

## **УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ – ФАНТАСТИКА НАЯВУ**

**Е.А. КАЦ**

### **Часть 1. Что значит “нано”, “нанотехнология”, “нанотрубки”?**

*То, что считают невозможным,  
непонятым, невероятным,  
или вообще невообразимым,  
станет поражающе верным.  
Парацельс*

Об углеродных нанотрубках, возможно, наиболее известном представителе семейства фуллеренов – молекул чистого углерода, мы уже упоминали на страницах этого журнала (см. “Энергия: экономика, техника, экология”, 2002, № 3; 2003, № 10; 2004, № 2). В настоящей статье мы подробно рассмотрим структуру нанотрубок, поговорим об истории их открытия, остановимся на особенностях электронных и механических свойств нанотрубок, а также основанных на этих свойствах возможных применениях нанотрубок в технологиях будущего, некоторые из которых ещё вчера казались абсолютно фантастическими.

Но начнём мы с формулировки понятий “нано”, “нанотехнология” и “наноматериал”, а также кратко коснёмся истории развития нанотехнологии.

Итак...

### **Нанотехнология, наноматериалы**

Корень “нано” (от греческого слова “карлик”), входящий в состав названия открытых в конце XX века углеродных структур, в последнее время довольно часто встречается в научной и научно-популярной литературе и чаще всего в сложном слове “нанотехнология”.

Под этим термином подразумевается совокупность технологических приемов и исследовательских методик, позволяющая создавать объекты размером 1–100 нанометров и манипулировать ими. Напомним, что 1 нанометр (нм) – это миллиардная часть метра ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ), и для сравнения укажем, что толщина человеческого волоса, например, составляет 50000–60000 нм, а диаметр красных телец в крови человека – 7000 нм. А вот диаметр молекулы  $C_{60}$  – чуть меньше 1 нм, точнее он равен  $0.7 \text{ нм} = 7 \times 10^{-10} \text{ м}$ .

Чтобы представить себе, насколько мал 1 нм, выполним следующий мысленный эксперимент (рис. 1а). Если мы уменьшим диаметр нашей планеты ( $12\,750 \text{ км} = 12.75 \times 10^6 \text{ м} \approx 10^7 \text{ м}$ ) в 100 миллионов ( $10^8$ ) раз, то получим  $\approx 10^{-1} \text{ м}$ . Это размер, примерно равный диаметру футбольного мяча (стандартный диаметр футбольного мяча – 22 см, но в наших масштабах такая разница несущественна – для нас  $2.2 \times 10^{-1} \text{ м} \approx 10^{-1} \text{ м}$ ). Затем уменьшим диаметр футбольного мяча в те же 100 миллионов раз – и только теперь получим размер, равный 1 нм (приблизительно диаметр молекулы  $C_{60}$ ).

Наноразмерный масштаб используют для характеристики самых маленьких объектов, таких как атомы и молекулы. Размер атома кремния, например, составляет 0.24 нм. Нанометры являются привычными единицами для описания длины волн света. Так, видимый свет имеет длины волн в диапазоне от 400 до 700 нм. В нанометрах выражают также размеры микроорганизмов, клеток и их частей – биомолекул.

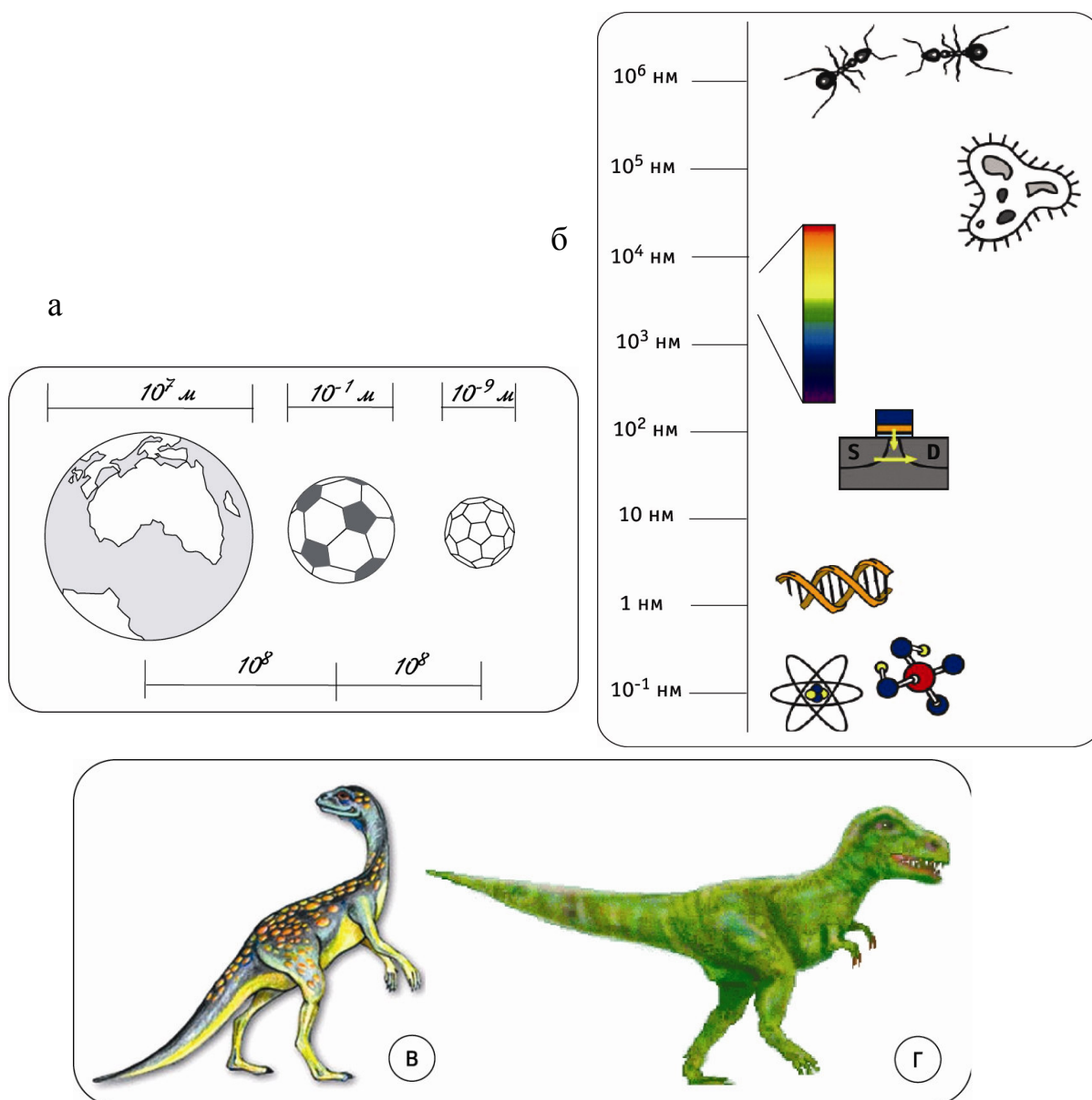


Рис. 1: а – соотношение диаметров Земли ( $\approx 10^7$  м), футбольного мяча ( $\approx 10^{-1}$  м) и молекулы  $C_{60}$  ( $\approx 10^{-9}$  м = 1 нм); б – размеры различных объектов, выраженные в нанометрах; в – нанотирранозавр (*nanotyrannus*); з – нанозавр (*nanosaurus*).

Например:

диаметр спирали ДНК человека – 2 нм;

длина одного витка ДНК – 3.4 нм;

молекула гемоглобина – 6.4 нм;

вирусы 20–500 нм;

молекула гемоцианина – 50 нм;

бактерии *Mycoplasma mycoides* 100–250 нм;

эритроциты человека – 8000 нм.

На шкале, показанной на рис. 1б, приведены размеры различных объектов, выраженных в нанометрах.

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry – Международный союз чистой и прикладной химии) установил, что если хотя бы по одному измерению размер объекта не превышает 100 нм, то мы говорим о наносистеме.

И всё-таки правильнее было бы определить, что “настоящее нано” начинается с момента проявления так называемых эффектов сниженной размерности – появления физических свойств веществ, связанных с переходом к этим масштабам и отличающихся от свойств объемных материалов. Именно на этом кусочке размерной шкалы реализуются интереснейшие и практически важные химические и физические взаимодействия.

На примере углеродных наноматериалов можно наблюдать весь спектр сниженных размерностей. Фуллерены, обладающие квантовыми (нано) размерами во всех трёх измерениях, являются нуль-мерными объектами, или так называемыми квантовыми точками.

Углеродные нанотрубки, о которых мы будем говорить в данной статье, имеют наноразмеры только в двух измерениях. Поэтому их называют одномерными объектами, или квантовыми нитями.

И, наконец, молекулы графена представляют собой двумерные структуры, или квантовые плоскости<sup>1</sup>.

Любопытно, что впервые термин “нано” был введён в науку довольно давно и, например, для описания объектов, размер которых в миллиарды раз превышает 1 нм, – в терминологии динозавров. Действительно, длина даже небольших, *карликовых*, динозавров превышает 1 м. Так, длина нанотирранозавра (*nanotyrannus*) и нанозавра (*nanosaurus*), показанных на рис. 1 в и г, составляет, соответственно, 5 и 1.3 м. (Не раз перед началом своих лекций я спрашивал студентов (и на конференциях – более “остепенённых” слушателей), всегда ли “нано” означает  $10^{-9}$  м? Правильного ответа я пока не получил.)

Уже пять тысяч лет назад человек начал целенаправленно использовать нанообъекты – дрожжи, добавляя их в тесто, сыры, виноградный сок. Однако начало нанотехнологической эры обычно отождествляют с 1959 годом, когда Ричард Фейнман в программной лекции “There's Plenty of Room at the Bottom” (“Там внизу – море места”), прочитанной им в Калифорнийском Технологическом Институте, обозначил перспективы будущей микроминиатюризации электроники.

Фейнман развил идею, что для перехода за определенный предел миниатюрности придется отказаться от известных приемов технологии, рассчитанных на макротехнику. Теперь мы знаем, что примерно так и произошло.

Отметим ещё несколько событий, ставших краеугольными камнями в фундаменте нанотехнологической цивилизации.

В 1905 году Альберт Эйнштейн в своей докторской диссертации, анализируя экспериментальные данные по диффузии сахара в воде, вычислил, что размер молекулы сахара составляет 1 нм. Это было первым определением размера индивидуальной молекулы.

В 1931 году Макс Кнолль и Эрнст Руска изобрели электронный микроскоп, на котором сегодня можно получать изображения с субмикронным разрешением.

В 1968 году Альфред Чо и Джон Артур из “Bell Laboratories” разработали метод молекулярно-лучевой эпитаксии, позволяющий выращивать на подложках моноатомные слои (с толщиной равной одному диаметру атома).

В 1974 году Норико Танигучи предложил термин “нанотехнология”.

В 1981 году Герд Бинниг и Генрих Рорер из IBM создали сканирующий туннельный микроскоп (СТМ), давший возможность не только получать изображения отдельных атомов, но и манипулировать ими.

<sup>1</sup>Графен, единичный графитовый слой, экспериментально получен в самое последнее время. В том числе получены образцы графена в свободном состоянии (отделённые от трёхмерной подложки).

СТМ оказался первым из семейства зондовых сканирующих микроскопов, применяемых для конструирования и создания наноструктур или их нахождения и отбора, например, из природных биологических объектов.

Как средство нанотехнологий эти микроскопы развились уже в 90-е годы. Общим для них является наличие атомно острого инструмента – зонда, который способен выполнять несколько функций. Такой зонд можно с высокой точностью перемещать в непосредственной близости от исследуемой поверхности с помощью трехкоординатного пьезоманипулятора. Точность в некоторых приборах достигает тысячных долей нанометра. Острие, подведенное к поверхности на расстояние порядка размера атома, начинает взаимодействовать с отдельными атомами. И это взаимодействие, конечно, зависит от микрогеометрии поверхности на атомном уровне, от типа самих атомов и их химического состояния<sup>2</sup>.

В работах 1981–1986 годов Г. Глейтер с соавторами сформулировал концепцию наноматериалов. Им же были введены термины “нанокристаллические”, “наноструктурные”, “нанофазные” и “нанокомпозитные материалы”.

Главный акцент в этих работах был сделан на решающей роли многочисленных поверхностей раздела в наноматериалах как основе для изменения свойств твердых тел.

И конечно, важнейшими событиями в истории нанотехнологии стали открытия фуллеренов и углеродных нанотрубок.

### Структура углеродных нанотрубок

В статье “Фуллерены – молекулы чистого углерода” (“Энергия: экономика, техника, экология”, 2002, № 2) мы с помощью рисунка 5 объяснили два способа “конструирования” структуры этих “цилиндрических” фуллереновых молекул. В первом способе “конструирования” *одностенной углеродной нанотрубки* предлагается в мысленном эксперименте свернуть монокристаллический графеновый слой в цилиндр диаметром, равным диаметру бакминстерфуллерена, таким образом, чтобы гексагональная сетка атомов углерода замкнулась без швов, а на два открытых конца образовавшейся трубки “надеть” по половинке молекулы  $C_{60}$ .

Пользуясь другим способом, мы мысленно разрезаем молекулу  $C_{60}$  пополам, вводим в разрез дополнительные десять атомов углерода и получаем молекулу  $C_{70}$ . Затем, дополняя эту молекулу поясом еще из десяти углеродных атомов, можно получить разнообразные структуры с общей формулой  $C_{80}$ . Повторяя этот процесс многократно, удастся “построить” углеродную нанотрубку неограниченной длины и диаметром, таким же как у  $C_{60}$ . Понятно, что оба способа приводят к идентичным структурам.

На рисунках 2 и 3 показано, что существуют три типа однослойных углеродных нанотрубок – в зависимости от того, как двумерная молекула графена скручена по отношению к ее гексагональной решетке: (1) трубки со структурой *armchair*, или *зубчатые* нанотрубки, в которых стороны графеновых шестиугольников ориентированы перпендикулярно оси цилиндра, а молекула  $C_{60}$  рассечена пополам перпендикулярно к оси пятого порядка – рис. 2г и 3а, (2) трубки со структурой *zigzag*, или *зигзагообразные* нанотрубки, в которых стороны графеновых шестиугольников ориентированы параллельно оси цилиндра, а молекула  $C_{60}$  рассечена пополам перпендикулярно к оси третьего порядка – рис. 2д и 3б, (3) разнообразные хиральные нанотрубки, в которых винтовая ось параллельна оси трубки – рис. 2е.

<sup>2</sup>Создание нанотехнологии отражает общий вектор проникновения естественных наук и, прежде всего, физики “в глубь” материи. В конце двадцатого века эта тенденция оказалась подкрепленной появлением экспериментальных инструментов, позволяющих работать на наноуровне. Такой ход развития науки получил парадоксальное отражение в шутовском определении физики и философии: “физика – это наука, которая узнает всё больше о “всё меньшем” и, в конце концов, будет знать всё ни о чём. Философия узнает всё меньше о “всё большем” и, в конце концов, не будет знать ничего обо всём”.

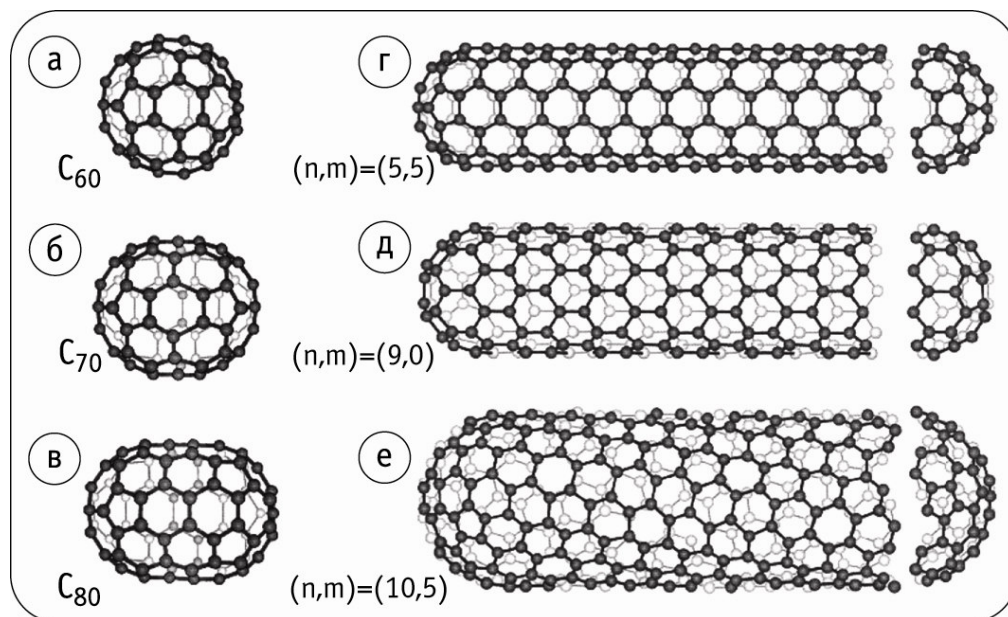


Рис. 2. Построение молекулярной структуры нанотрубок путем поэтапного добавления экваториальных поясков из 10 атомов углерода к молекуле C<sub>60</sub>: а – C<sub>60</sub>; б – C<sub>70</sub>; в – C<sub>80</sub>; г – зубчатая (*armchair*) нанотрубка; д – зигзагообразная (*zigzag*) нанотрубка; е – хиральная нанотрубка.

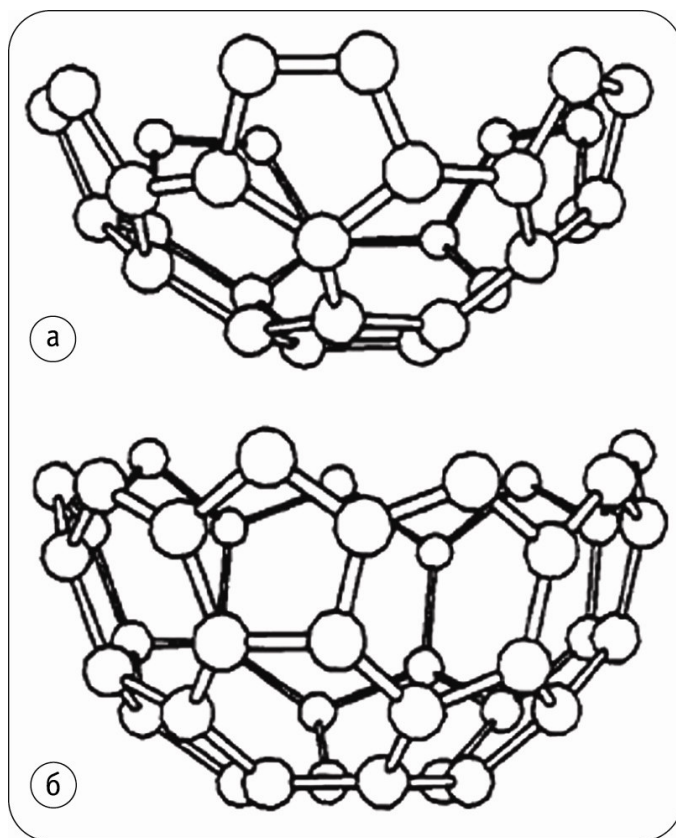


Рис. 3. Срезы фуллерена C<sub>60</sub>: а – зубчатые (*armchair*); б – зигзагообразные (*zigzag*).

Структуру нанотрубок можно математически описать с помощью хирального угла трубки  $\theta$  и хирального вектора  $C_h$ , которые показаны на рис. 4а, причем:

$$C_h = na_1 + ma_2. \quad (1)$$

Здесь  $a_1$  и  $a_2$  – единичные векторы в двумерной гексагональной решетке графена, а  $n$  и  $m$  – целые числа.  $\theta$  – угол между  $C_h$  и  $a_1$ . Он равен, соответственно,  $0$  и  $30^\circ$  для *zigzag* и *armchair* трубок.

Набор возможных хиральных векторов показан на рис. 4б. Свойства нанотрубок определяются<sup>3</sup> их диаметром  $d_t$  и углом  $\theta$ , которые в свою очередь зависят от  $n$  и  $m$  как:

$$d_t = C_h/\pi = \sqrt{3} a_{C-C} (n^2 + m^2 + nm)^{1/2}/\pi, \quad (2)$$

$$\theta = \tan^{-1}[\sqrt{3} m/(2n + m)], \quad (3)$$

где  $a_{C-C}$  – расстояние между ближайшими атомами углерода (в графите  $1.421 \text{ \AA}$ ).

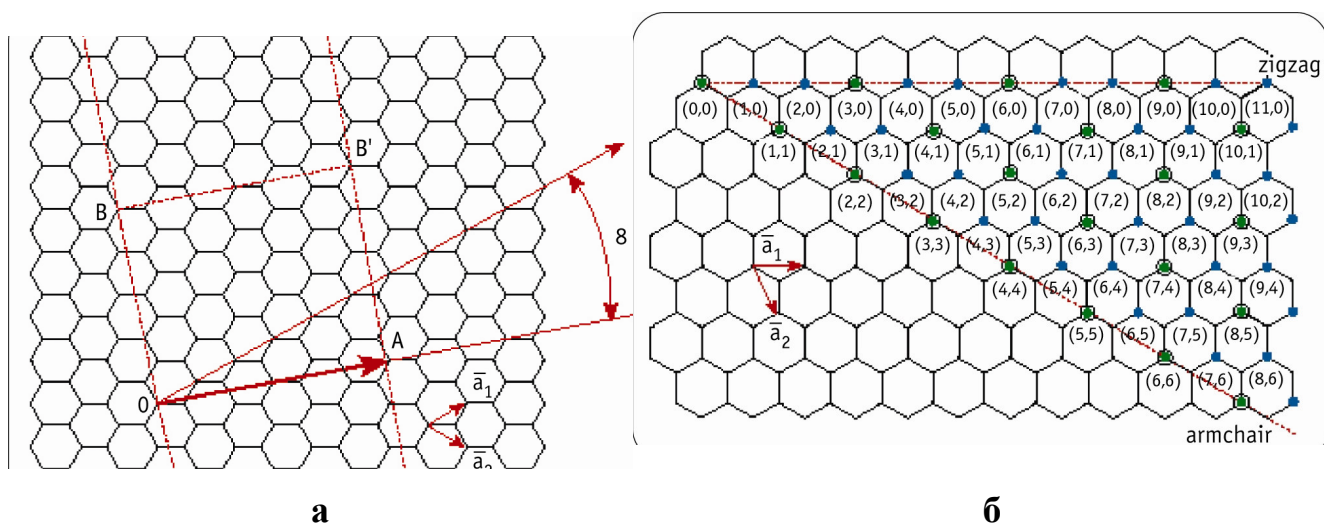


Рис. 4. Углеродная нанотрубка, свернутая из двумерного листа графена: а – элементарная ячейка нанотрубки с параметрами  $(n, m) = (4, 2)$  ограничена многоугольником  $OAB'B'$  (чтобы образовать нанотрубку, эта ячейка сворачивается таким образом, что  $O$  “встречает”  $A$ , а  $B$  “встречает”  $B'$ ); б – у *zigzag* нанотрубок  $\theta = 0^\circ$  и  $(n, 0)$  или  $(0, m)$ , *armchair* нанотрубки –  $n = m$  и  $\theta = 30^\circ$ , хиральные нанотрубки имеют любые значения  $(n, m)$  и  $0 < \theta < 30^\circ$  (точки в кружках обозначают нанотрубки с металлическими свойствами, а малые точки соответствуют полупроводящим нанотрубкам).

Индексы  $n$  и  $m$  называют индексами хиральности нанотрубки, или просто хиральностью нанотрубки. Так, например, про трубки, изображённые на рисунках 2 а, б и в, говорят, что они обладают хиральностью  $(5, 5)$ ,  $(9, 0)$  и  $(10, 5)$ , соответственно. Это, конечно, жаргонное выражение, сложившееся в сообществе исследователей нанотрубок. Ниже, обсуждая влияние структуры нанотрубок на их свойства, мы также будем пользоваться этим жаргонным термином.

Строго говоря, термином “хиральность” называется свойство объектов не совпадать со своим зеркальным отображением (в плоском зеркале) ни при каких вращениях и линейных перемещениях (или трансляциях, как говорят кристаллографы). Другими словами, хиральными называются объекты, которые обладают асимметрией при замене “правого” на “левое”, что есть проявление зеркальной асимметрии Вселенной на многих уровнях.

<sup>3</sup> M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito. Carbon, 33, 883 (1995).

Определение этого явления, да и сам термин, который происходит от греческого слова “хейрос” – рука, были предложены в 1904 году лордом Кельвином.

Например, многие органические молекулы являются хиральными, то есть могут выступать в двух формах – левой и правой, различаясь, как левая и правая рука.

В природе та или иная форма (их называют энантиомерами) может преобладать. Так, спиральные раковины закручены только вправо. Почти все белки состоят из левых аминокислот, а их искусственно синтезированные правые энантиомеры организмом не усваиваются.

Хиральными являются и другие компоненты живых клеток – природные углеводы и нуклеиновые кислоты. Большинство лекарств, поскольку они предназначены для взаимодействия с механизмами клетки, тоже состоят из хиральных молекул.

Впервые молекулы с левой и правой хиральностью были выделены Луи Пастером в 1849 году при исследовании кристаллов винной кислоты.

Пастер разгадал загадку, почему подобные кристаллы, полученные из вина (их, кстати, часто называют винными алмазами), поворачивают плоскость поляризации проходящего через них света<sup>4</sup>, а их аналоги, синтезированные в лаборатории, – нет. Он не только предположил, что в молекулы могут быть хиральными, а в условиях его эксперимента синтезируются оба (левый и правый) энантиомера винной кислоты, но и научился разделять их и продемонстрировал, что его “левый” и “правый” кристаллы поворачивают плоскость поляризации света в разные стороны. Загадка оказалась разгаданной: в отличие от синтетических материалов, состоявших из равного количества левого и правого энантиомеров, их естественный винный аналог содержал только один из них.

Все нанотрубки, за исключением зигзагообразных (zigzag) и зубчатых (armchair), являются хиральными, то есть обладают либо левой, либо правой спиральностью (рис. 5). В этом смысле термин “хиральная нанотрубка” абсолютно верен. Это учёные поняли уже в самом начале исследований, а вот выделить левый или правый энантиомеры нанотрубок удалось совсем недавно. Лишь в 2007 году группа японских исследователей во главе с Наоки Коматцу доложила об этом в журнале Nature Nanotechnology<sup>5</sup>.

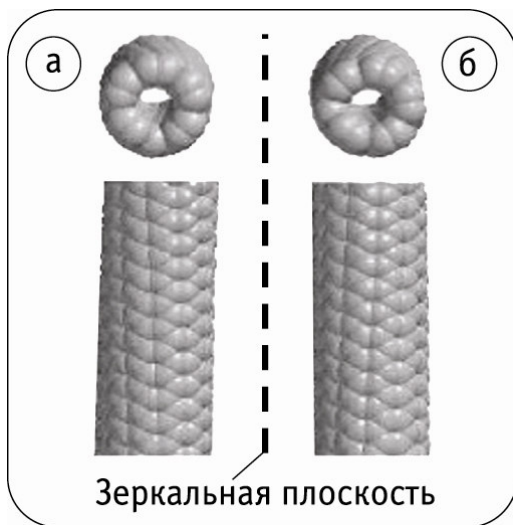


Рис. 5. Хиральные нанотрубки с левой (а) и правой (б) спиральностью.

<sup>4</sup> Среды, изменяющие направление поляризации проходящего через них света, называют оптически активными. Все хиральные молекулы образуют оптически активные среды. Поэтому энантиомеры часто называют оптическими изомерами. Явление оптической активности было обнаружено Жаном-Баптистом Био в кристаллах кварца за несколько десятилетий до открытия Пастера. Именно Жану-Баптисту Био Пастер впервые продемонстрировал результаты своих экспериментов. Более того, Био с помощью Пастера повторил эксперимент и, убедившись в воспроизводимости результатов, доложил открытие Пастера на заседании Академии Наук Франции.

<sup>5</sup>X. Peng, N. Komatsu, S. Bhattacharya, T. Shimawaki, S. Aonuma, T. Kimura and Atsuhiko. Nature Nanotechnology, 2, 361.

Авторы открытия предположили и экспериментально подтвердили гипотезу о том, что левые или правые энантиомеры нанотрубок должны предпочтительно абсорбировать соответственно левые или правые изомеры хиральной молекулы дипорфирина. Приготовленные таким образом образцы углеродных нанотрубок впервые продемонстрировали оптическую активность, а свою статью авторы назвали “Оптически активные одностенные углеродные нанотрубки”.

Достоинство предложенной методики состоит в том, что дипорфирин присоединяется к нанотрубкам за счёт слабого Ван-дер-ваальсового взаимодействия и может быть впоследствии с лёгкостью “отделён”, оставив выделенные энантиомеры нанотрубок “в одиночестве”.

Годом раньше<sup>6</sup> оптическая активность была продемонстрирована для нанотрубок, “обёрнутых” молекулой ДНК (рис. 6а). Однако, после такой “обёртки” отделить друг от друга эти хиральные молекулы уже чрезвычайно трудно.

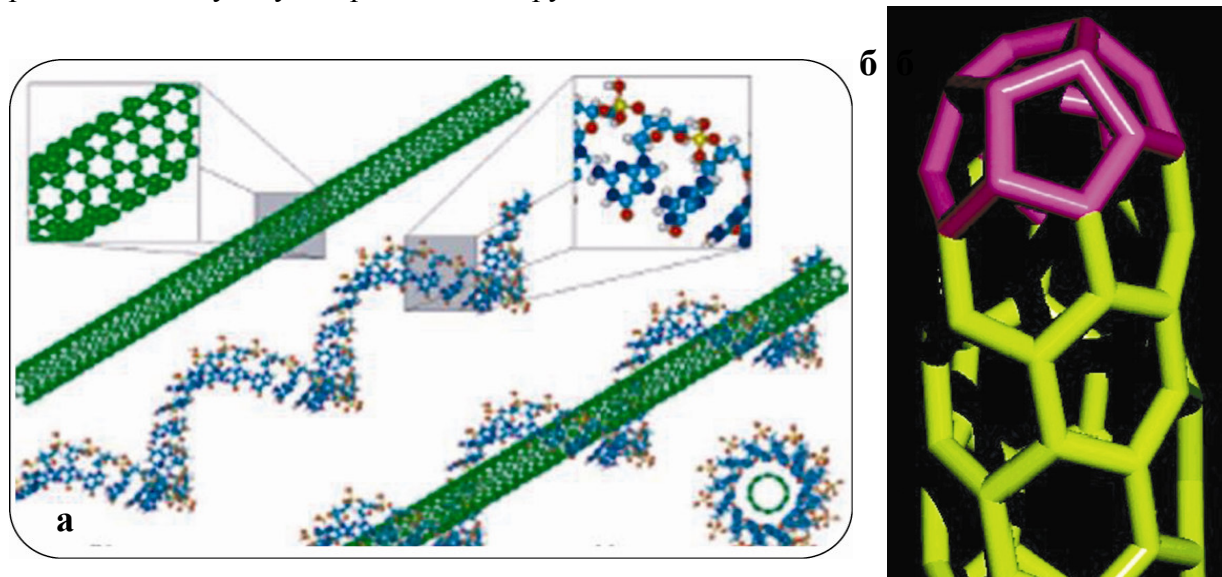


Рис. 6. Структурные модели углеродных нанотрубок: а – (5, 5) нанотрубка, “обёрнутая” молекулой ДНК; б – одностенная (5, 1) нанотрубка с диаметром, равным диаметру молекулы  $C_{20}$ .

Отметим, что в науке о нанотрубках роль теоретического моделирования оказалась чрезвычайно велика: многие особенности структуры и свойств нанотрубок (да и, как будет показано в следующем разделе, само их существование) были предсказаны по результатам расчётов и лишь затем нашли экспериментальное подтверждение. В частности, многочисленные измерения диаметра нанотрубок и их хиральных углов с помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) подтвердили приведённые выше теоретические схемы – рисунки 2 и 4 и уравнения (1–3).

На сегодняшний день получены одностенные нанотрубки с диаметром от 0.43 до 5 нм. В приведённых выше схемах (рис. 2 и 3) для замыкания открытых концов нанотрубок использовались полусферы молекулы  $C_{60}$ . Очевидно, что минимальным диаметром должна обладать одностенная трубка, замкнутая половинками минимального фуллерена  $C_{20}$ .

Результаты моделирования структуры трубки с диаметром равным диаметру молекулы  $C_{20}$  и хиральностью (5, 1) (рис. 6б) хорошо согласуются с экспериментальными характеристиками трубки с наименьшим диаметром (0.43 нм)<sup>7</sup>.

<sup>6</sup>G. Dukovic, M. Balaz, P. Doak, N.D. Berova, M. Zheng, R.S. Mclean and L.E.D. Brus, J. Am. Chem. Soc. 128, 9004 (2006).

<sup>7</sup>T. Hayashi, Y. A. Kim, T. Matoba, M. Esaka, K. Nishimura, T. Tsukada, M. Endo and M.S. Dresselhaus. Nanoletters, 3, 887 (2003).



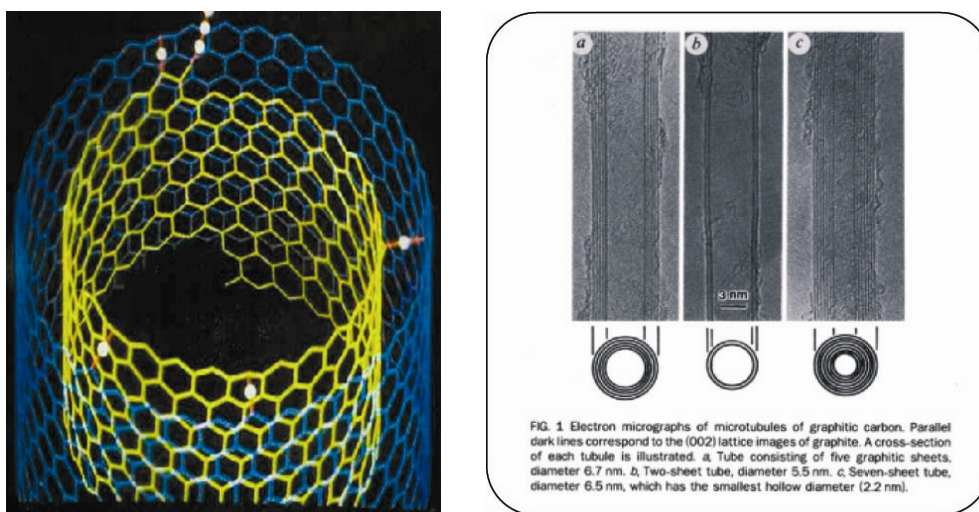
В экспериментах наблюдались также и *многостенные* углеродные нанотрубки. Они состоят из коаксиальных цилиндров, вставленных один в другой, стенки которых находятся на расстоянии (около  $3.5 \text{ \AA}$ ), близком к межплоскостному расстоянию в графите ( $3.334 \text{ \AA}$ ) – см., например, рисунок в статье “Новые встречи с архитектурой фуллеренов. Часть 2” (“Энергия: экономика, техника, экология”, 2003, №. 9). Количество стенок может варьироваться от 2 до 50.  
(продолжение следует)

---

## Часть 2. История открытия углеродных нанотрубок

*Представляется, что человеческий разум должен свободно строить формы, прежде чем подтвердится их реальное существование... Из голой эмпирии не может расцветать познание. Такой расцвет возможен только из сравнения придумываемого и наблюдаемого.*  
*А.Эйнштейн*

Впервые структура многостенной нанотрубки (рис. 1) была экспериментально продемонстрирована методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) в 1991 г. Сумио Иджимой (рис. 2) в его статье в журнале “Nature”<sup>1</sup>. В той же статье Иджима ввел термин “углеродные нанотрубки”. Не вызывает сомнения и тот факт, что именно статья Иджимы инициировала “нанотрубный бум” в научном сообществе.



**а**

**б**

*Рис. 1. Многостенные углеродные нанотрубки: а – схема трубки с двумя стенками; б – фрагмент статьи Сумио Иджимы с электронномикроскопическими изображениями высокого разрешения двух-, пяти- и семистенных нанотрубок.*



*Рис. 2. Сумио Иджима (слева) в Иерусалиме, 1998.*

*Справа израильский химик Решеф Тенне, в группе которого были впервые предсказаны и синтезированы неорганические (неуглеродные) фуллерены (фото автора статьи).*

<sup>1</sup> S. Iijima, “Nature”, 354 (1991), 56-58.

И всё-таки, на наш взгляд, однозначно отдавать Иджиме приоритет в открытии нанотрубок (как это делается в сотнях публикаций) нельзя.

О наблюдении многостенных нанотрубок (без прямого разрешения, то есть без возможности напрямую увидеть атомные слои в трубчатом кристалле, и *понимания* их многостенной структуры) сообщалось в нескольких статьях, появившихся в печати до работы Иджимы<sup>2</sup>.

По-видимому, самое первое электронно-микроскопическое изображение структур, которых мы сегодня называем многостенными углеродными нанотрубками, было опубликовано в 1952 г. российскими учёными Л.В. Радушкевичем и В.М. Лукьяновичем<sup>3</sup>. Рисунок 3а воспроизводит это изображение. Конечно, возможности электронных микроскопов того времени не позволяли “увидеть” стенки цилиндров и оценить их количество.

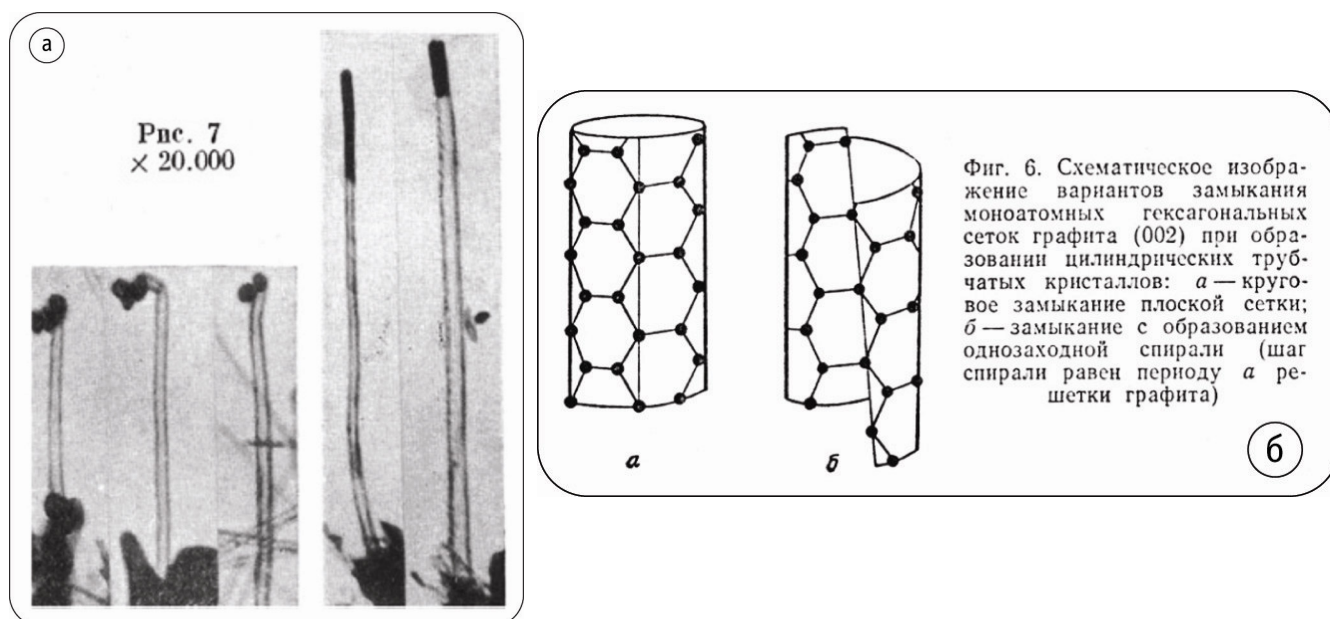


Рис. 3: *а* — фрагмент статьи Л.В. Радушкевича и В.М. Лукьяновича с электронномикроскопическими изображениями многостенных углеродных нанотрубок (по современной терминологии); *б* — фрагмент статьи А.М. Нестеренко с соавторами со схематическим изображением двух вариантов замыкания monoатомных гексагональных сеток графена при образовании нанотрубок (буквами *а* и *б* на рисунке обозначены структуры, называемые сегодня зубчатой (*armchair*) и хиральной нанотрубками).

В 1982 г. (за девять лет до публикации статьи Иджимы и за три года до открытия  $C_{60}$ !) группа исследователей из Запорожья (А.М. Нестеренко, Н.Ф. Колесник, О.В. Прилуцкий и др.) — см. рис. 4 — представила результаты своих исследований фазового состава и структуры углерод-

<sup>2</sup> Справедливости ради следует отметить, что, скорее всего, многостенные углеродные нанотрубки начали получать уже с 90-х годов XIX века методами термического разложения углеводородов. Просто “увидеть” их до появления электронных микроскопов было невозможно. (Здесь и далее — примечания автора.)

<sup>3</sup> Радушкевич Л.В., Лукьянович В.М. “Журнал физической химии”, 26, 88 (1952).

ных наночастиц, полученных методом термokatалитического диспропорционирования монооксида углерода, в журнале “Известия АН СССР. Серия Металлы”<sup>4</sup>.

В их статье показаны не только электронно-микроскопические снимки “многостенных трубчатых углеродных кристаллов” (именно так назвали авторы свою находку), но и на основе данных рентгеноструктурного анализа впервые предложена модель образования структуры углеродных нанотрубок как свёрнутой в цилиндр графеновой плоскости.



а



б

*Рис. 4. Первооткрыватели углеродных нанотрубок из Запорожья:*

*а – Николай Колесник, Запорожье, 2005 г. (фото предоставлено Н.Ф. Колесником);*

*б – Анатолий Нестеренко, Донецк, 2007 г. (фото предоставлено А.М. Нестеренко);*

*в – Олег Прилуцкий, Седе Бокер, 2000 г. (фото автора статьи).*



в

Более того(!), авторы высказали гипотезу о хиральности нанотрубок, возможном разнообразии замыкания моноатомных гексагональных сеток графена при образовании цилиндриче-

<sup>4</sup> Нестеренко А.М., Колесник Н.Ф., Ахматов Ю.С., Сухомлин В.И., Прилуцкий О.В. и др. “Известия АН СССР. Серия Металлы”, 1982, № 3.

ских трубчатых кристаллов и предложили несколько вариантов такого замыкания. Читатель с лёгкостью найдёт доказательство этому на рис. 3б, изображающем то, что сегодня мы называем зубчатой (armchair) и хиральной нанотрубками.

К сожалению, до настоящего времени эта статья практически не известна научному сообществу. Я узнал о ней, когда подружился и начал интенсивно сотрудничать с одним из её авторов – Олегом Прилуцким.

В 1993 г. две группы (С. Иджима и Т. Ичихаши из Японии и группа из исследовательского центра IBM в Калифорнии) независимо друг от друга впервые получили и методом ПЭМВР идентифицировали одностенные углеродные нанотрубки. Любопытно, что статьи с результатами обеих групп были помещены в одном и том же номере журнала “Nature” 17 июня 1993 г.<sup>5</sup>

Скажем также, что уже в 1976 г. группа Моринобу Эндо (рис. 5) из Японии опубликовала электронно-микроскопический снимок углеродной структуры, напоминающей одностенную трубку<sup>6</sup>. Конечно, авторы в то время не подозревали об этом. Да и разрешение их электронного микроскопа не позволяло тогда определить диаметр трубки с нужной точностью. Однако анализ этого снимка сегодняшними методами позволяет утверждать, что это была одностенная нанотрубка, и определить её диаметр, параметры  $n$  и  $m$  и т. д.



*Рис. 5. Моринобу Эндо. Краков, 2007 г. (фото автора статьи).*

Наш экскурс в историю открытия нанотрубок был бы неполон без упоминания о теоретическом предсказании возможности существования и стабильности одностенных углеродных нанотрубок, опубликованном киевским химиком-органиком Михаилом Корниловым задолго до их экспериментальной идентификации.

Вот как сам Михаил Юрьевич описывал эту историю в письме ко мне в августе 2006 г. (за месяц до того, как наше знакомство переросло из виртуального в реальное):

*“...Идея свернутого в трубку многоядерного углеводорода, а впоследствии и трубчатого углерода возникла не случайно. Как раз в то время (1976–1977 гг.) мой ученик Владимир Замковой считал числа изомеров полибензолов (математики называют их полигексами или б-*

<sup>5</sup> S. Iijima, T. Ichihashi, “Nature” 363, 603 (1993); D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, et al. “Nature”, 363, 605 (1993).

<sup>6</sup> A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, J. Cryst Growth, 32, 335 (1976).

полимино). Вот начало таблицы (изображено на рис. 6а – прим. автора).

До нас считалось, что три бензольных кольца можно соединить общими стенками (этот способ называется “конденсация”) тремя способами. Все три соединения известны (третье – в виде свободного радикала, так как у него нечетное число электронов). Тогда мне пришла в голову идея четвертого полибензола, свернутого в трубку (изображено на рис. 6б – прим. автора).

Это не б-полимино, так как здесь структура неплоская, но с точки зрения химии запрета нет. Поиск в химической литературе показал, что такие соединения еще не получены. Сделал бумажную модель и стал думать, как такое синтезировать и как посчитать. В те годы были огромные ЭВМ, которыми пользовался В. Замковой для своих расчетов. Но у нас тогда не было хороших квантово-химических программ для расчета трехмерных структур...

Я пытался “активировать” знакомого химика-венгра Золтана Дыню из Дебреценского университета, послал ему изготовленные у нас колоды перфокарт с координатами атомов серии трубчатых полибензолов в надежде, что тот посчитает в “продвинутом” вычислительном центре своего университета. Однако, Золтан, которого вначале, было, идея зажгла, быстро охладел и замолчал. Ирония судьбы: впоследствии он вошел в редколлегию журнала “Fullerenes Science and Technology” и, наверное, не раз пожалел, что не сделал предложенные мною расчеты. А ведь тогда он был “в пяти минутах” от предсказания нанотрубок!

Тем временем я решил не мучиться с квантово-химическими программами, а чисто геометрическим путем посчитал отклонения валентных углов в моделях трехмерных полибензолов от  $120^\circ$ , что нашло отражение в посланной Вам статье. У простейшего циклополибензола ( $n = 3$ ) они весьма велики, но быстро убывают с ростом числа колец. Это позволило надеяться, что когда-нибудь химики получат вещества с такими молекулами...”

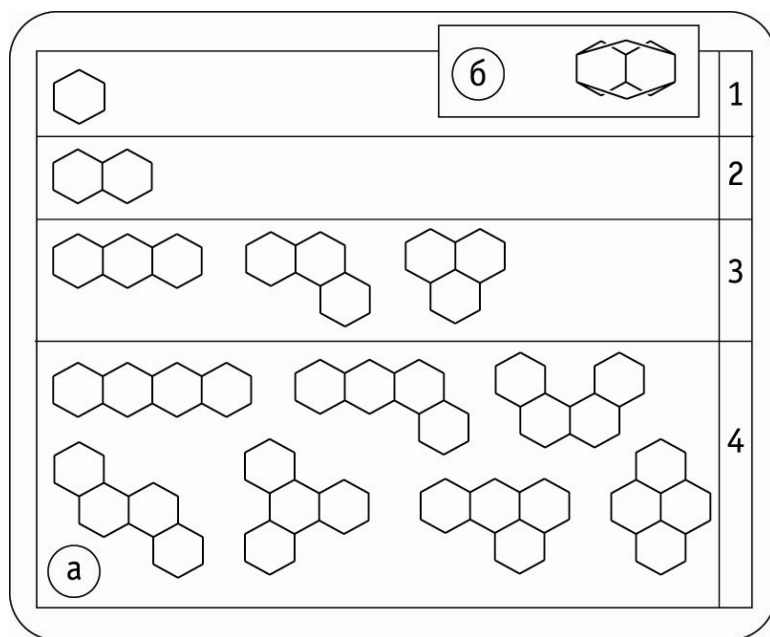


Рис. 6:

а – начало таблицы полибензолов (двойные связи опущены);  
б – полибензол, свернутый в трубку.

Под “посланной Вам статей” Михаил Юрьевич подразумевает посланную им мне копию его пионерской работы “Об одной разновидности конденсированных ароматических углеводородов”, опубликованную, несмотря на казавшуюся в те годы абсурдность идеи, в № 12 журнала “Доклады Академии Наук УССР” за 1977 г.<sup>7</sup> За восемь лет до открытия  $C_{60}$ , за пять лет до работы Нестеренко с соавторами и за четырнадцать лет до выхода в свет статьи Иджимы.

<sup>7</sup> Корнилов М.Ю., “Доклады Академии Наук УССР. Серия Б”, № 12, 1097 (1977).

Рисунок 7а воспроизводит оригинальный рисунок из статьи Корнилова, иллюстрирующий замкнутый трехмерный полибензол с пятью плоскими шестизвенными кольцами.

Вернёмся к письму Корнилова:

*“Логическим продолжением циклополибензолов был трубчатый углерод. Я уже не помню в деталях, когда и как я добавил к ним новые пояса шестичленных колец. По-видимому, сделав несколько бумажных моделей циклополибензола, я просто поставил их одну на другую – и вышла нанотрубка. Я изготовил сначала гипсовую, а потом прозрачную модель из плексигласа... и послал рукопись короткой статьи в «Химию и жизнь».”*

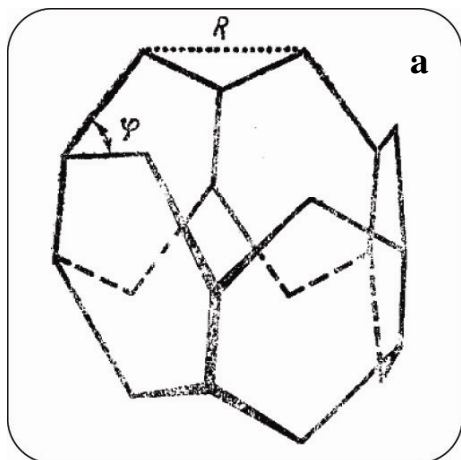
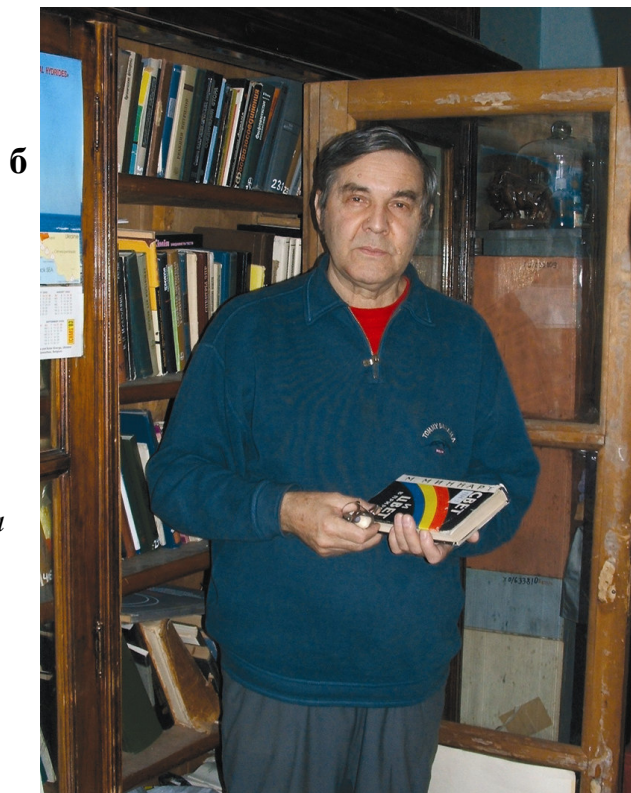


Рис. 7: а – рисунок из статьи Ю.М. Корнилова “Об одной разновидности конденсированных ароматических углеводов”: замкнутый трехмерный полибензол с пятью плоскими шестизвенными кольцами; б – М.Ю. Корнилов в своём кабинете, Киев, 2006 г. (фото автора статьи).



Итак, в августовском номере 1985 г. (до открытия  $C_{60}$  оставался всего лишь месяц!)<sup>8</sup> журнал “Химия и жизнь” публикует статью Корнилова “Нужен трубчатый углерод” с предсказанием существования новой модификации углерода – углеродных нанотрубок.

К сказанному вроде бы уже нечего добавить. Заметим только, что и сегодня<sup>9</sup> Михаил Юрьевич Корнилов (рис. 7б), недавно отметивший свой 70-летний юбилей, поражает творческой молодостью, страстью к науке, новизной и смелостью идей. Он продолжает публиковать в том же журнале (хвала журналу “Химия и жизнь”!) свои предсказания новых, невероятных – но только не для Корнилова – углеродных структур: азулитов (графитоподобных материалов с 5- и 7-членными кольцами из  $sp^2$ -гибридизированных атомов углерода), наноклец из одних шестичленных циклов, наноподушек, наноспиралей, нанокосичек из карбиновых нитей и, наконец, нанотрубок из  $sp^3$ -гибридизированных атомов углерода. Видимо, экспериментальное подтверждение этих идей – не за горами.

<sup>8</sup> Об истории открытия  $C_{60}$  см., например, Кац Е.А. “Энергия: экономика, техника, экология”, 2002, № 3.

<sup>9</sup> В 2007 году.

Для перехода к следующей части статьи снова процитируем М.Ю. Корнилова.

На этот раз – короткий абзац из статьи “Нужен трубчатый углерод”, предвещающий гипотезы автора о возможных особенностях механических, оптических и электрических свойств нано-трубок:

*“У читателя может возникнуть естественный вопрос: какую пользу можно извлечь из новой модификации углерода, если она будет получена? У необычных молекул всегда обнаруживаются и неожиданные свойства, которые трудно предвидеть во всех деталях”.*

(продолжение следует)



### Часть 3. Электронные свойства углеродных нанотрубок. Нанoeлектроника и оптоoeлектроника

*Когда будешь излагать науку,...  
не забудь под каждым положением  
приводить его практические  
применения, чтобы твоя наука  
не была бесполезна.  
Леонардо да Винчи*

Обладают ли углеродные нанотрубки такими свойствами, которые делают их применимыми в технологиях будущего? На этот вопрос уже сегодня можно ответить решительным “да”. Более того, некоторые свойства углеродных нанотрубок не просто полезны, а поистине фантастичны.

Уже в 1992 г. были сделаны теоретические предсказания зонной структуры и электронных свойств однослойных углеродных нанотрубок<sup>1</sup>, которые были экспериментально подтверждены через 6 лет<sup>2</sup>.

Все атомы углерода в нанотрубках имеют тройную координацию, а значит, нанотрубки представляют собой сопряженные ароматические системы, в которых три из четырех валентных электронов каждого атома углерода образуют локализованные  $\sigma$ -связи, а четвертый участвует в образовании делокализованной  $\pi$ -системы (как, например, в бензоле). Эти  $\pi$ -электроны слабо связаны со своими атомами, поэтому именно они могут участвовать в переносе заряда. Теория объясняет электронные свойства углеродных нанотрубок квантовым ограничением движения электронов по нормали к оси нанотрубки. В радиальном направлении перемещения электронов ограничены толщиной монослоя графенового листа. Вдоль периметра нанотрубки возникают периодические граничные условия. Из-за этих квантовых ограничений электроны могут распространяться только вдоль оси нанотрубки, так что их волновые векторы направлены вдоль оси трубки. В итоге количество одномерных зон проводимости и валентных зон зависит от набора стоячих волн, которые возникают вдоль периметра нанотрубки. Эти простые соображения использовались при расчетах одномерных зон, которые связывают волновой вектор электрона с его энергией. Результаты показали, что параметры  $n$  и  $m$  нанотрубки определяют, какими свойствами она обладает: металлическими или полупроводниковыми. При этом химическая связь между атомами углерода остается в обоих случаях одинаковой. В зависимости от их  $d_t$  и  $\theta$ , одна треть нанотрубок малого диаметра обладает металлическими свойствами, в то время как другие две трети являются прямозонными полупроводниками. В общем случае углеродная нанотрубка  $(n, m)$  будет металлической, если  $n - m = 3q$ , где  $q$  – целое. Все *armchair* нанотрубки обладают металлическими свойствами, также как и одна треть всех возможных *zigzag* трубок (см. рис. 4-б в Части 1 настоящей статьи – “Энергия: экономика, техника, экология”, 2008, № 3). Ширина запрещенной зоны в полупроводниковых нанотрубках также зависит от их хиральности, убывая обратно пропорционально диаметру трубки.

Итак, на вопрос, являются ли углеродные нанотрубки металлами или полупроводниками, можно смело ответить: и тем и другим одновременно! Столь сильная зависимость электронных свойств нанотрубок от их структурно-геометрических параметров – первое из их удивительных

<sup>1</sup> N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama. “Phys. Rev. Lett.” 68 (1992), 1579-1581;  
R. Saito, M. Fujita, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. “Phys. Rev.” V. 46 (1992), 1804-1811.

<sup>2</sup> J.W.G. Wildöer, L.C. Venema, A.G. Rinzier, R.E. Smally. “Nature” 391 (1998) 59-62;  
T.W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, C.M. Lieber. “Nature” 391 (1998), 62-64.

качеств. Именно оно позволило предсказать возможность изготовления нанотрубчатых приборов с гетеропереходами металл/полупроводник из чистого углерода<sup>3</sup>. Чуть позже такие гетеропереходы были экспериментально реализованы<sup>4</sup>.

Если же научиться делать из нанотрубок и транзисторы, это будет означать прорыв в миниатюризации электроники и переходе её на уровень нано-размеров. Более того, очевидно, что в этом случае создание электронных устройств и их объединение в сложные схемы, требующее наличия полупроводниковых приборов, коммутированных участками из материалов с металлической электропроводностью, может быть осуществлено только на основе углеродных нанотрубок. С этими соображениями связаны серьёзные ожидания, что в обозримом будущем электронные схемы различных приборов, в том числе современных компьютеров, будут изготавливаться из углеродных нанотрубок. В результате будет достигнут теоретический предел плотности записи информации (порядка одного бита на молекулу) и вычислительные машины обретут практически неограниченную память и быстродействие, лимитируемое только временем прохождения сигнала через прибор.

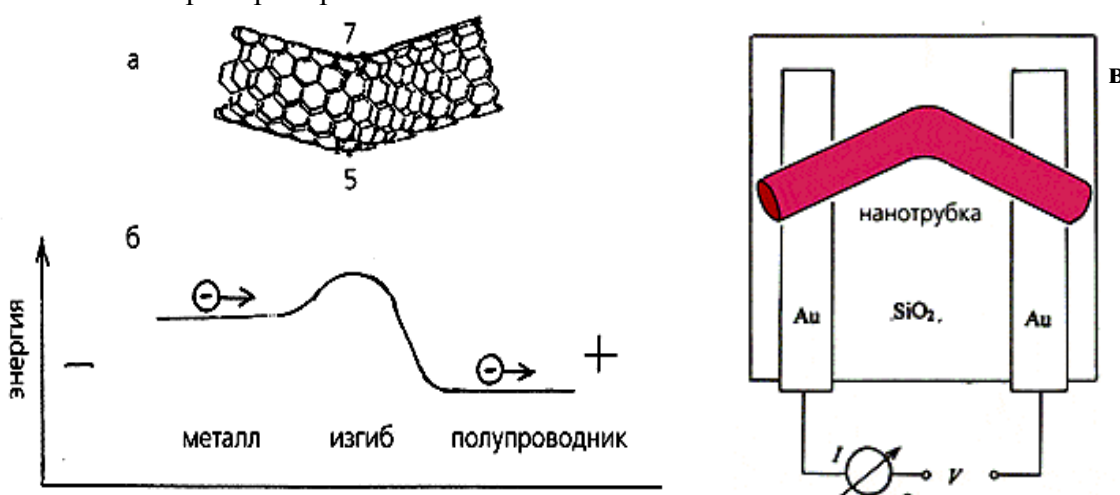


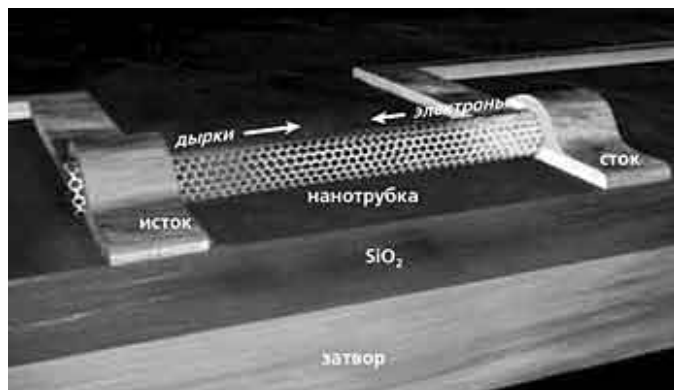
Рис. 1: а – изгиб углеродной нанотрубки за счёт введения дефекта “семиугольник-пятиугольник”; б – влияние изгиба нанотрубки на энергию подвижных электронов; в – выпрямляющий диод Шоттки на изогнутой нанотрубке (нанотрубка лежит на непроводящей (кварцевой) подложке в контакте с двумя сверхтонкими проводниками).

Перспективы использования нанотрубок, направленные на достижение революционного скачка в миниатюризации и быстродействии электроники, мы обсудим чуть позже. А пока остановимся подробнее на создании гетероперехода металл/полупроводник, так называемого диода Шоттки, на основе всего лишь одной, но изогнутой нанотрубки. Мы уже знаем, что положительную и отрицательную кривизну в фуллерено-подобных структурах обеспечивают, соответственно 5- и 7-членные углеродные кольца. То есть, если углеродный шестиугольник с одной стороны трубки заменить пятиугольником, а с противоположной стороны – семиугольником, то нанотрубка изогнется (рис. 1а). При этом по разные стороны от места изгиба ориентация углеродных шестиугольников, а вместе с ней и электронная структура трубки, оказывается различной. На рис. 1б показан случай, когда это различие столь велико, что слева от изгиба нанотрубка является металлической, а справа – полупроводниковой, формируя молекулярный гетеропереход металл-полупроводник и на его основе – выпрямляющий нано-диод, один из основных элементов электронных схем (рис. 1в). Такой прибор был создан в 1997 г. (см. сноску 4).

<sup>3</sup> L. Chico, V.H. Crespi, L.X. Benedict, S.G. Louie, M.L. Cohen. “Phys. Rev. Lett.”, 76 (1996), 971-974.

<sup>4</sup> P.G. Collins, A. Zettl, H. Bando, A. Thess, R.E. Smally. “Science”, 278 (1997), 100-103.

Следующим этапом стало создание в 1998 году полевого транзистора<sup>5</sup> на основе индивидуальной полупроводниковой нанотрубки<sup>6</sup> (рис. 2) и в 2001 г. – логических схем на таких приборах<sup>7</sup>.



*Рис. 2. Полевой транзистор на полупроводниковой нанотрубке (нанотрубка лежит на слое изолятора (кварц) в контакте с двумя сверхтонкими металлическими электродами, в качестве третьего электрода (затвора) используется подложка кремния).*

Поскольку полупроводниковые нанотрубки являются прямозонными полупроводниками, происходящая в них рекомбинация электронно-дырочных пар может приводить к эффективно испусканию фотона – так называемой излучательной рекомбинации. Прямозонность автоматически включает нанотрубки в число материалов оптоэлектроники. В 2003 г. исследователи из фирмы IBM продемонстрировали свечение полупроводниковой нанотрубки диаметром 1.4 нм при пропускании через неё тока в приборной структуре, подобной показанной на рисунке 2. Такое явление называется электролюминесценцией, а прибор можно смело назвать светоизлучающим транзистором (по аналогии с традиционными светоизлучающими диодами). Встречная инжекция электронов и дырок из стока и истока транзистора обеспечивала излучательную рекомбинацию носителей заряда. Диаметр и, соответственно, величина запрещенной зоны трубки определили диапазон излучения, перекрывающий ближнюю инфракрасную область спектра (включая технически важную длину волны 1.5 мкм). Очевидно, что изменяя диаметр трубки, можно варьировать длину волны излучения.

Особенности переноса заряда в нанотрубке качественно отличаются от присущих обычным, трехмерным проводникам и, по-видимому, объясняются одномерным характером переноса. Наиболее интересные из этих особенностей соответствуют баллистическому механизму переноса заряда, при котором электрон преодолевает участок трубки длиной примерно в 1 мкм вообще без рассеивания. На основе таких трубок можно создавать так называемые квантовые провода, способные в устройствах наноэлектроники подводить и выдерживать, не нагреваясь при этом, токи огромной плотности – на три-четыре порядка больше, чем обычные проводники.

Из-за малых размеров углеродных нанотрубок измерение электропроводности индивидуальных трубок представляет собой довольно сложную техническую задачу, требующую применения атомно-силовых микроскопов и манипуляторов и прецизионной фотолитографии. Поэтому измерить удельное электрическое сопротивление индивидуальных трубок четырёхконтактным способом удалось только в 1996 г.<sup>8</sup>

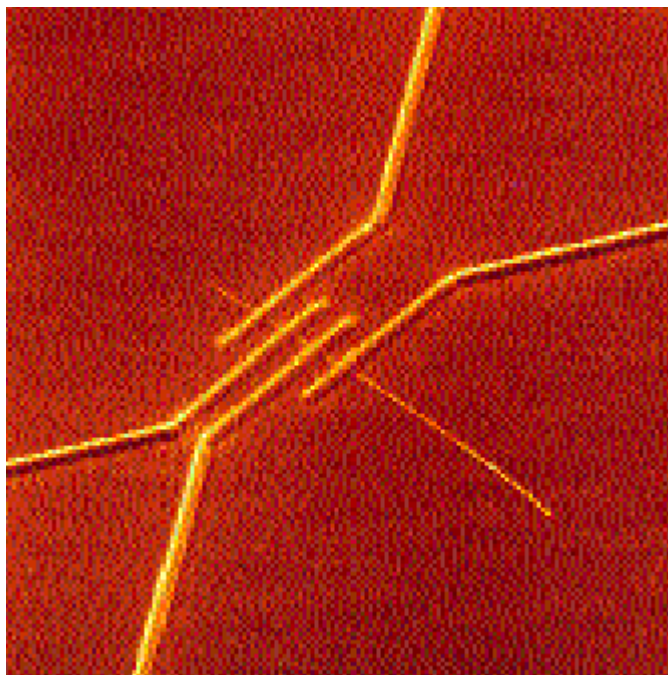
<sup>5</sup> Транзисторы (полевые и биполярные) – электронные устройства, на перенос заряда через которые оказывает сильное влияние внешнее (управляющее) электрическое поле, что используется в усилителях электрического сигнала, переключателях и т.п.

<sup>6</sup> S.J. Tans, A.R.M. Verschueren, C. Dekker. “Nature”, 393, 47-52 (1998).

<sup>7</sup> A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, C. Dekker. “Scienc”, 294, 13-17-1320 (2001).

<sup>8</sup> T.W. Ebessen, H.J. Lezez, H. Hiura et. al. “Nature”, 382, 54-56 (1996).

Чтобы читатель оценил сложность и красоту этого эксперимента, опишем его подробнее и проиллюстрируем рисунком 3. На полированную поверхность оксида кремния в вакууме наносили золотые полоски, в промежутке между которыми напыляли нанотрубки длиной 2–3 мкм. Затем на одну из выбранных для измерения нанотрубок наносили четыре вольфрамовых проводника толщиной 80 нм. Каждый проводник имел контакт с одной из золотых полосок. Расстояние между контактами на нанотрубке составляло от 0.3 до 1 мкм. Измеренные значения удельного сопротивления имели очень большой разброс – от  $5.1 \cdot 10^{-6}$  до 0.8 Ом·см. Такой разброс значений не удивителен, так как трубки с разной хиральностью могут обладать как металлической, так и полупроводниковой проводимостью.



*Рис. 3. Приборная структура для измерения удельного электрического сопротивления индивидуальных нанотрубок четырёхконтактным способом.*

Другие эффекты, существенно влияющие на проводимость нанотрубок, будут описаны далее. Однако минимальное удельное сопротивление ( $\rho$ ) оказалось на порядок ниже, чем у графита, и существенно ниже, чем у подводящих золотых дорожек и вольфрамовых контактов. Нанотрубки с минимальным  $\rho = 5 \cdot 10^{-6}$  Ом·см могут пропускать чудовищную плотность тока<sup>9</sup> – около  $1.8 \cdot 10^{10}$  А/см<sup>2</sup>. Это на пять порядков выше достигнутой на сегодня плотности тока в сверхпроводниках. В этих опытах использовались вольфрамовые контакты, нанесённые электронно-лучевым способом, поперечное сечение которых было на два порядка больше, чем у трубок. При температуре 250°C такой ток сохранялся в течение двух недель без какой-либо деградации трубки за счёт электромиграции (напомним, что проводники из высокопроводящих чистых металлов (Au, Ag, Cu) при пропускании электрического тока плотностью уже  $10^6$  А/см<sup>2</sup> разрушаются из-за джоулева нагрева и электромиграции атомов).

Полученные результаты указывают на квантовую природу и баллистический характер переноса заряда в некоторых нанотрубках. Как мы знаем со школьных времён, проводимость обычного провода обратно пропорциональна его длине и прямо пропорциональна поперечному сечению. А для квантового провода она не зависит ни от его длины, ни от толщины и равна кванту проводимости  $2e^2/h$  ( $12.9$  кОм<sup>-1</sup>) – предельному значению проводимости, которое отвечает свободному переносу делокализованных электронов по всей длине проводника.

<sup>9</sup>B.Q. Wei, R. Vajtai, P.M. Ajayan et al. “Appl. Phys. Lett.”, 79, 1072-1074 (2001).

Баллистическая электропроводность была теоретически предсказана в 1998 г. для металлических нанотрубок с *armchair* структурой<sup>10</sup>. В 2001 г. было получено прямое экспериментальное доказательство движения электронов без рассеивания по всей длине (сотни нанометров или тысячи межатомных расстояний) одностенной металлической трубки<sup>11</sup>. Анализ этих результатов указывает на возможность баллистического характера переноса заряда в таких трубках на длинах, превышающих 1 мкм.

Ещё одной фундаментальной особенностью электронных свойств нанотрубок является поразительная чувствительность их проводимости к механическим напряжениям (вкратце мы уже касались этого вопроса, обсуждая рис. 1). Так, например, было обнаружено резкое (на два порядка величины) уменьшение проводимости при небольшом, в 5–10 градусов, изгибе однослойной нанотрубки.

Это свойство может расширить область применения нанотрубок. С одной стороны, нанотрубка оказывается готовым высокочувствительным преобразователем механических колебаний в электрический сигнал и обратно (фактически – это телефонная трубка длиной в несколько микрон и диаметром около нанометра), а с другой стороны, мы имеем практически готовый датчик мельчайших деформаций. Такой датчик мог бы найти применение в устройствах, контролирующих состояние механических узлов и деталей, от которых зависит безопасность людей, например, пассажиров поездов и самолетов, персонала атомных и тепловых электростанций и т.п.

Но главное, на наш взгляд, что эти явления открывают возможность создания на трубках принципиально новых ультраминиатюрных электронных приборов, являющихся, по сути дела, пределом мечты электронщиков – так называемых одноэлектронных транзисторов.

Такие мечты связаны с осознанием того факта, что миниатюризация ЭВМ, призванная обеспечить также рост их быстродействия, производительности и надежности, снижения расхода энергии и удешевления, в недалеком будущем достигнет своего естественного предела. Для его преодоления необходимо создание принципиально нового типа вычислительных устройств, информация в которых будет представлена не в виде привычных электрических импульсов, а отдельными электронами.

Дело в том, что сейчас любой самый современный прибор, например полевой транзистор в микросхеме, при переключении неэкономно “тратит” тысячи электронов, в то время как для перехода структуры из одного состояния в другое достаточно было бы перебросить с одного атома на другой всего лишь один электрон. Относительно большие токи, кроме неэффективного расходования энергии, приводят к интенсивному тепловыделению, что ограничивает быстродействие прибора и требует эффективного отвода тепла.

Оказалось, что управлять поведением одиночных электронов можно с помощью туннельных переходов, соединив друг с другом проводники очень малого поперечного сечения, разделенные тончайшим слоем изолятора. Согласно основным принципам квантовой механики, электроны могут “туннелировать” (проникать) через изолятор. В отличие от обычного движения электронов в проводнике, которое зависит лишь от их коллективных свойств, при туннелировании проявляются индивидуальные характеристики каждой частицы. Электроны проходят через слой изолятора по отдельности, и это позволяет зарегистрировать перемещение с проводника на проводник даже одного из них. Ведь с точки зрения электроники туннельный переход – это простейший конденсатор, а туннелирование электронов приводит к небольшой перезарядке такого конденсатора и, следовательно, к изменению напряжения на нем. Если площадь и соответственно ёмкость перехода достаточно малы, то перезарядка даже на один элементарный заряд приведет к заметному скачку напряжения.

---

<sup>10</sup>C.T. White, T.N. Todorov. “Nature”, 393, 240-243 (1998).

<sup>11</sup>W. Liang. Nature, 411, 665-659 (2001).

Предположим, какой-то из электронов перешел сквозь изолятор незаряженного перехода. При этом на переходе сразу же появится напряжение, препятствующее движению следующих частиц, – проскочивший электрон своим зарядом отталкивает собратьев. Это явление было названо кулоновской блокадой. Из-за блокады очередной электрон пройдет через изолятор только тогда, когда предыдущий удалится от перехода. В результате частицы станут перескакивать с проводника на проводник через определенные промежутки времени, а частота таких перескоков – одноэлектронных колебаний – будет равна величине тока, деленной на заряд электрона. На системе из двух таких переходов, соединенных последовательно, можно построить одноэлектронный транзистор. От заряда на центральном проводнике будет зависеть проницаемость обоих переходов в таком транзисторе, а значит, меняя этот заряд, нетрудно управлять током через систему и осуществить практически любую аналоговую или цифровую схему.

Проблема, однако, состоит в том, что за счет теплового движения электрон приобретает достаточно большую энергию, прерывающую кулоновскую блокаду. Для каждого одноэлектронного устройства существует своя критическая температура, выше которой он перестает работать. Эта температура обратно пропорциональна площади перехода: чем меньше его емкость, тем больше скачок напряжения и тем выше барьер кулоновской блокады. Поэтому до появления нанотрубчатых приборов одноэлектронные транзисторы работали только при криогенных температурах, что существенно ограничивало их практическое применение.

В 2001 г. был создан первый одноэлектронный транзистор на основе одностенной металлической нанотрубки, вернее – бездефектного участка такой трубки длиной 25 мкм, ограниченного с двух сторон местами изгиба<sup>12</sup>. Именно эти изгибы, контролируемо “сделанные” с помощью зонда атомно-силового микроскопа, и выполняют функцию туннельных переходов. Это первый одноэлектронный транзистор, эффективно и стабильно функционирующий при комнатной температуре, что открывает широкие перспективы по созданию реальной одноэлектроники.

Характерными особенностями геометрии нанотрубок являются рекордные значения удельной поверхности (в среднем  $\sim 1600 \text{ м}^2/\text{г}$  для одностенных трубок) и отношения длины к диаметру (100 000 и выше). Первая особенность, наряду с высокой чувствительностью электронных характеристик нанотрубок к присутствию молекул, сорбированных на их поверхности, делает их перспективной основой для создания сверхминиатюрных датчиков, определяющих содержание газовых примесей в атмосфере. Недавно было продемонстрировано, например, что, измеряя проводимость цепи случайно расположенных одностенных углеродных нанотрубок в полевом транзисторе, можно обнаружить присутствие биомаркера астмы – оксида азота (NO). Сегодняшние технологии исследования концентрации NO у больных астмой требуют громоздкого, дорогостоящего оборудования, что вынуждает пациентов совершать регулярные поездки в больницу. Вышеуказанный сенсор позволит создать недорогое портативное устройство многократного использования, которым можно будет воспользоваться в любое время. Благодаря этому больные астмой (также как сейчас – больные диабетом) получат возможность производить диагностику в домашних условиях и на высоком уровне.

Вторая из упомянутых выше особенностей – большое отношение длины трубок к их диаметру – также является основой для широкого спектра применений. Прежде всего, это обуславливает так называемые перколяционные свойства трубок или, строго говоря, низкий предел перколяции<sup>13</sup>. Введение даже небольшого количества проводящих трубок в диэлектрические материалы фантастически (простите за частое употребление этого слова) улучшает их электри-

<sup>12</sup> H.W.C. Postma, T. Teepen, Z. Yao, M. Grifoni, C. Dekker. “Science”, 293, 76-79 (2001).

<sup>13</sup> Изначально в химии и материаловедении под термином “перколяция” понимали протекание или фильтрацию жидкости в пористых материалах. В последние десятилетия теория перколяции была успешно распространена на целый ряд новых явлений и методов в физике, включая протекание тока в неоднородных материалах.

ческие свойства. Например, добавление в резину и пластик одностенных нанотрубок в концентрации всего лишь 0.1–0.2% приводит к улучшению электропроводности такого композиционного материала в  $10^5$  раз.

Если же расположить нанотрубку вдоль линий электрического поля, то напряжённость поля на кончике окажется огромной, причем тем больше, чем тоньше нанотрубка. Такое локальное поле вырывает электроны из нанотрубки. Под действием внешнего поля летящие электроны формируются в пучок. Этот эффект называется автоэлектронной эмиссией. Обычно считается, что источником автоэлектронной эмиссии служит именно головка трубки, в окрестности которой напряжённость поля максимальна. Однако эмитирует и боковая поверхность: хотя плотность тока на ней ниже, зато площадь намного больше. Сегодня с электродов, содержащих нанотрубки, удаётся получить эмиссию  $1 \text{ мА/см}^2$  при напряжении 1000 В. На основе таких автоэлектронных нанотрубчатых катодов (рис. 4) уже созданы плоские дисплеи, люминесцентные источники света и даже рентгеновского излучения. Все они экономичнее, меньше по весу и размерам, чем их традиционные аналоги.

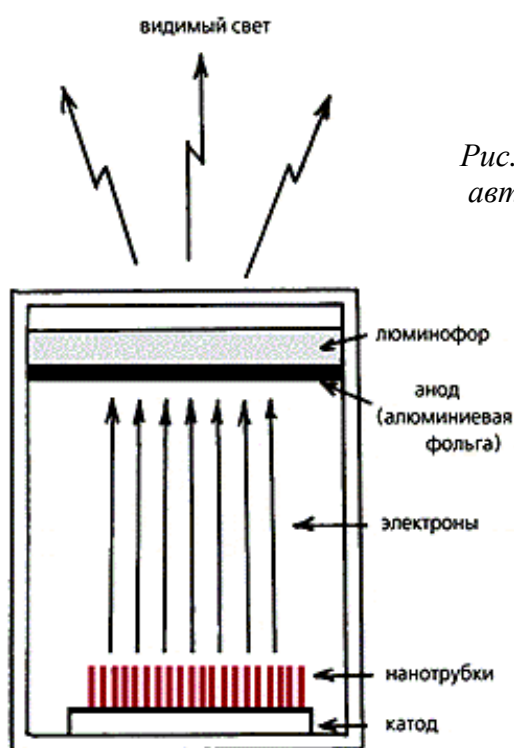


Рис. 4. Схема дисплея, работающего на основе автоэлектронной эмиссии из нанотрубок.

Описанные выше применения нанотрубок в устройствах электроники и оптоэлектроники в промышленных масштабах ограничены нашим сегодняшним неумением выращивать нанотрубки заданной хиральности, или – другими словами – отдельно металлические и полупроводниковые трубки (последние желательно было бы получать с заданной шириной запрещённой зоны). Совсем недавно определённый успех достигнут в лабораторных экспериментах по послеростовому разделению металлических и полупроводниковых трубок. Разработка промышленных технологий такого “раздельного” выращивания или, на худой конец, послеростового разделения является, на наш взгляд, необходимым и достаточным условием выхода нанотрубчатой электроники и оптоэлектроники на реальный рынок.<sup>14</sup>

Однако для целого ряда применений влияние хиральности нанотрубок не столь сущест-

<sup>14</sup> Данное утверждение в меньшей степени справедливо по отношению к источникам автоэлектронной эмиссии на основе нанотрубок. Нанотрубчатые плоские дисплеи, например, – уже “на рынке”.

венно. Но об этом – в следующей части статьи...

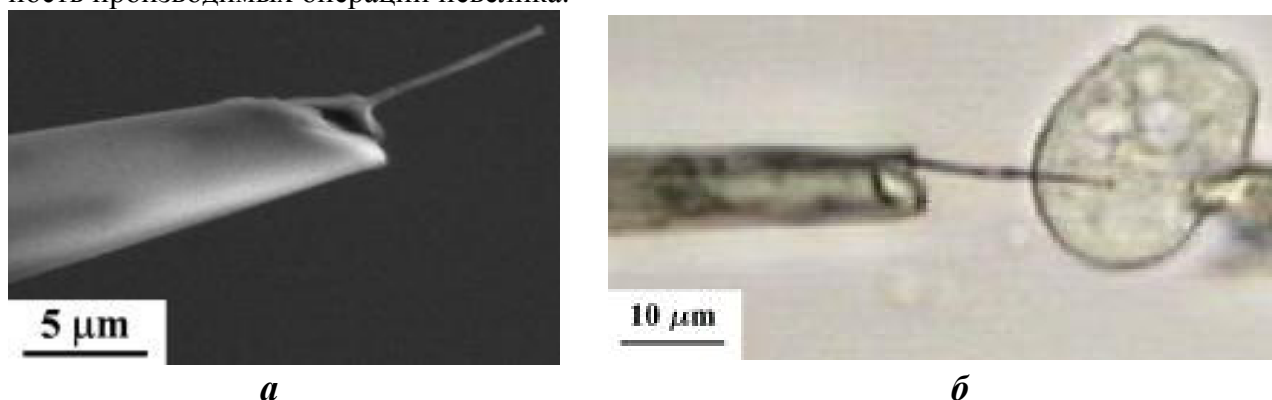
(продолжение следует)



#### Часть 4. Механические свойства углеродных нанотрубок. Космический лифт

*...рельсы за пределы атмосферы до высоты 300 верст, по которым движется поезд со скоростью 8 верст в 1 секунду с тем, чтобы в его вагонах тяжесть уничтожалась центробежной силой..., ...тяжесть понемногу уменьшается, не изменяя направления; на расстоянии 34 тысяч верст совсем уничтожается, затем выше опять обнаруживается с силой, пропорциональной удалению от критической точки, но направление ее обратно, так что человек головой обращается к Земле, которую видит у себя сверху...*  
*К.Э. Циолковский. Грезы о Земле и небе. 1891*

Невозможно отказать себе в удовольствии помянуть о том, какой революцией может оказаться использование нанотрубок в иммунологических, геннотерапевтических и тому подобных экспериментах и технологиях. Например, при пересадках генов, введении в клетки тех или иных лекарственных веществ, извлечении из них хромосом и т.д. Просто в силу нанометрового диаметра трубок, проникновение их в клетки становится высоко эффективным и абсолютно не повреждающим. По всей вероятности, инструмент на основе нанотрубок вскоре вытеснит стеклянные микропипетки, применяемые сегодня в медицине и биологии для клеточных инъекций. Использование микрокапилляров чревато разрывами клеток, деформациями органелл, а точность производимых операций невелика.



*Рис. 1. а – пипетка с углеродной нанотрубкой на кончике (соединение пипетки с трубкой герметично закреплено оптическим клеем); б – введение наносприца в клетку.*

Конечно, естественным решением могли бы стать стеклянные нанокапилляры, однако они очень легко гнутся и ломаются. А вот углеродные нанотрубки чрезвычайно прочны (об этом мы поговорим подробно чуть позже). Эти мечты уже становятся реальностью. Именно для внедрения жидкостей в клетки исследователи из Drexel University (США) изготовили лабораторную пипетку с нанотрубкой на конце<sup>1</sup> (рис. 1). Для этого на первом этапе внутрь трубок были введены магнитные наночастицы. Потом они помещались в “оптический клей” и выстраивались в магнитном поле вдоль оси пипетки. После закрепления нанотрубки на кончике пипетки клей застывал под действием ультрафиолета. Было показано, что таким шприцом можно протыкать клеточные стенки и впрыскивать жидкости внутрь, а клеточная мембрана при взаимодействии с нанотрубкой не деформируется.

<sup>1</sup> J. R. Freedman, D. Mattia, G. Korneva, Y. Gogotsi, G. Friedman and A. K. Fontecchio. Appl. Phys. Lett. 90, 103108 (2007).

Не столь велико влияние хиральности нанотрубок и на их механические свойства. А вот к ним-то термин “фантастика” применим в прямом смысле этого слова. Почему? Уже на следующих страницах ответ станет абсолютно очевиден.

Длина нанотрубок, как минимум в десятки тысяч раз превышающая их диаметр, высокая прочность углерод-углеродных связей, сетчатое гексагональное строение и отсутствие дефектов обуславливают их уникальные физико-механические и прочностные характеристики. Несмотря на кажущуюся хрупкость и даже ажурность, углеродные нанотрубки оказались на редкость прочными при нагрузках как на растяжение, так и на изгиб. Они в 10–12 раз прочнее и в 6 раз легче стали. Действительно модуль Юнга для одностенных нанотрубок превышает величину порядка 1 ТПа ( $10^{12}$  Па). Это более чем на порядок выше чем у стали, а плотность нанотрубок при этом меньше ( $1.4 \text{ г/см}^3$ ).

К тому же нанотрубки не только прочные, но и гибкие. По своему поведению они напоминают не ломкие соломинки графитовых стержней, а жесткие резиновые трубки. А способность углеродных нанотрубок выдерживать неоднократные нагрузки и при этом сохранять свою структуру и механическую целостность аналогична свойствам мягких тканей, таких как мышцы плеч и стенка желудка.

Одностенные нанотрубки могут упруго удлиняться на 16%. Для наглядности представим себе металлическую спицу длиной 30 см, которая под нагрузкой удлиняется на 4.5 см, а после снятия нагрузки возвращается к исходной длине! Более того, даже при механических напряжениях, превышающих критические, а также при серьёзных воздействиях тепла или излучения нанотрубки не “рвутся” и не “ломаются”, а просто-напросто перестраиваются!

Это замечательное “самозалечивание” становится возможным благодаря тому, что при существенной деформации гексагональной структуры трубок образуется дефект, представляющий собой конденсированную пару пятичленного и семичленного циклов. Такие 5/7-дефекты, перемещаясь по поверхности поврежденных трубок, перегруппировывают атомы. Таким образом “залечиваются” значительные повреждения, и реставрируется первоначальная форма поверхности нанотрубки с характерным гексагональным расположением углеродных атомов.

Удивительные физико-механические свойства углеродных нанотрубок открывают возможности для самых фантастических применений – вплоть до реализации знаменитого проекта Артура Кларка о создании “космического лифта”, связывающего тросом планету (Землю) с космическим кораблём, находящимся над планетой в неподвижной точке выше геостационарной орбиты<sup>2</sup>. По такому тросу, удерживаемому центробежной силой, взбирается подъёмник, несущий груз. За пределами геостационарной орбиты груз будет ускоряться, что позволит даже отправлять его вовне планетарной орбиты. От троса требуется чрезвычайная прочность на разрыв в сочетании с лёгкостью.

Принцип космического лифта, описанный Кларком, сформулировал в 1960 г. аспирант Ленинградского технологического института Юрий Арцутанов<sup>3</sup> (рис. 2), но его статья “В космос – на электровозе”, опубликованная в “Комсомольской правде”, так и осталась бы незамеченной, не упомяни о ней знаменитый писатель-фантаст в одном из своих самых известных романов “Фонтаны рая” в 1978 г.

<sup>2</sup> Геостационарной называется орбита, период обращения спутника на которой равняется периоду вращения Земли. Выведенное на такую орбиту тело неподвижно висит над одной точкой на земной поверхности.

<sup>3</sup> Удивительная судьба и творческие достижения Юрия Николаевича Арцутанова, сына врага народа, мальчишкой пережившего Ленинградскую блокаду и ставшего великим Изобретателем, заслуживает отдельного детального повествования. Летом 2006 года мне посчастливилось познакомиться с Юрием Николаевичем. Семидесятишестилетний изобретатель с задором молодого человека рассказывал о своих новых идеях и с жадностью ко всему новому обсуждал перспективы применения новейших наноматериалов. Таким он изображён на приведённой в настоящей статье фотографии.



*Рис. 2. Юрий Николаевич Арцутанов. Санкт-Петербург, 2006 г. (фото автора статьи).*

Чрезвычайно просто аргументируя свою идею, Арцутанов в то же время в короткой газетной заметке детально сформулировал технические идеи проекта:

*“Возьмите кусочек шпагата и привяжите к нему камень. Начните вращать эту примитивную пращу. Под влиянием центробежной силы камень будет стремиться оторваться и туго натянет веревку.*

*Ну а что будет, если такую “веревку” укрепить на земном экваторе и, протянув далеко в Космос, “подвесить” на ней соответствующий груз? Расчеты показывают <...>, что если “верёвка” будет достаточно длинной, то центробежная сила будет так же растягивать ее, не давая упасть на Землю, как камень натягивает наш шпагат. Ведь сила притяжения Земли*

уменьшается пропорционально квадрату расстояния, а центробежная сила растет с увеличением расстояния. И уже на высоте около 42 тысяч км центробежная сила оказывается равной силе тяжести. Вот, оказывается, какой длинной должна быть наша “веревка” в Космос – пятьдесят, а то и шестьдесят тысяч км! Да и “груз” к ней должен быть подвешен немаленький – ведь центробежная сила должна уравновесить вес каната длиной в 50–60 тысяч км! Но если это будет сделано, возникнет прямая канатная дорога с Земли в Космос!

Можно уже сегодня представить себе и некоторые подробности устройства нашей “космической канатной дороги”. Прежде всего, она состоит не из одной нити, а из целой пряди их, идущих параллельно и соединенных между собой поперечными лямками. Это сделано для защиты от метеоров, которые легко могут перебить одиночную нить. Во-вторых, эти нити будут иметь разную толщину в разных местах. Минимальной их толщина будет у поверхности Земли, максимальной – в той точке, где центробежная сила уравновешивает силу тяжести: это для того, чтобы растягивающее напряжение было всюду одинаковым. В-третьих, нити не будут однородными. Вероятно, в их сеть будут вплетены металлические провода для передачи электроэнергии...”

Кстати, электричество у Арцутанова должны были вырабатывать “навешанные” на лифт солнечные батареи.

По идее Арцутанова после остановки в геостационарной точке электровоз-фуникулер сможет не только двигаться без затрат энергии, так как его будет отбрасывать от Земли центробежная сила, но и, вдобавок, генерировать двигателем, переключенным в режим динамомашины, необходимое для возвращения электричество. Вторую – и конечную – остановку Арцутанов предлагал сделать на расстоянии 60 000 километров от Земли, где равнодействующая сил сравняется с силой тяжести на земной поверхности и позволит создать на “конечной станции” искусственную гравитацию. Здесь же, на краю длиннейшей канатной дороги, должен был располагаться настоящий орбитальный космодром. Он, как и полагается праще, может разбрасывать по Солнечной системе космические корабли, придавая им солидную скорость и назначая напрямую зависящую от времени суток траекторию.

“Сама по себе идея не нова. Веревку или лестницу в небо можно найти в сказках, в мифах. В Библии говорится о том, что пророку Иакову было видение: лестница до неба и ангелы Яхве, спускавшиеся по ней. Барон Мюнхгаузен добрался до Луны по бобовому стеблю, а спускался назад по верёвке. Есть русская народная сказка, в которой старик строит лестницу до самого неба. Есть английская сказка о Джеке и Бобовом стебле... Из ученых первым этот проект обдумывал Константин Циолковский. Но он писал о гипотетической башне до высокой стационарной орбиты, чтобы просто проиллюстрировать, какие физические силы будут действовать на человека, который будет подниматься по этой башне все выше и выше в космос, до точки равновесия сил притяжения и убегания... С позиций инженера идею просчитал Фридрих Цандер в 1910 г.у. Он предполагал построить лунный лифт, который облегчил бы высадку космонавтов на Луну и возвращение с нее. Цандер взял самую качественную сталь того времени и посчитал, что диаметр каната у такого лифта будет несколько километров при длине в тысячи километров. Цандер был практик и пришел к выводу, что не хватит всей земной стали для строительства такого лифта, а значит, он невозможен...” – пишет Ю. Арцутанов.

В предисловии к первому русскому изданию своего романа (в журнале “Техника – молодежи” за 1980 г.) А. Кларк, отмечая приоритет Арцутанова, с горечью признал, что в 1964 г. неразумно отбросил посетившую его идею космического лифта, основываясь на результатах расчета с использованием характеристик известных в те времена материалов. Арцутанов же уже в 1960 г. исходил из того, что связи между атомами в молекулах допускают требуемую прочность. Значит, теоретически подобный канат может быть построен.

Ещё одной чрезвычайно смелой идеей Арцутанова было его предложение не сооружать лифт снизу вверх, а запустить на геостационарную орбиту искусственный спутник, с которого

спустить первую нить. В сечении эта нить должна быть тоньше человеческого волоса, так чтобы вес ее не превосходил тысячу тонн. После того, как свободный конец нити закрепят на земной поверхности, сверху вниз по нити побежит “паук” – легкое устройство, плетущее вторую, параллельную нить. “Паук” должен работать до тех пор, пока канат не станет достаточно толстым, чтобы выдержать электровоз, электромагнитное полотно, гелиоэлектростанции и т.д.

К точно такому же решению приходит в романе Кларка его главный герой – архитектор Венневар Морган. Но Кларк не был бы Кларком<sup>4</sup>, только повторив Арцутанова. Он предлагает использовать “мономолекулярные алмазные нити”, гораздо легче и прочнее любого известного науке материала, а для “доплетания” этих нитей – подгонять к космическому противовесу метеориты с высоким содержанием углерода.

*“– Гуляя в ясную ночь, – продолжал Морган, – вы видите привычное чудо нашего века – звезды, которые не восходят и не заходят, а неподвижно стоят в небе. Уже наши деды призывали к синхронным спутникам и синхронным космическим станциям, которые вечно висят над экватором над одним и тем же местом земной поверхности. Вопрос, который поставил перед собой Арцутанов, отличался детской непосредственностью, свойственной истинным гениям. Если бы такая мысль пришла в голову просто умному человеку, он тут же отбросил бы ее как величайшую нелепость.”*

Долгие годы строительство столь грандиозного сооружения было невозможно по причине отсутствия той самой прочной мономолекулярной нити “тоньше человеческого волоса”. Невозможность найти приемлемый материал для троса мучила и Арцутанова, и Кларка, и Георгия Полякова, посвятившего долгие годы технической проработке идеи космического лифта и предложившего свой вариант его конструкции. “Авторы ранних публикаций активно работали над физикой космического лифта и обсуждали возможные варианты кабеля. Но даже в последние годы постройка космического лифта представлялась сомнительным мероприятием. Причиной столь пессимистического отношения явилось отсутствие материала, достаточно прочного для создания кабеля. Сталь, кевлар, углеродные волокна, кристаллическая паутина или любой другой широко используемый десять лет назад материал для этих целей не подошел бы. Однако все изменилось в 1991 г. с изобретением углеродных нанотрубок.” Это цитата из статьи “Космический лифт”, опубликованной в 2001 г. Брэдли Эдвардсом, одним из лидеров проекта космического лифта, финансируемого сегодня НАСА, и руководителем компании HighLift Systems.

В основе проекта – идея Арцутанова и трос из углеродных нанотрубок (рис. 3). Трос должен быть сделан из материала с чрезвычайно высоким отношением растяжимости (предела прочности на разрыв) к плотности. Углеродные нанотрубки представляют единственным подходящим материалом. Действительно, прочность любого другого из известных сегодня материалов меньше натяжения изготовленного из него троса требуемой длины. Согласно расчетам теоретиков, натяжение в сплетенном из углеродных нанотрубок тросе длиной 40 000 км, вызванное его собственным весом, будет вдвое меньше, чем его предельная прочность (если (!?) прочность троса выйдет на уровень прочности индивидуальных нанотрубок).

<sup>4</sup> Заметим, что некоторые другие, столь же фантастические, идеи Кларка уже реализованы. В 1945 году в статье “Внеземные сообщения” (“Extra-terrestrial Relays”), опубликованной в журнале “Wireless World”, двадцативосьмилетний Кларк предложил идею создания системы спутников связи на геостационарных орбитах, которые позволили бы организовать глобальную систему связи. Эта идея обеспечила появление во второй половине XX века практически всех глобальных систем коммуникаций, в том числе Интернета. Кларк несколько раз выражал сожаление, что не догадался запатентовать своё предложение (что было вполне возможно). В 1954 году Кларк в письме к директору отдела науки американского национального Бюро Погоды Гарри Векслеру предположил, что орбитальные спутники можно будет использовать для предсказания погоды. Идея была поддержана – и родилась космическая метеорология. Кларк также выдвинул идею факсимильного аппарата и предсказал существование льда на Луне. Во “Второй космической Одиссее” экипаж межпланетного корабля “Леонов” решает использовать для разгона магнитное поле Юпитера. Сегодня же путешествие любого аппарата по Солнечной системе немислимо без этого детально описанного Кларком маневра.



*Рис. 3. Космический лифт по версии НАСА.*

Под эгидой НАСА соответствующие разработки ведут с 2001 г. американский Центр космических полётов им. Маршалла, Институт Перспективных Разработок, HighLift Systems и другие компании и исследовательские лаборатории. Работы включают в себя разработку троса; подъемника, способного самостоятельно двигаться по тросу; системы снабжения двигателя подъемника электричеством на основе лучевой передачи и фотоэлектрического преобразования энергии лазерного излучения; системы защиты от космического мусора<sup>5</sup>. Первый старт лифта уже намечен на 12 апреля 2018 года! Частная фирма Liftport пытается достичь той же цели тоже к 2018 году.

Создание лифта оценивается в 7–12 млрд. долларов США, что сравнимо со стоимостью разработки космического челнока. Пока еще нет ответа на вопрос, вернет ли космический лифт затраченные на него деньги, или лучше будет вложить их в дальнейшее развитие ракетной техники. Если принципиальные технические проблемы будут решены, а это произойдет только при объединении усилий всех стран, заинтересованных в космических программах, то по оценкам экспертов-оптимистов себестоимость поднятия 1 килограмма на высоту 53 800 километров обещает составить всего 5–100 долларов. Современная ракетная техника требует затрат в тысячи долларов США на килограмм груза для подъема на опорную орбиту и примерно 20 000 долларов для перехода на геостационарную орбиту.

Помимо строительства космических аппаратов и носителей, необходимо содержать огромные космодромы, причем не безвредные для окружающей среды. А об опасности полетов за пределы земной атмосферы и говорить нечего: достаточно вспомнить недавние трагические аварии челноков “Челленджер” и “Колумбия”... Если идея космического лифта будет реализована, это позволит преодолеть в наметившийся в последние годы кризис в развитии технологий доставки в космос грузов и людей и даст новую жизнь мечтам человечества о неограниченной космической экспансии.

<sup>5</sup> <http://liftport.com/research2.php>

Многие принципиальные сложности, связанные с устройством дороги с Земли на орбиту, пропадают (или же теряют свою остроту), если искать применение “лифтовому хозяйству” на Луне и других планетах. На это указывал ещё Арцутанов. Ведь с гравитацией астероидов, спутников планет или даже Марса вполне могут справиться нынешние материалы и энергетические установки. Не исключено, что первые конструкции такого типа возникнут где-нибудь возле Луны, а конец троса с грузом можно поместить, например, в точку либрации<sup>6</sup> между Луной и Землей. Такой лифт будет длиннее земного, но требования к нему предъявляются не столь жесткие.

Итак, наиболее сложной проблемой, которую необходимо преодолеть строителям “лифта”, является создание троса, а ещё точнее – разработка на основе углеродных нанотрубок новых сверхпрочных, лёгких, гибких и желательнее электропроводящих материалов. Надежды на успех таких разработок основаны на описанных выше уникальных характеристиках трубок. И всё же этот успех сегодня ещё не очевиден.

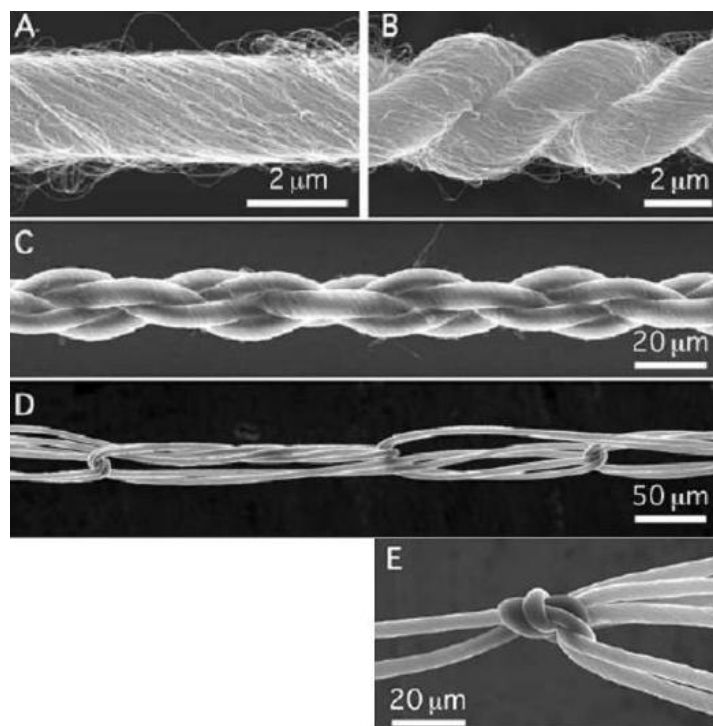
Дело в том, что при переходе от индивидуальной нанотрубки к макроскопическим материалам, содержащим большое количество таких объектов (тросы и ткани, сплетенные из нанотрубок, или армированные нанотрубками полимеры и пластмассы), прочностные качества материала снижаются. Так, получаемые сегодня пучки углеродных нанотрубок имеют диаметр 10–20 нм, то есть содержат от 7 до 15 индивидуальных трубок. Чтобы получить макроскопической толщины трос (скажем, порядка 3 см в диаметре), потребуется “сплести” в пучок более 10 миллионов нанотрубок. А модуль Юнга жгутов, полученных из нескольких сотен одностенных трубок, не превышает 10 ГПа, что в несколько раз ниже соответствующей величины для самых прочных стальных тросов. Это обусловлено тем обстоятельством, что силы взаимодействия между соседними нанотрубками, входящими в состав макроскопического материала, существенно (на 1–2 порядка) слабее, чем силы взаимодействия между соседними атомами углерода, принадлежащими одной нанотрубке. Поэтому механическая нагрузка, накладываемая на определенные нанотрубки, плохо передается другим нанотрубкам, которые непосредственно не подвержены воздействию, и растяжение материала под действием механической нагрузки обусловлено не столько растяжением индивидуальных нанотрубок, составляющих его структуру, сколько движением нанотрубок в материале друг относительно друга.

Чтобы изготовить макроскопический объект из нанотрубок с требуемыми для космического лифта рекордными прочностными характеристиками, для начала необходимо иметь технологический процесс, позволяющий выращивать достаточно длинные нанотрубки. При механическом растяжении такого материала в большей степени будет проявляться прочность самих нанотрубок, а не сила их взаимного сцепления.

В начале 2007 г. появилось сообщение о получении массива вертикально ориентированных нанотрубок длиной до 7 мм. Это почти в 100 раз длиннее их типичных собратьев. А уже через несколько месяцев был поставлен новый рекорд – методом химического осаждения из паровой фазы (CVD) на специальный шаблон были получены ориентированные пучки многостенных углеродных нанотрубок длиной 18 мм. Стоит отметить, что после роста первой партии восемнадцати миллиметровых нанотрубок, на том же шаблоне можно вырастить нанотрубки длиной 11 мм, а потом еще и 8 мм. Продемонстрированные достижения дают надежду на то, что возможно получение пучков углеродных нанотрубок метровой длины.

<sup>6</sup> Точки либрации (от лат. *libratio* — качание, колебание) или точки Лагранжа - это такие точки в системе из двух массивных тел, в которых третье тело с пренебрежимо малой массой, на которое не действуют никакие другие силы, кроме гравитационных сил со стороны этих двух массивных тел, может оставаться неподвижным относительно этих тел. В настоящее время несколько космических аппаратов, в первую очередь, астрофизических обсерваторий, размещены в различных точках либрации Солнечной системы.

*Рис. 4. Многофункциональная пряжа из углеродных нанотрубок, полученная в наши дни по древней технологии.*



Пучки нанотрубок вызывают большой интерес у исследователей, так как из них можно скрутить волокна, нанотрубчатые жгуты. Наиболее привлекательным для коммерческого использования выглядит способ изготовления волокон, который уже более пяти тысяч лет применяется для получения пряжи. А вот процедура получения пряжи и тканей на основе многослойных углеродных нанотрубок (рис. 4) разрабатывается лишь в наши дни<sup>7</sup>. Исследователям из Los Alamos National Laboratory (США) удалось получить нанотрубчатый хлопок, состоящий из длинных многостенных нанотрубок<sup>8</sup>. Материал и правда очень напоминает хлопок, даже имеет такой же цвет и ворсистость, и его можно пряхть. Серый цвет нанохлопка, а не чёрный как у других углеродных материалов, объясняется его малой плотностью – между отдельными нанотрубками находится очень много пустого пространства. Сами нанотрубки сильно спутаны. Хлопок был скручен в волокна при помощи оригинальной методики. Кончик металлической иглы диаметром 25 мкм был покрыт клеящим веществом и опущен в хлопок. Потом при вращении этой иглы образовывались волокна из нанотрубок длиной до 10 см. Подобные ткани на основе многослойных нанотрубок по прочности не уступают стали, а по проводимости могут сравниться с алюминием. И всё же их прочностные характеристики всё ещё не удовлетворяют требованиям, выдвинутому в проекте космического лифта.

Для троса космического лифта нужно научиться «пряхть» жгуты и волокна из одностенных трубок. А такая технология ещё не создана. Однако и в этом направлении уже есть определённые успехи. Эффективный способ повышения прочности нитей, состоящих из большого числа индивидуальных однослойных нанотрубок, разработан недавно в одном из университетов Тайваня<sup>9</sup>. Наблюдения, выполненные с помощью сканирующего электронного микроскопа, показали, что число оборотов на 1 см длины исходного жгута, составляет около 10. Было отобрано

<sup>7</sup> M. Zhang, K.R. Atkinson, R.H. Baughman, Science 306, 1358-1361 (2004); K.R. Atkinson, S.C. Hawkins, C. Huynh, C. Skourtis, J. Dai, M. Zhang, S.L. Fang, A.A. Zakhidov, S.B. Lee, A.E. Aliev, C.D. Williams, R.H. Baughman, Physics B 394, 339-343 (2007).

<sup>8</sup> L. Zheng, X. Zhang, Q. Li, S. B. Chikkannanavar, Y. Li, Y. Zhao, X. Liao, Q. Jia, S. K. Doorn, D. E. Peterson, Y. Zhu, Advanced Materials 19, 2567–2570 (2007).

<sup>9</sup> T.-W. Cheng, W.-K. Hsu Appl. Phys. Lett. 90, 123102 (2007).



несколько жгутов, каждый из которых подвергался закручиванию на 10, 30, 50 и 70 оборотов, соответственно. Это вызывало —некоторое (не более 7%) укорачивание жгутов и существенное (до трехкратного) повышение их плотности, но – самое важное –  $k$ -многократное возрастание модуля Юнга. Так, скручивание на 70 витков приводило к шестикратному увеличению прочности жгутов на разрыв. Если число витков превышало 100, прочность существенно снижалась, что, по мнению авторов, было связано с нарушением прямолинейной формы жгута.

И всё-таки на сегодняшний день кардинальный вопрос, можно ли создать на основе углеродных нанотрубок эффективную и достаточно экономичную технологию изготовления троса для космического лифта, остаётся открытым. Тем временем углеродные нанотрубки проникают и в другие космические технологии.

Известно, что камнем преткновения для сверхдальних пилотируемых полётов, например, экспедиции к Марсу, является необходимость защиты экипажа космического корабля от воздействия радиации. Ранее предполагалось сделать это за счёт использования толстой алюминиевой брони. Этот подход, однако, увеличивает вес аппарата и, соответственно, повышает расход горючего.

Сейчас NASA разрабатывает марсианский аппарат с двумя шестами, на одном из которых будет размещена положительно заряженная металлическая сфера, а на другом – отрицательно заряженная. Диаметр каждой из сфер должен составить от 10 до 20 м, а диаметр жилого блока, также выполненного в форме шара – 50 м. В то время как малые алюминиевые сферы, призванные отражать заряженные частицы от основного блока, будут полыми, жилой блок будет защищён материалом, созданным из углеродных нанотрубок и алюминия. Инженеры НАСА считают, что нанотрубки достаточно легки и прочны, чтобы выдержать бомбардировку ионами в межпланетном пространстве.

Не вызывает сомнения, что и в чисто земных технологиях углеродные нанотрубки вскоре окажутся незаменимыми везде, где необходимо сочетание прочности с гибкостью и малым весом. На их основе уже созданы искусственные мускулы; активные элементы измерительных устройств, определяющих нанометровую структуру поверхностей; композиционные материалы, обеспечивающие высокую прочность при сверхвысоких деформациях; сверхлёгкие и сверхпрочные ткани для одежды пожарных и космонавтов.

Исследователи планируют скомбинировать массив углеродных нанотрубок с различными полимерами для создания материала, который по своим эксплуатационным качествам будет соответствовать мягким тканям человека. Рассматривается вопрос о создании наноподшипников скольжения, нанодрелей и наномонтажных станочков на основе трубок.

### **Вместо заключения**

Разработки новых материалов, приборов и технологий на основе углеродных нанотрубок ведутся сегодня таким широким фронтом, что даже упомянуть их все в журнальной публикации представляется невозможным. За пределами нашего повествования остались работы по легированию нанотрубок, получению так называемых наностручков – одномерных кристаллов фуллеренов внутри нанотрубок, результаты экспериментов по “хранению” водорода. Последнее направление, видимо, довольно перспективно для энергетики будущего.

Не рассказал я и о работах нашей лаборатории по получению фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии на основе углеродных нанотрубок.

В 1992 г. группой Решефа Тенне были предсказаны и синтезированы фуллерены и нанотрубки не из углерода, а из неорганических соединений, которые в объёмной кристаллической форме имеют структуру, подобную слоистой структуре графита. Это  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{VS}_2$ , некоторые оксиды. С тех пор эти материалы и возможность создания на их основе новых технологий также интенсивно исследуются. Недавно наша группа продемонстрировала получение неорганических фуллеренов и нанотрубок с помощью концентрированного солнечного света.

Вероятно, обо всём этом стоит “поговорить” в отдельной публикации. Я надеюсь, что данная статья послужит читателям журнала хорошей отправной точкой для такого разговора.