

НАНОВОЛОКОННАЯ УГЛЕРОДНАЯ СТРУКТУРА

З.Я.Косаковская, Л.А.Чернозатонский, *) , Е.А.Федоров[†])

Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и
радиотехнических измерений,

141570, Менделеево, Московская обл.

*) Институт химической физики РАН

117334, Москва

+) Московский Государственный Университет,

117234, Москва

Поступила в редакцию 1 июня 1992 г.

Обнаружена новая твердотельная фаза углерода из трубообразных кластеров размером 1 нм, образующих волоконную структуру.

Углеродные кластеры вытянутой формы привлекают в последнее время внимание своими отличиями от известного сфeroобразного кластера C_{60} – фуллерена свойствами ¹⁻⁴, прежде всего, анизотропией возможных твердотельных структур. Эксперименты свидетельствуют об образовании в экстремальных условиях (бомбардировка 400 кэВ электронным пучком поверхности C_{60} пленки ⁴⁾ кластеров вытянутой формы. Мы наблюдали новую структуру углерода в твердотельной фазе, где атомы собраны в длинные макромолекулы в виде трубок диаметром $d_t \approx 1$ нм с "запаянными" концами. Эти трубки, в свою очередь, собраны в волокна диаметром $d_F \approx 5$ нм (рис.1). На основе исследований электронной и тунNELьной (рис.2) микроскопии мы полагаем, что полученные углеродные структуры образованы трубообразными кластерами $C_{60+18n}(n \gg 1)$ – тубеленами ², каждый из которых состоит из цилиндрического фрагмента графитовой поверхности, закрытого с обоих концов полусферами – половинками C_{60} фуллерена (рис.3). Эти же выводы подтверждаются данными электронографии и электронной спектроскопии, которые будут опубликованы позже.

Пленки нановолоконного углерода были получены известным методом электронно-лучевого испарения в вакууме 10^{-5} торр ⁶. Проводилось испарение высокочистого 99,99% реакторного графита на подложку, находящуюся при комнатной температуре. Подложками служили зеркально-полированные кремний, кварц, анодированный алюминий, графит и керамика. Толщина пленок варьировалась от 0,01 до 10 мкм. На рис.1 представлена картина скана пленки, полученная на электронном микроскопе JEM-6. Наблюдается характерная волокнистая структура: при большом разрешении видны протяженные практически по всей толщине пленки ($L_t \sim 0,1 - 0,01$ мкм) волокна диаметром ~ 5 нм, которые собираются в кабели диаметром 10 – 30 нм. ТунNELьная сканирующая микроскопия показывает, что структура состоит из вытянутых объектов с характерным диаметром 10 Å: на рис.2 показано TCM-изображение углеродной пленки толщиной ~ 50 Å, полученной на начальном этапе напыления. Кроме того, электронная и оже-спектроскопия приповерхностных слоев атомов показывает, что электронный энергетический спектр и плотность состояний весьма близки к известным данным по C_{60} фуллеритам, а электронограмма поверхности пленки, имеющей нормальную текстуру, свидетельствует о симметрии третьего и шестого порядков расположения атомов в этих слоях.



Рис.1. Нановолоконная углеродная структура с наклонной 45° текстурой (изображение в электронном микроскопе).

Именно эти факты позволяют нам предположить следующий сценарий образования структуры из кластеров C_{60+18n} . Поток частиц углерода, достигая поверхности подложки, отражается от нее и, сталкиваясь с вновь поступающими частицами, образует приповерхностный газообразный слой повышенного давления, который при достижении 100 торр способствует зарождению C_{60} кластеров, как это происходит в лазерной или искровой плазме в присутствии газообразного гелия^{7,8}. Таким образом, на поверхности в некоторый начальный промежуток времени начинают формироваться фрагменты наиболее устойчивой кластерной структуры C_{60} фуллерена. Однако завершения постройки шарообразного кластера не происходит из-за направленного поступления в этот слой высокоэнергетических частиц углерода, которые и приводят к росту структур в виде труб в направлении приходящего потока (вдоль оси симметрии 3 порядка "крышки" C_{60+18n}).

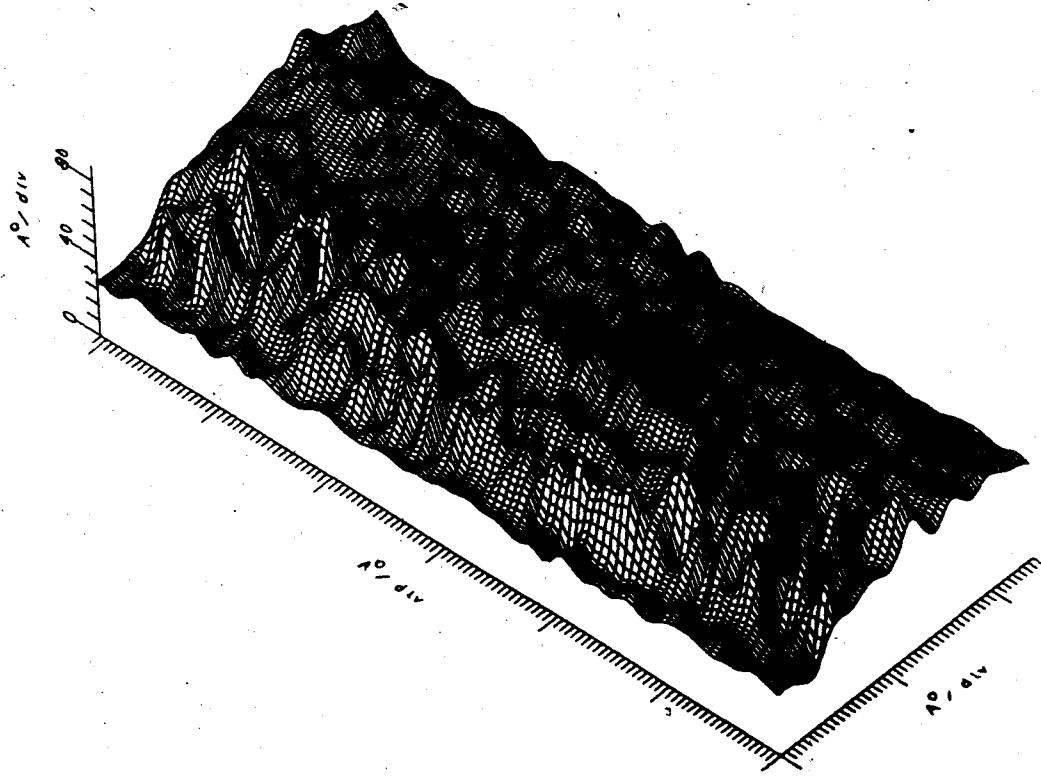


Рис.2. ТСМ-изображение ультратонкой наноструктуры углерода, нанесенной на поверхность (001) графита

Изменением направления потока углеродных частиц относительно поверхности подложки нам удалось получить наклонные (под углами от 0 до 45^0 к нормали) трубчатые текстуры. Такая текстура позволила обнаружить анизотропию свойств нановолоконных структур по поперечному термоэлектрическому эффекту: при образовании градиента температуры 10 K/m по толщине пленки, создаваемого потоком тепла плотностью 1 kWt/m^2 возникала поперечная термоэдс $5\text{--}7\text{ mV}$. В отличие от фуллерита, являющегося диэлектриком, полученные структуры обладают довольно большой проводимостью при комнатной температуре. Так в пленках толщиной $0,3\text{ }\mu\text{m}$, имеющих наклонную текстуру 40^0 , наблюдается анизотропия электрического сопротивления в плоскости пленки при расстоянии между электродами 1 cm : вдоль направления проекции оси текстуры $R_x = 1,73\text{ k}\Omega$ и поперек — $R_y = 1,24\text{ k}\Omega$. Эти данные говорят о возможном значительном вкладе в проводимость электронов на графитообразном фрагменте трубчатого кластера (рис.3), на что указывает расчет "бесконечных" углеродных труб C_{13n} и C_{20n} ($n \rightarrow \infty$)^{1,9}, свидетельствующий об их полуметаллическом характере. В новых нановолоконных углеродных структурах следует ожидать также анизотропию других физических свойств (температурных, магнитных и др.) и довольно высокую сверхпроводимость при "цепочечном" допировании атомами металлов как внутрь труб, так и в межтрубные промежутки, вследствие квазиодномерного электрон-фононного взаимодействия².

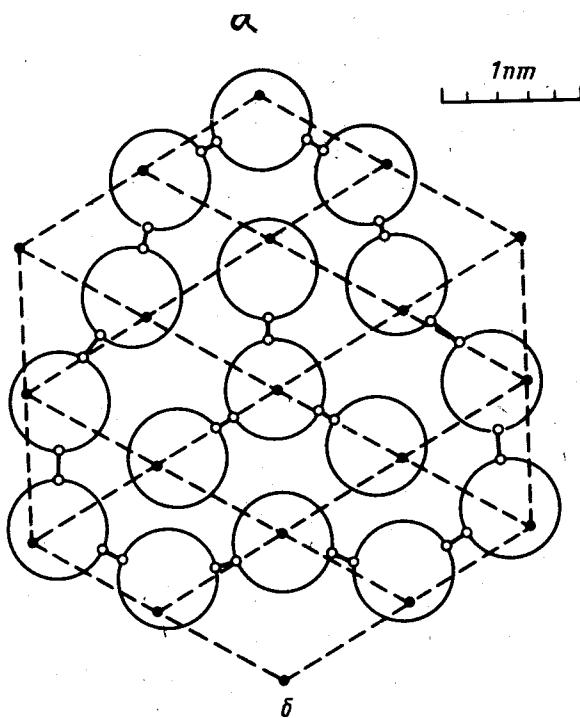
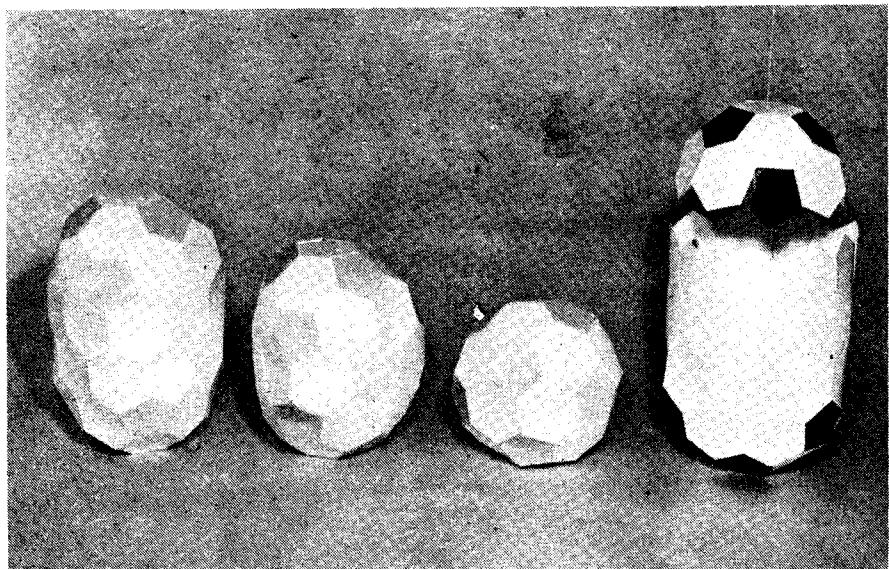


Рис.3. Схема роста кластеров C_{60+18n} : крайний справа – тубелен, от него налево – C_{60} , C_{78} и C_{96} , соответственно. β – Схема среза волокна, состоящего из 16 тубеленов, соединенных ковалентными (—) связями (длиной $\approx 2\text{\AA}^5$) по линиям, где атомы имеют близкую ($\approx 330^\circ$) к идеальному тетрагональному атому. геометрию (с суммой $C-C-C$ углов 328°)². Размер волокна $d_F \approx 5d_t$ близок к наблюдаемому на рис.1. Штриховыми линиями показана гексагональная упаковка молекуларно связанных 19 тубеленов. Волокна могут собираться в кабель с подобной гексагональной структурой ($d_c \approx 5d_F \approx 200 - 300\text{\AA}$)

Особо отметим, что полученные структуры обладают высокой твердостью: микротвердость пленки толщиной 0,5 мкм, нанесенной на поверхность подложки из твердого сплава Т15К6, была равна 4000 кГ/мм², что превосходит микротвердость подложки – 2500 кГ/мм²¹⁰.

Подобные углеродные (и, по-видимому, кремниевые) наноструктуры из трубчатых или бочкообразных C_{60+18(или 12)n} ($n = 0, 1, 2, \dots$) кластеров могут формироваться и другими методами, позволяющими создавать направленный поток частиц, например: лазерным, магнетронным, ионно-лучевым.

Мы благодарны А.В.Назаренко за помощь в электронномикроскопических исследованиях, В.П.Вальчук за измерение микротвердости, А.Л.Бучаченко, З.А.Магомедову и В.И.Панову за постоянную поддержку в работе, В.Л.Гинзбургу, М.Б.Гусевой и Д.А.Киржницу за плодотворные дискуссии.

-
1. Е.Г.Гальперн, И.В.Станкевич, Л.А.Чернозатонский, А.Л.Чистяков, Письма в ЖЭТФ 55, 469 (1992).
 2. L.A.Chernozatonskii, Phys. Lett. A 162, (1992).
 3. S.Iijima, Nature 354, 56 (1991).
 4. S.Wang, and P.R.Buseck, Chem Phys. Lett. 182, 1 (1991).
 5. P.J.Fagan, J.C.Calabrese, and B.Malone, Science 252, 1160 (1991).
 6. Технология тонких пленок. Т.2. Под ред. Л.Майсселя и Р.Гленга. М.: Соврадио, 1977.
 7. H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl, and R.E.Smalley, Nature 318, 162 (1985).
 8. W.Krätschmer, L.D.Lamb, K.Fostiropoulos, and D.R.Huffman, Nature 347, 354 (1990).
 9. J.W.Mintmire, B.I.Donlop, and C.T.White, Phys. Rev. Lett. 68, 631 (1992).
 10. Ю.М.Лахтин, В.П.Леонтьев, Материаловедение. М.: Машиностроение, 1980.