сравнению с более типичными значениями $10^9\text{--}10^{12} \text{ см}^{-2}$.

Важным шагом на пути создания электронных приборов с катодом на основе УНТ можно считать работу [156], где впервые методом электрофореза была изготовлена диодная структура, содержащая ориентированные нанотрубки. Дальнейшие исследования в этом направлении привели к созданию первых полностью отпаянных дисплеев с катодом, содержащим эмиттер на основе УНТ. Одной из первых публикаций на эту тему является работа [157], в которой описан прототип плоского диодного дисплея с поперечным размером 1 см . Объединенные в жгуты многослойные нанотрубки были получены стандартным электродуговым методом, диспергированы в этаноле и для отделения примесей в течение часа подвергались термообработке в воздухе при 700°C . Наблюдения, выполненные с помощью сканирующего электронного микроскопа, показали, что в результате термообработки содержание УНТ в образцах превысило 80% . Часть нанотрубок имели открытые головки, а некоторые заканчивались конической головкой с радиусом кривизны 2 нм . Схема панели представлена на рис. 19а. Катодная пластина представляла собой стеклянную подложку с нанесенными на нее параллельными полосками эпоксидной смолы, содержащей

(объемных) УНТ. Для нанесения полосок в подложке методом кислотного (HF) травления были сделаны канавки шириной 200 мкм , глубиной 100 мкм и с шагом 300 мкм . Поверхностная плотность нанотрубок на катоде составляет около 2 мкм^{-2} . В качестве анода использовалась такая же стеклянная пластина, покрытая полосками люминофора шириной 200 мкм и с шагом 300 мкм . Расстояние между катодом и анодом составляло 30 мкм . Полоски УНТ ориентировались перпендикулярно полоскам люминофора, так что единичные пиксели образовывались в результате пересечения соответствующих полосок.

Измерения тока эмиссии производились при давлении 10^{-6} торр. Вольт-амперные характеристики, полученные для 16 различных пикселей, которые были рассредоточены по площади эмиттера $1 \times 1 \text{ см}$, с высокой точностью наложившись друг на друга. Это свидетельствует о высокой степени поверхностной однородности эмиттера. Номинальное значение плотности тока эмиссии, обеспечивающее нормальную работу единичного пикселя (76 мкА мм^{-2}), достигалось при напряжении 230 В . Измеренный уровень флуктуаций тока эмиссии при напряжении 300 В в течение 12 ч не превысил 8% . В результате комбинации изображений 12 пикселей получено четкое изображение отдельной буквы.

Следующим шагом на пути разработки плоских экранов с катодами на основе УНТ стало создание и испытание на практике цветного дисплея с размером $11,3 \text{ см}$ по диагонали [158]. На рисунке 19б показана структура экрана, включающая в себя стеклянные подложки толщиной $1,1 \text{ мм}$, на одной из которых определенным образом (в соответствии с шаблоном) расположены слои однослойных нанотрубок, а на другой — люминофор на основе In/Pb/O_2 . Между пластинами выдерживалось расстояние 200 мкм .

Однослойные УНТ диаметром около $1,4 \text{ нм}$ и длиной от $0,5$ до 2 мкм синтезировались по стандартной методике в дуговом разряде с графитовыми электродами, после чего подвергались очистке в смеси азотной и серной кислот в отношении $1:1$ при $t = 1000^\circ\text{C}$. Очищенные образцы, содержащие УНТ, разрезались на мелкие кусочки, которые промывались дистиллированной водой, просушивались и затем подвергались ультразву-

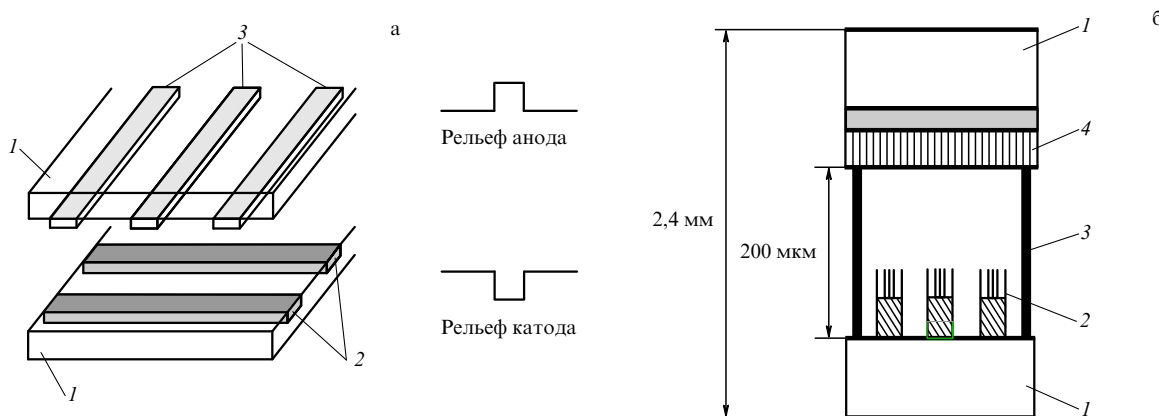


Рис. 19. Конструктивные схемы полностью отпаянных дисплеев с холодным катодом на основе однослойных нанотрубок: (а) прототипный макет [157]: 1 — стеклянные подложки, 2 — полоски эпоксидной смолы, содержащей нанотрубки, 3 — полоски люминофора; (б) цветной дисплей с размерами $132 \times 113 \times 2,4 \text{ мм}$ [158]: 1 — стеклянные пластины толщиной $1,1 \text{ мм}$, 2 — матрица нанотрубок с металлической подложкой, 3 — разделяющие пластины, 4 — матрица люминофора.

ковой обработке в изопропиловом спирте, что привело к их диспергированию. После этого хорошо диспергированные УНТ смешивались с ультрадисперсным металлическим порошком и органическим связующим материалом. Полученная смесь наносилась на подложку, после чего связующий материал удалялся в результате термообработки смеси в течение 20 мин при $t = 300^\circ\text{C}$. Поверхность катода обрабатывалась абразивным материалом для удаления металлических частиц, так что вершины УНТ возвышались над поверхностью катода. Поверхность анода состояла из частиц люминофора $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$, $\text{ZnS}:\text{Cu}$, Al и $\text{ZnS}:\text{Ag}$, Cl толщиной 6–10 мкм для воспроизведения красного, зеленого и голубого цветов соответственно. После тщательной установки расстояния между пластинами панель монитора откачивалась до давления 10^{-7} торр и запаивалась при $t = 415^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона повышенной чистоты. Процедура изготовления монитора легко воспроизводится и масштабируется.

Полученный таким образом монитор с размером по диагонали более 10 см используется для воспроизведения цветного изображения с высокой степенью пространственной однородности и временной стабильности. Испытания проводились при напряжении на аноде 800 В, что соответствует напряженности электрического поля 4 В мкм^{-1} , скважности 1/4, частоте 15,7 кГц, и при использовании зеленого люминофора. При этом яркость изображения достигала 1800 кд м^{-2} . Столь высокие показатели работы монитора обусловлены высокой степенью ориентации УНТ на поверхности катода, их значительной поверхностной плотностью и хорошей пространственной однородностью материала катода.

Одно из наиболее привлекательных качеств плоских дисплеев с катодами на основе УНТ — аномально низкий уровень потребляемой мощности, что связано с низким значением приложенного напряжения. С этой точки зрения более перспективной представляется не описанная выше диодная схема, а триодная, в которой управление током электронной эмиссии осуществляется с помощью дополнительного электрода. Такая схема, обеспечивающая пониженное потребление мощности, реализована в недавней работе [159], в которой однослойные нанотрубки были получены стандартным электродуговым методом в атмосфере гелия. 1 г исходной сажи, содержащей 60 % (весовых) однослойных УНТ, в течение нескольких минут размешивался в 200 мл концентрированного раствора смеси серной и азотной кислот различного состава. Затем полученная суспензия в течение нескольких часов подвергалась перемешиванию при $100\text{--}120^\circ\text{C}$ и отфильтровывалась с помощью фильтровальной бумаги на основе политетрафторэтилена. Осевший на фильтре порошок несколько раз промывался дистиллированной водой и высушивался при комнатной температуре, после чего он вновь заливался дистиллированной водой и подвергался ультразвуковому воздействию. С целью получения поверхностного заряда на нанотрубках к однородной суспензии добавлялось от 10^{-6} до 10^{-2} молей $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. На предварительно обработанную поверхность металлического катода нанотрубки наносились методом электрофорезного покрытия. Согласно этому методу на катод подается отрицательное напряжение смещения 10–50 В, что приводит к селективному осаждению нанотрубок на поверхности электрода. Исследования, выполненные с

помощью сканирующего и просвечивающего электронных микроскопов, спектроскопии КР и термогравиметрического анализа, показали, что нанотрубки свободны от металлических примесей и объединены в жгуты диаметром 10–30 нм.

Как установлено в результате численных расчетов, эффект усиления поля сопровождается сильным нарушением однородности тока электронной эмиссии по торцевой поверхности жгута, так что плотность тока, испускаемого периферийными участками жгута, значительно превышает соответствующее значение для центральной области. Чтобы преодолеть это явление, между анодом и катодом вводится затворный электрод, что приводит к триодной структуре элемента панели. Затворный электрод, имеющий систему отверстий диаметром 300 мкм для прохождения эмиттируемых электронов, устанавливается на расстоянии от анода 1100 мкм. Люминофором служил материал $\text{ZnS}:\text{Cu}$, Al , имеющий полосу люминесценции в зеленой области спектра. Напряжение на затворе изменялось по синусоидальному закону с частотой 25 кГц и амплитудой 100–300 В. Яркость свечения панели определялась напряжением на аноде. Так, при потенциале затвора 220 В и потенциале анода 900 В значение яркости достигало 1000 кд м^{-2} . Изображение на панели отличается высокой пространственной однородностью и временной стабильностью. При давлении в камере 5×10^{-6} торр флуктуации яркости свечения в течение 12 ч не превышали 5 %.

Катодолюминесцентные осветительные лампы и экраны. Высокие эмиссионные характеристики катодов на основе УНТ открывают возможности для их применения не только в плоских экранах, но и в других устройствах с использованием электронных пучков. Одно из таких устройств — катодолюминесцентная лампа, в которой источником излучения служит слой люминофора, облучаемый пучком быстрых электронов. Традиционно источником такого пучка является горячий катод, обладающий достаточно высокими эмиссионными характеристиками. Однако необходимость нагрева электронного источника до температур в несколько сот градусов усложняет конструкцию лампы и повышает энергопотребление. Этих недостатков в значительной степени лишена конструкция, содержащая холодный электронный эмиттер с катодом на основе УНТ. Такая конструкция описана, в частности, в работе [160], где продемонстрирована возможность эффективного использования катода на основе многослойных нанотрубок в источниках света и реализована работа электронного эмиттера на основе нанотрубок в течение 10000 ч.

Многослойные нанотрубки были получены стандартным электродуговым методом при давлении гелия 200–500 торр, разрядном токе 50–70 А и напряжении около 25 В. Диаметр анода составлял 6 мм, катода — 13 мм. Содержащий нанотрубки материал в виде диска толщиной 0,5–1 мм и диаметром 6 мм извлекался из внутренней части катодного осадка и с помощью серебряной пасты приклеивался к пластине из нержавеющей стали размерами $5 \times 5 \times 0,15$ мм. После отжига на воздухе при $450\text{--}500^\circ\text{C}$ внешние, наиболее твердые слои осадка удалялись, так что на поверхности диска оставалось только гибкое ядро диаметром 2–3 мм, содержащее нанотрубки. Полученный диск вводился в катодно-лучевую трубку вместо обычного горячего катода.

Эмиссия электронов из катода управлялась с помощью сетки, находившейся от него на расстоянии 0,5–1 мм. Анод представлял собой алюминиевую пленку толщиной 100–150 нм, напыленную на стеклянную подложку и покрытую люминофором. Прибор откачивался до давления 10^{-8} торр. Экран работал при заземленном катоде и напряжении на сетке 0,6–1,2 кВ. Характерное значение анодного напряжения составляло 10 кВ. Согласно результатам измерений приблизительно 60 % тока эмиссии проходило через сетку и достигало анода. Флуктуации тока эмиссии в течение 10 мин не превышали 4%. Исследования, выполненные с эмиттерами на основе индивидуальных УНТ и цветными люминофорами (зеленый ZnS:Cu, Al, красный $Y_2O_3:Eu$ и синий ZnS:Ag), показали, что при величине анодного тока 200 мкА достигается яркость свечения люминофора $6,3 \times 10^4$, $2,3 \times 10^4$ и $1,5 \times 10^4$ кд m^{-2} соответственно. Это примерно вдвое превосходит соответствующее значение, характерное для коммерческих термоэмиссионных источников, работающих при токе 100 мкА. Параметры описанного устройства достаточно высоки для использования в качестве уличных экранов.

Интересная модификация вакуумного катодолумinesцентного источника света с катодом на основе УНТ описана в работе [161], в которой катод в отличие от традиционно развиваемых на основе УНТ плоских источников имеет цилиндрическую структуру. Схема этого устройства показана на рис. 20. Подложкой для нанесения слоя УНТ служила проволока диаметром 1 мм и длиной 7 см, изготовленная из сплава Fe–Al–Cr, на которую наносился раствор $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, содержащий железо, играющее роль катализатора. Нанотрубки выращивались на поверхности подложки, помещенной в цилиндрический кварцевый реактор диаметром 12 мм, в потоке ацетилена (20 мл $мин^{-1}$) и азота (80 мл $мин^{-1}$) при температуре $720^\circ C$ и атмосферном давлении. В результате синтеза на поверхности цилиндрической подложки отрастали многослойные УНТ изогнутой формы диаметром около 20 нм. При исследовании эмиссионных свойств полученного таким образом эмиттера использовался цилиндрический алюминиевый анод радиусом 21 мм и длиной 5 см, помещенный в вакуумную камеру при давлении $\sim 10^{-10}$ бар. Измеренная вольт-амперная характеристика эмиттера в области напряжений ниже 500 В хорошо соответствует классической зависимости Фаулера–Нордгейма. При этом, как показывают измерения, плотность тока эмиссии 1 mA cm^{-2} достигается при напряжении 1,1 кВ и является рекордной для межэлектродного расстояния около 2 см. Такой резуль-

тат объясняется, в частности, цилиндрической геометрией электродов, благодаря которой напряженность электрического поля вблизи катода возрастает в $\ln(r_2/r_1)$ раз по сравнению со случаем плоской геометрии (r_1 — радиус катода, r_2 — радиус анода). Обработка вольт-амперных характеристик эмиттера на основании выражения Фаулера–Нордгейма (5) в предположении, что работа выхода электрона для нанотрубки близка к 5 эВ, позволяет оценить фактор полевого усиления УНТ, значение которого оказывается равным 23000.

Полученный эмиттер использовался в качестве катода для люминесцентной осветительной лампы. Анодом служила цилиндрическая стеклянная трубка, внутренняя поверхность которой была покрыта люминофором. При напряжении на лампе 5,4 кВ плотность тока эмиссии на катоде составила $0,5$ mA cm^{-2} , что соответствует анодной плотности тока $0,06$ mA cm^{-2} . При этом яркость свечения люминофора достигала значения 10000 кд m^{-2} , что сопоставимо с параметрами коммерческих люминесцентных ламп. Однако в отличие от традиционно используемых люминесцентных источников света описанный здесь источник не содержит экологически вредной ртути, быстро разгорается и легко гасится.

Источники рентгеновского излучения. Катоды на основе УНТ нашли успешное применение в качестве эмиттера электронов в источнике рентгеновского излучения [162]. В отличие от традиционно используемых термоэмиссионных катодов такие устройства не потребляют энергии на подогрев катода, что облегчает создание компактных переносных устройств, и не подвержены разрушениям, обусловленным химическим взаимодействием остаточных молекул H_2O и O_2 с горячей поверхностью металлического катода. Эксперименты проводились в вакуумной камере, оснащенной бериллиевым окном для прохождения рентгеновского излучения, при токе пучка $1,5$ мкА и давлении 2×10^{-7} торр. В качестве электронного эмиттера использовалась вольфрамовая проволока с кобальтовым покрытием, на поверхности которой выращивались многослойные нанотрубки, ориентированные перпендикулярно поверхности. Трубки, на вершинах которых располагались металлические наночастицы (Co), покрывали поверхность проволоки с плотностью 6×10^7 mm^{-2} . Ток пучка электронов регулировался изменением напряжения, подаваемого на контр-электрод. Конструкция камеры предусматривала возможность замены катода на основе УНТ на стандартный термоэмиссионный катод.

Первым объектом исследования была большая интегральная схема. В этом случае типичное значение энергии пучка составляло 60 кВ. На рентгеновском снимке ясно различимы золотые провода диаметром 30 мкм. Сравнение изображений интегральной схемы, полученных с помощью термоэмиссионного и УНТ-катодов, указывает на существенно более высокое качество изображения в случае катода на основе УНТ, а именно, некоторые детали схемы, видимые с помощью трубки с УНТ-катодом, неразличимы при использовании термоэмиссионного катода. Вторым объектом исследования был выбран лист живого дерева, изображение которого позволяло сделать вывод о механизме транспортировки питания через прожилки. Измерения проводились при энергии пучка 10 кэВ и времени экспозиции 1 ч. Качество полученного рентгеновского изображения листа недо-

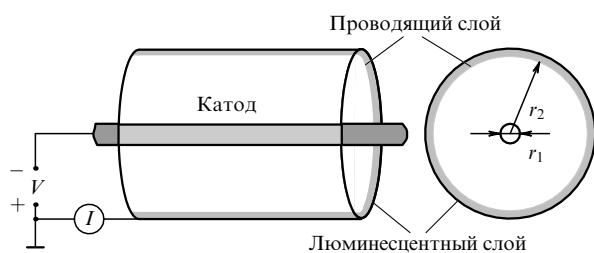


Рис. 20. Схема цилиндрической катодолумinesцентной лампы с катодом на основе УНТ [161]. Длина цилиндра 5 см, радиус $r_2 = 2,1$ см.

стижимо при использовании традиционных устройств с термоэмиссионным катодом. Таким образом, рентгеновские лучевые трубки, оснащенные УНТ-катадами, лишены недостатков, свойственных трубкам с термоэмиссионным катодом, и обеспечивают более качественное изображение объекта.

Катоды газоразрядных устройств. Высокие эмиссионные свойства УНТ привлекательны не только для создания катодов, работающих в условиях высокого вакуума, но и для катодов, входящих в конструкцию газоразрядных устройств. Отличительной особенностью таких катодов является относительно невысокое напряжение пробоя, что связано с низким порогом автоэлектронной эмиссии нанотрубок. Однако в условиях работы газоразрядного устройства поверхность катода подвергается непрерывной ионной бомбардировке, что приводит к быстрому разрушению нанотрубок и снижению эмиссионных характеристик катода. По этой причине катоды на основе УНТ могут использоваться в газоразрядных устройствах лишь в условиях кратковременной работы. Такие условия реализуются, в частности, в газоразрядных устройствах, используемых для защиты электрических цепей от перенапряжения. Устройство подобного рода сконструировано и испытано авторами работы [163]. При нормальных условиях разрядный ток через такое устройство, заполненное инертным газом, не протекает. При больших перенапряжениях, обусловленных, например, ударом молнии, происходит пробой данного устройства, ток которого защищает цепь, оказавшуюся под высоким напряжением. Основные недостатки традиционных газоразрядных протекторов связаны с относительно невысокой воспроизводимостью напряжения пробоя, а также с трудностью осуществления защиты при внезапном изменении знака перенапряжения. Кроме того, в силу достаточно высокого напряжения пробоя таких устройств они должны работать при малых межэлектродных расстояниях, причем напряжение пробоя оказывается весьма чувствительным к величине межэлектродного расстояния.

Указанные проблемы удается преодолеть благодаря использованию катода на основе однослойных нанотрубок. Нанотрубки со средним диаметром 1,4 нм, объединенные в жгуты диаметром 15–30 нм, были получены методом лазерной абляции. Вначале сажа подвергалась очистке в потоке 20 %-ной H_2O_2 при 100 °С, после чего производилась фильтрация в метаноле, которая сопровождалась сверхзвуковой обработкой. После просушивания в вакууме материал исследовался с помощью просвечивающего электронного микроскопа и рентгеновского дифрактометра. Как показали эти исследования, материал на 80–90 % состоит из однослойных нанотрубок и содержит небольшое количество примесей частиц никеля и кобальта, а также графитовых наночастиц. Катодами газоразрядного устройства служили молибденовые диски диаметром 18 мм, покрытые либо тонким (50 мкм) слоем платины, нанесенной методом ионного распыления, либо слоем Al, Fe, наносимых методом термического испарения. На приготовленную таким образом подложку напылялся слой очищенных нанотрубок. Некоторые из образцов электродов подвергались отжигу в течение 0,5 ч при давлении 5×10^{-6} торр и температуре 650 °С (Al), 850 °С (Fe) и 1150 °С (Pt).

Эмиссионные свойства катода исследовались в плоскопараллельной геометрии при межэлектродном рас-

стоянии 500 мкм в условиях вакуума 10^{-6} торр, а также при заполнении промежутка различными инертными газами. В качестве анода использовалась чистая молибденовая пластина. При изготовлении биполярных газоразрядных устройств катод и анод были одинаковыми, причем межэлектродное расстояние фиксировалось на уровне 1 мм с помощью специальных фиксаторов. Напряжение пробоя определялось по результатам 1000 опытов. Эмиссионные вольт-амперные характеристики, измеренные для катодов с различной подложкой, согласуются с зависимостью Фаулера–Нордгейма, что указывает на автоэмиссионную природу тока. Пороговое напряжение, соответствующее значению тока эмиссии 1 мкА, было равно 600 В (поле 1,2 В мкм⁻¹) для отожженных катодов УНТ/Fe/Мо и УНТ/Al/Мо, 660 В (поле 1,3 В мкм⁻¹) для неотожженного катода УНТ/Fe/Мо и 1260 В (поле 2,5 В мкм⁻¹) для отожженного катода УНТ/Pt/Мо. Для указанной последовательности катодов величина напряженности поля, обеспечивающая плотность тока 1 мА см⁻², составляла 1,7, 2,3, 2 и 3 В мкм⁻¹ соответственно. Наблюдаемое различие эмиссионных характеристик катодов, отличающихся материалом подложки, может быть обусловлено разным качеством контакта металла и УНТ. Обнаружена сильная зависимость напряжения пробоя газоразрядных трубок от давления и сорта буферного газа. При использовании отожженного катода УНТ/Fe/Мо и аргона в качестве буферного газа наиболее надежный пробой наблюдается при давлении аргона 0,5 торр. Дальнейшее увеличение давления аргона сопровождается снижением напряжения пробоя, а также степени воспроизводимости данных. Как показывает сравнение пробойных характеристик описанного здесь газоразрядного устройства с соответствующими коммерческими аналогами, работающими при том же межэлектродном расстоянии (1 мм), использование УНТ в качестве эмиттера снижает напряжение пробоя на ~ 25 % (до 450 В), а среднеквадратичное отклонение этого параметра — в 4–20 раз. С ростом числа пробоев напряжение пробоя слабо уменьшается, достигая после 1000 пробоев значения 400 В.

7. Заключение

Открытие углеродных нанотрубок относится к наиболее значительным достижениям современной науки. Эта форма углерода по структуре занимает промежуточное положение между графитом и фуллеренами. Однако 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.

Углеродные нанотрубки, как и фуллерены, были открыты в процессе чисто фундаментальных исследований, направленных на установление природы и структурных характеристик кластеров углерода, образующихся в результате термического разложения графита. Однако вскоре после открытия нанотрубок было обнаружено, что уникальные физико-химические свойства этих объектов открывают возможности для их широкого и многообразного применения. В частности, хорошая проводимость в сочетании с миниатюрными размерами делает нанотрубки уникальным источником автоэлектронной эмиссии. Использование нанотрубок в качестве авто-

электронных эмиттеров в холодных катодах позволяет существенно улучшить рабочие характеристики таких приборов, как плоские мониторы, катодоллюминесцентные источники света, рентгеновские трубки и т.п. Электронные приборы с катодами на основе УНТ отличаются высокой степенью временной стабильности, меньшими габаритами и массой, а также пониженным уровнем потребления энергии. Тем самым можно рассчитывать, что подобные приборы, первые прототипы которых созданы и испытаны в последние 2–3 года, в ближайшем будущем получат широкое распространение.

За 10 лет, прошедшие с момента открытия углеродных нанотрубок, исследователями, работающими в данном направлении, был пройден значительный путь. В качестве важных этапов, характеризующих этот путь, можно отметить следующие события: открытие многослойных [7] и впоследствии однослойных [36] нанотрубок; открытие явления капиллярности и возможности заполнения нанотрубок жидкими веществами [27]; установление связи между структурными и электронными характеристиками однослойной нанотрубки [105], разработка метода получения УНТ, основанного на термокаталитическом разложении углеводородов [164]; открытие автоэлектронной эмиссии нанотрубок [24, 25]; разработка метода получения макроскопических образцов однослойных нанотрубок с близкими структурными и электронными характеристиками [37]; разработка методов однородного заполнения в соответствии с шаблоном больших поверхностей одинаковым образом ориентированными нанотрубками, имеющими близкие электронные характеристики [34]; создание макетного образца плоского дисплея с холодным катодом на основе УНТ [26]. Представленный перечень достижений в данной области легко продолжить, однако уже и без этого видно, 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 с катодами на основе УНТ. Этот пример еще раз показывает важную плодотворную роль фундаментальных исследований, развитие которых при удачном стечении обстоятельств приводит к быстрому 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, хорошая электропроводность, высокие эмиссионные характеристики и др., уже сейчас позволяют надеяться на эффективное применение нанотрубок в измерительной технике, электронике и наноэлектронике, химической технологии и др. В случае успешного решения этих задач мы станем свидетелями еще одного примера эффективного влияния фундаментальных исследований на развитие научно-технического прогресса.

Список литературы

1. Kroto H W et al. *Nature* **318** 162 (1985)
2. Kratschmer W et al. *Nature* **347** 354 (1990)
3. Елецкий А В, Смирнов Б М *УФН* **163** (2) 33 (1993); **165** 977 (1995)
4. Смолин Р Е *УФН* **168** 323 (1998)
5. Керл Р Ф *УФН* **168** 331 (1998)
6. Крото Г *УФН* **168** 343 (1998)
7. Iijima S *Nature* **354** 56 (1991)
8. Елецкий А В *УФН* **167** 945 (1997)
9. Kasumov A Yu et al. *Science* **284** 1508 (1999)
10. Morpurgo A F et al. *Science* **286** 263 (1999)
11. Bando S et al. *Phys. Rev. Lett.* **80** 3779 (1998)
12. Guo T et al. *J. Phys. Chem.* **99** 10694 (1995); *Chem. Phys. Lett.* **243** 49 (1995); Rinzler A G et al. *Appl. Phys. A* **67** 29 (1998)
13. Laplaze D et al. *C.R. Acad. Sci.* **318** 733 (1994)
14. Yacamàn M J et al. *Appl. Phys. Lett.* **62** 202 (1993)
15. Bower C et al. *Appl. Phys. Lett.* **77** 2767 (2000)
16. Hsu W K et al. *Nature* **377** 687 (1995); *Chem. Phys. Lett.* **262** 161 (1996)
17. Cho W-S et al. *Appl. Phys. Lett.* **69** 278 (1996)
18. Li Y L, Yu Y D, Liang Y *J. Mater. Res.* **12** 1678 (1997)
19. Peigney A et al. *J. Mater. Res.* **12** 613 (1997)
20. Diener M D, Nicholson N, Alford J M *J. Phys. Chem. B* **104** 9615 (2000)
21. Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Eklund P C *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (San Diego: Acad. Press, 1996)
22. Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (London: World Scientific Publ., 1998)
23. Ebbesen T W *Carbon Nanotubes: Preparation and Properties* (Boca Raton, FL: CRC Press, 1997)
24. Gulyaev Yu V et al. *Le Vide Les Chouches Minces* (Suppl. 271) 322 (1994); in *7th Intern. Vacuum Microelectronics Conf., July, 1994, France; J. Vac. Sci. Technol. B* **13** 435 (1995); Chernozatonskii L A et al., in *MRS Fall Meeting 1994, Boston, Mass., USA* (1994) p. 271; *Chem. Phys. Lett.* **233** 63 (1995); in *8th Intern. Vacuum Microelectronics Conf., July, 1995, Portland, Oregon, Tech. Digest* (1995) p. 363; *J. Vac. Sci. Technol. B* **14** 2080 (1996); Sinitsyn N I et al. *Appl. Surf. Sci.* **111** 145 (1997)
25. De Heer W A, Châtelain A, Ugarte D *Science* **270** 1179 (1995)
26. Wang Q H et al. *Appl. Phys. Lett.* **72** 2912 (1998); Saito Y, Uemura S, Hamaguchi K *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2* **37** L346 (1998)
27. Ajayan P M, Iijima S *Nature* **361** 333 (1993)
28. Dillon A C et al. *Nature* **386** 377 (1997)
29. Salvétat J-P et al. *Appl. Phys. A* **69** 255 (1999)
30. Akita S et al. *J. Phys. D* **32** 1044 (1999)
31. Calvert P *Nature* **399** 210 (1999)
32. Reulet B et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 2829 (2000)
33. Grobert N et al., in *Electronic Properties of Novel Materials — Progress in Molecular Nanostructures: XII Intern. Winterschool, Austria, March, 1998* (AIP Conf. Proc., Vol. 442, Eds H Kuzmany et al.) (Woodbury, N.Y.: AIP, 1998) p. 29
34. Ren Z F et al. *Science* **282** 1105 (1998); Fan S et al. *Science* **283** 512 (1999); see [87]; Li J et al. *Appl. Phys. Lett.* **75** 367 (1999)
35. Hamada N, Sawada S, Oshiyama A *Phys. Rev. Lett.* **68** 1579 (1992)
36. Iijima S, Ichihashi T *Nature* **363** 603 (1993)
37. Thess A et al. *Science* **273** 483 (1996)
38. Journet C et al. *Nature* **388** 756 (1997)
39. Lamy de la Chapelle M et al. *Carbon* **36** 705 (1998)
40. Journet C, Bernier P *Appl. Phys. A* **67** 1 (1998)
41. Cowley J M et al. *Chem. Phys. Lett.* **265** 279 (1997)
42. Henrard L et al. *Eur. Phys. J. B* **13** 661 (2000)
43. Bernaerts D et al. *Solid State Commun.* **105** 145 (1998)
44. Qin L C et al. *Chem. Phys. Lett.* **268** 101 (1997)
45. Venema L C et al. *Phys. Rev. B* **61** 2991 (2000)
46. Rao A M et al. *Science* **275** 187 (1997)
47. Liu B et al. *Chem. Phys. Lett.* **320** 365 (2000)
48. Saito R et al. *Phys. Rev. B* **57** 4145 (1998)
49. Jost O et al. *Appl. Phys. Lett.* **75** 2217 (1999)
50. Kataura H et al. *Synth. Met.* **103** 2555 (1999)
51. Sawada S, Hamada N *Solid State Commun.* **83** 917 (1992)
52. Peng L-M et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 3249 (2000)
53. Sun L F et al. *Nature* **403** 384 (2000)
54. Qin L-C et al. *Nature* **408** 50 (2000)
55. Peng H Y et al. *Appl. Phys. Lett.* **77** 2831 (2000)
56. Wang N et al. *Nature* **408** 50 (2000)
57. Prinzbach H et al. *Nature* **407** 60 (2000)

58. Bernaerts D et al., in *Physics and Chemistry of Fullerenes and Derivatives. Proc. of the Intern. Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials* (Eds H Kuzmany et al.) (Singapore: World Scientific, 1995) p. 551
59. Zettl A, Cumings J, in *Electronic Properties of Novel Materials — Molecular Nanostructures: XIV Intern. Winterschool/Euroconf., Austria, 2000* (AIP Conf. Proc., Vol. 544, Eds H Kuzmany et al.) (Melville, N.Y.: AIP, 2000) p. 526
60. Baxendale M et al. *Carbon* **34** 1301 (1996)
61. Mordkovich V Z et al., in *New Horizons of π -Electron Materials* (Berlin: Springer-Verlag, 1997)
62. Yudasaka M et al. *Appl. Phys. Lett.* **67** 2477 (1995)
63. Ruoff R S et al. *Nature* **364** 514 (1993)
64. Zhou O et al. *Science* **263** 1744 (1994)
65. Liu M, Cowley J M *Carbon* **32** 393 (1994)
66. Liu M, Cowley J M *Ultramicroscopy* **53** 333 (1994)
67. Kosaka M et al. *Chem. Phys. Lett.* **233** 47 (1995)
68. Huiira H et al. *Nature* **367** 148 (1994)
69. Bursill L A, Peng J-L, Fan X-D *Philos. Mag.* **A 71** 1161 (1995)
70. Zhang X B et al. *Europhys. Lett.* **27** 141 (1994)
71. Ivanov V et al. *Chem. Phys. Lett.* **223** 329 (1994); *Carbon* **33** 1727 (1995)
72. Amelinckx S et al. *Science* **265** 635 (1994); Bernaerts D et al. *Philos. Mag.* **A 71** 605 (1995)
73. Biró L P et al. *Phys. Rev. B* **56** 12490 (1997); *Appl. Phys. Lett.* **73** 3680 (1998)
74. Weldon D N, Blau W J, Zandbergen H W *Chem. Phys. Lett.* **241** 365 (1995)
75. Ishigami M et al. *Chem. Phys. Lett.* **319** 457 (2000)
76. Ando Y et al. *Chem. Phys. Lett.* **323** 580 (2000)
77. Dillon A C et al. *Chem. Phys. Lett.* **316** 13 (2000)
78. Zhang Y, Gu H, Iijima S *Appl. Phys. Lett.* **73** 3827 (1998)
79. Journet C et al. *Synth. Met.* **103** 2488 (1999)
80. Walker P L (Jr), Rakaszowski J F, Imperial G R *J. Phys. Chem.* **63** 133 (1969)
81. Ruston W R et al. *Carbon* **7** 47 (1969)
82. Robertson D *Carbon* **8** 365 (1970)
83. Baird T, Frayer J R, Grant B *Nature* **253** 329 (1969)
84. Song X Y et al. *J. Mater. Res.* **10** 251 (1994)
85. Rodriguez N M, Kim M S, Baker R T K *J. Phys. Chem.* **98** 13108 (1994)
86. Li W Z et al. *Science* **274** 1701 (1996)
87. Suh J S, Lee J S *Appl. Phys. Lett.* **75** 2047 (1999)
88. Sung S L et al. *Appl. Phys. Lett.* **74** 197 (1999)
89. Tang Z K et al. *Appl. Phys. Lett.* **73** 2287 (1998)
90. Xie S S et al. *Adv. Mater.* **11** 1135 (1999)
91. Biró L P et al. *Appl. Phys. Lett.* **76** 706 (2000)
92. Rohmund F, Falk L K L, Campbell E B, in *Electronic Properties of Novel Materials — Molecular Nanostructures: XIV Intern. Winterschool/Euroconf., Austria, 2000* (AIP Conf. Proc., Vol. 544, Eds H Kuzmany et al.) (Melville, N.Y.: AIP, 2000) p. 234; *Chem. Phys. Lett.* **328** 369 (2000); Bladh K, Falk L K L, Rohmund F *Appl. Phys. A* **70** 317 (2000)
93. Fan S et al. *Physica E* **8** 179 (2000)
94. Colomer J-F et al. *Chem. Commun.* (14) 1343 (1999); Willems I et al., in *Electronic Properties of Novel Materials — Molecular Nanostructures: XIV Intern. Winterschool/Euroconf., Austria, 2000* (AIP Conf. Proc., Vol. 544, Eds H Kuzmany et al.) (Melville, N.Y.: AIP, 2000) p. 242
95. Fischer J E et al., in *Electronic Properties of Novel Materials — Progress in Molecular Nanostructures: XII Intern. Winterschool, Austria, 1998* (AIP Conf. Proc., Vol. 442, Eds H Kuzmany et al.) (Woodbury, N.Y.: AIP, 1998) p. 34
96. Безмельницын В Н, Елецкий А В, Окунь М В *УФН* **168** 1195 (1998)
97. Елецкий А В *УФН* **170** 113 (2000)
98. Duesberg G S et al., in *Electronic Properties of Novel Materials: Progress in Molecular Nanostructures: XII Intern. Winterschool, Austria, 1998* (AIP Conf. Proc., Vol. 442, Eds H Kuzmany et al.) (Woodbury, N.Y.: AIP, 1998) p. 39
99. Holzinger M et al., in *Electronic Properties of Novel Materials — Molecular Nanostructures: XIV Intern. Winterschool/Euroconf., Austria, 2000* (AIP Conf. Proc., Vol. 544, Eds H Kuzmany et al.) (Melville, N.Y.: AIP, 2000) p. 246
100. Holzinger M et al. *Appl. Phys. A* **70** 599 (2000)
101. Bougrine A et al. *Synth. Met.* **103** 2480 (1999)
102. Shi Z et al. *Solid State Commun.* **112** 35 (1999)
103. Mizoguti E et al. *Chem. Phys. Lett.* **321** 297 (2000)
104. Zhang M et al. *Chem. Phys. Lett.* **328** 350 (2000)
105. Saito R et al. *Appl. Phys. Lett.* **60** 2204 (1992)
106. Charlier J-C, Michenaud J-P *Phys. Rev. Lett.* **70** 1858 (1993)
107. Maarouf A A, Kane C L, Mele E J *Phys. Rev. B* **61** 11156 (2000)
108. White C T, Robertson D H, Mintmire J W *Phys. Rev. B* **47** 5485 (1993)
109. Mintmire J W et al. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **247** 339 (1992)
110. Mintmire J W, Dunlap B I, White C T *Phys. Rev. Lett.* **68** 631 (1992)
111. Tanaka K et al. *Chem. Phys. Lett.* **191** 469 (1992)
112. Harigaya K *Phys. Rev. B* **45** 12071 (1992)
113. Odom T W et al. *Nature* **391** 62 (1998)
114. Odom T W et al. *J. Mater. Res.* **13** 2380 (1998)
115. Odom T W et al. *J. Phys. Chem. B* **104** 2794 (2000)
116. Yorikawa H, Muramatsu S *Phys. Rev. B* **50** 12203 (1994)
117. Postma H W Ch et al. *Phys. Rev. B* **62** R10653 (2000)
118. Bachtold A et al. *Nature* **397** 673 (1999); *Phys. Rev. Lett.* **84** 6082 (2000)
119. Schönenberger C et al. *Appl. Phys. A* **69** 283 (1999)
120. Dai H, Wong E W, Lieber C M *Science* **272** 523 (1996)
121. Kong J et al. *Appl. Phys. A* **69** 305 (1999)
122. Krstic V et al., in *Electronic Properties of Novel Materials — Molecular Nanostructures: XIV Intern. Winterschool/Euroconf., Austria, 2000* (AIP Conf. Proc., Vol. 544, Eds H Kuzmany et al.) (Melville, N.Y.: AIP, 2000) p. 367
123. Frank S et al. *Science* **280** 1744 (1998)
124. Collins P G et al., in *Electronic Properties of Novel Materials — Molecular Nanostructures: XIV Intern. Winterschool/Euroconf., Austria, 2000* (AIP Conf. Proc., Vol. 544, Eds H Kuzmany et al.) (Melville, N.Y.: AIP, 2000) p. 385
125. Gomer R *Field Emission and Field Ionization* 2nd ed. (New York: AIP, 1993)
126. Hawkes P W, Kasper E "Theory of Electron Emission", in *Principles of Electron Optics* Vol. 2 *Applied Geometrical Optics* (London: Acad. Press, 1989) Chap. 44
127. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Электродинамика сплошных сред* (М.: ГИТТЛ, 1957)
128. Franssen M J, van Rooy Th L, Kruij P *Appl. Surf. Sci.* **146** 312 (1999)
129. Kai J et al. *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1* **40** 4696 (2001)
130. Saito Y et al. *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2* **36** L1340 (1997)
131. Stratton R *Phys. Rev.* **125** 67 (1962)
132. Stratton R *Phys. Rev.* **135** A794 (1964)
133. Venema L C et al. *Phys. Rev. B* **61** 2991 (2000)
134. Jorio A et al. *Phys. Rev. Lett.* **86** 1118 (2001)
135. Chen Y, Shaw D T, Guo L *Appl. Phys. Lett.* **76** 2469 (2000)
136. Collins P G, Zettl A *Phys. Rev. B* **55** 9391 (1997)
137. Küttel O M *Appl. Phys. Lett.* **73** 2113 (1998)
138. Bonard J-M et al. *Appl. Phys. Lett.* **73** 918 (1998)
139. Nilsson L et al. *Appl. Phys. Lett.* **76** 2071 (2000)
140. Dean K A, Chalamala B R *Appl. Phys. Lett.* **76** 375 (2000)
141. Dean K A, von Allmen P, Chalamala B R *J. Vac. Sci. Technol. B* **17** 1959 (1999)
142. Dean K A, Chalamala B R *J. Appl. Phys.* **85** 3832 (1999)
143. Colazzo R, Schlessler R, Sitar Z *Appl. Phys. Lett.* **78** 2058 (2001)
144. Liu X et al., in *Electronic Properties of Novel Materials — Molecular Nanostructures: XIV Intern. Winterschool/Euroconf., Austria, 2000* (AIP Conf. Proc., Vol. 544, Eds H Kuzmany et al.) (Melville, N.Y.: AIP, 2000) p. 288
145. Suzuki S et al. *Appl. Phys. Lett.* **76** 4007 (2000)
146. Chen P et al. *Phys. Rev. Lett.* **82** 2548 (1999)
147. Ago H et al. *J. Phys. Chem. B* **103** 8116 (1999)
148. Shiraishi M, Hinokuma K, Ata M, in *Electronic Properties of Novel Materials — Molecular Nanostructures: XIV Intern. Winterschool/Euroconf., Austria, 2000* (AIP Conf. Proc., Vol. 544, Eds H Kuzmany et al.) (Melville, N.Y.: AIP, 2000) p. 359
149. Образцов А Н, Волков А П, Павловский И Ю *Письма в ЖЭТФ* **68** 56 (1998)
150. Образцов А Н и др. *Письма в ЖЭТФ* **69** 381 (1999)
151. Obratsov A N, Volkov A P, Pavlovsky I *Diamond Relat. Mater.* **9** 1190 (2000)

152. Obraztsov A N et al. *Diamond Relat. Mater.* **8** 814 (1999)
153. Obraztsov A N et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **18** 1059 (2000)
154. Obraztsov A N, Pavlovsky I Yu, Volkov A P J. *Vac. Sci. Technol. B* **17** 674 (1999)
155. Jeong S-H et al. *Appl. Phys. Lett.* **78** 2052 (2001)
156. Yamamoto K, Akita S, Nakayama Y J. *Phys. D* **31** L34 (1998)
157. Wang Q H et al. *Appl. Phys. Lett.* **72** 2912 (1998)
158. Choi W B et al. *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1* **39** 2560 (2000)
159. Choi W B et al. *Appl. Phys. Lett.* **78** 1547 (2001)
160. Saito Y, Uemura S, Hamaguchi K *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2* **37** L346 (1998)
161. Bonard J-M et al. *Appl. Phys. Lett.* **78** 2775 (2001)
162. Sugie H et al. *Appl. Phys. Lett.* **78** 2578 (2001)
163. Rosen R et al. *Appl. Phys. Lett.* **76** 1668 (2000)
164. José-Yacamán M et al. *Appl. Phys. Lett.* **62** 657 (1993)

Carbon nanotubes and their emission properties

A.V. Eletskiĭ

*Russian Research Centre 'Kurchatov Institute',
pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russian Federation
Tel./Fax (7-095) 196-7280
E-mail: eletskiĭ@imp.kiae.ru*

Current methods for synthesizing and studying carbon nanotubes are reviewed. The correlation between the structural features and electronic characteristics of carbon nanotubes is discussed. Recently developed methods for growing large amounts of uniform arrays of nanotubes tailored for specific properties are described, which hold promise for the mass production and wide application of nanotube devices. The phenomenon of field electron emission of carbon nanotubes is described and its possible applications in flat panel displays, gas discharge devices etc. are analyzed. Current and potential applications of nanotubes as cold electron emission sources are discussed.

PACS numbers: **73.22.-f**, **73.63.Fg**, **81.07.De**

Bibliography —164 references

Received 26 June 2001