

# Современные углеродные материалы: что это такое?

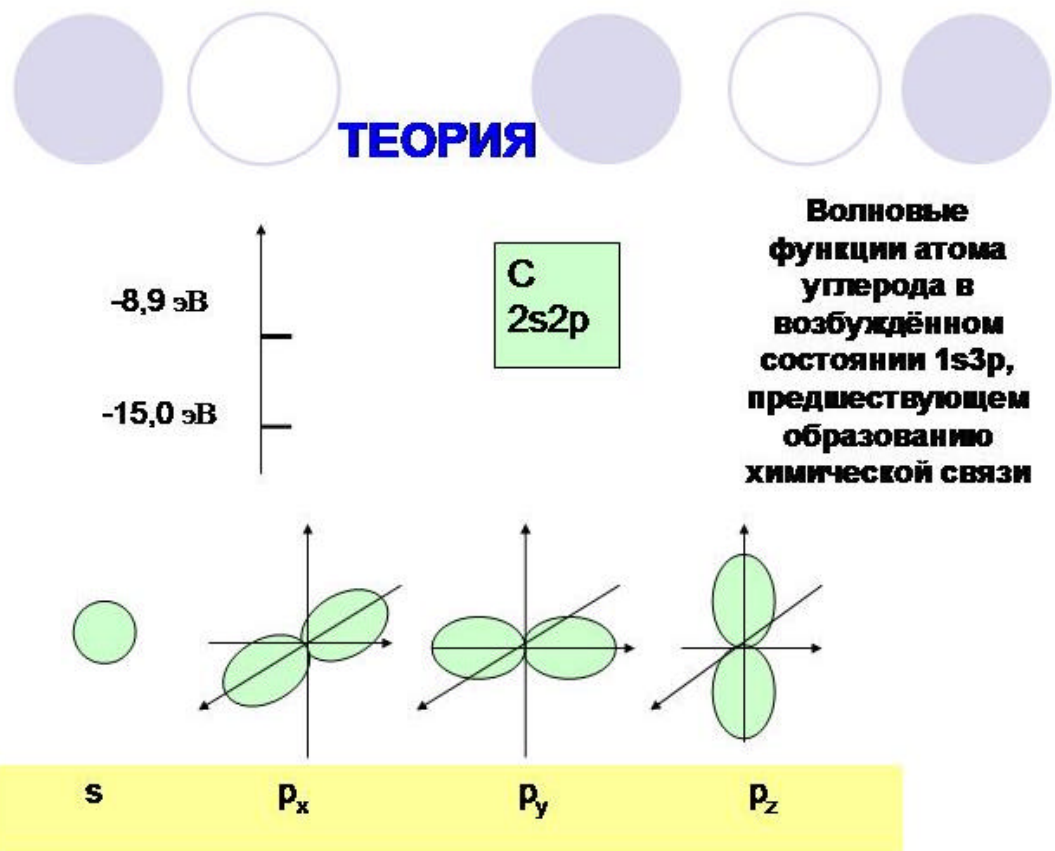
Профессор М.Б.Гусева физфак МГУ  
кафедра физ.электроники

## План

- Валентные состояния и аллотропные формы углерода
- История и методы синтеза углеродных форм
- Механические и электродинамические свойства углеродных модификаций
- Применение углеродных материалов
- Углеродная микроэлектроника
- Линейно-цепочечный углерод:
  - а) атомная структура
  - б) энергетическая структура
  - в) эмиссионные свойства ( источники света, дисплеи, ТЭПы)
  - г) медико-биологические свойства.

# История

- Углерод был признан химическим элементом "carboneum"- в 1789 Лавуазье
- Атомный вес 12
- Температура плавления выше 3500С



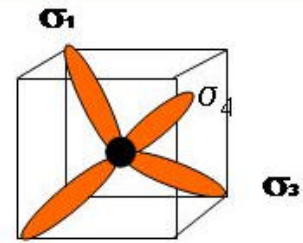
## Гибридные функции атома углерода $sp^3$ -гибридизация (тетраэдрическая)

$$\sigma_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$$

$$\sigma_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$$

$$\sigma_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$$

$$\sigma_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$$

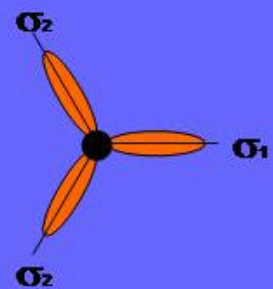


## ● $sp^2$ -гибридизация (тригональная)

$$\sigma_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(s + \sqrt{2}p_x)$$

$$\sigma_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(s + \frac{1}{\sqrt{2}}(-p_x + \frac{\sqrt{3}}{2}p_y)\right)$$

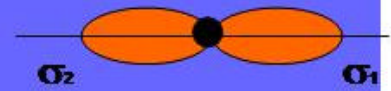
$$\sigma_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(s - \frac{1}{\sqrt{2}}(p_x + \frac{\sqrt{3}}{2}p_y)\right)$$



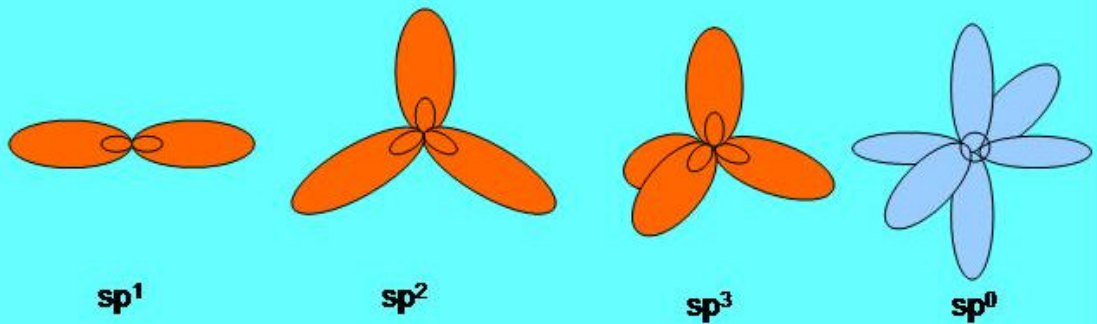
●  **$sp^1$  -гибридизация (линейная)**

$$\sigma_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_x)$$

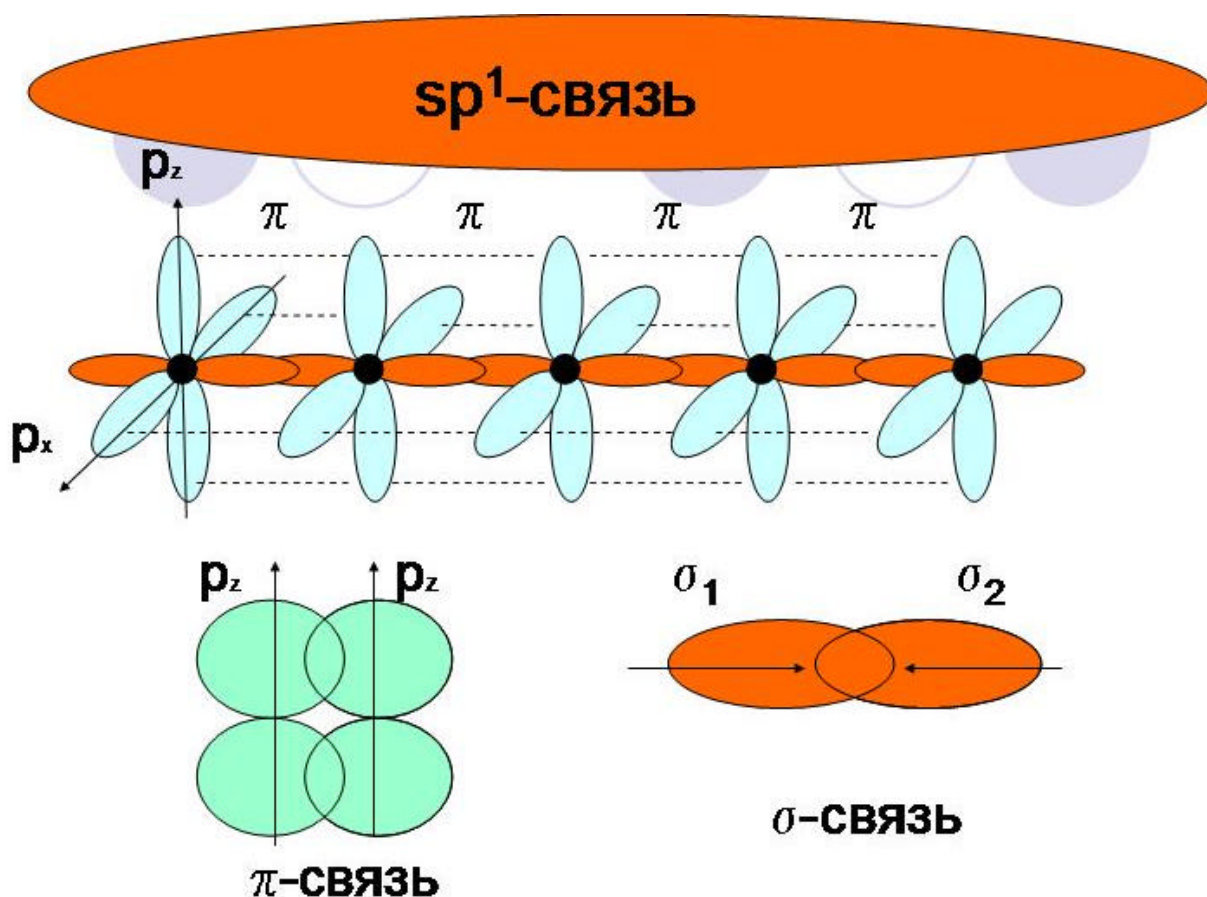
$$\sigma_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_x)$$



**Конфигурации гибридных орбиталей**

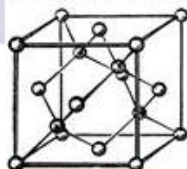






## Основные аллотропные формы углерода

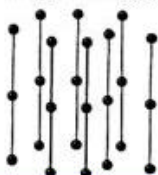
**Алмаз ( $sp^3$ )**



Vandy, General Electric, 1953 синтез алмаза из графита (алмазные порошки)

Спицын Б.В., 1967 (CVD-процесс,  $CH_4$ , алмазные плёнки),

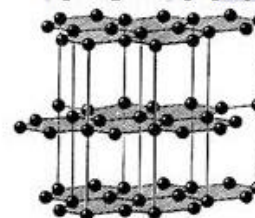
**Карбин ( $sp^1$ )**



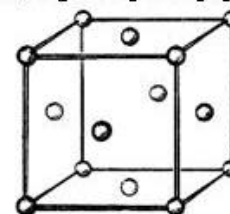
Сладков А.М., Кудрявцев Ю.П., 1960, ИНЭОС (аморфные и мелкодисперсные порошки,  $d < \text{Å}$ )

Гусева М.Б., Бабаев В.Г., Хвостов В.В. МГУ, 1990 (монокристаллические плёнки)

**Графит ( $sp^2$ )**



**ГЦК-углерод ( $sp^0$ )**



Гусева М.Б., Бабаев В.Г., Хвостов В.В. 1985 - нанокристаллы, 2000 - CVD-плёнки, физфак МГУ

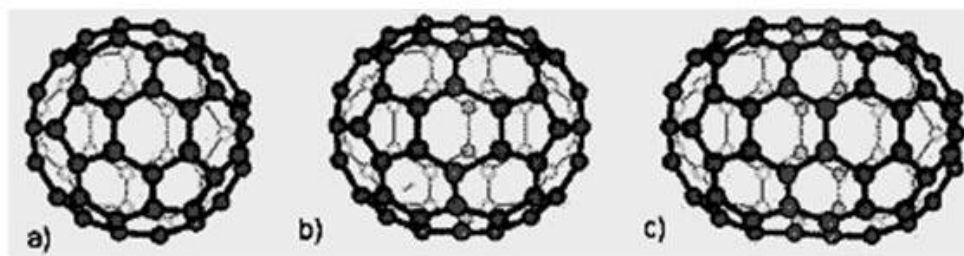
# Производные аллотропные формы углерода. Фуллерены $sp^n$ $2 < n < 3$

Kroto, Smalley (1985) – лазерное испарение углерода

$C_{60}$

$C_{70}$

$C_{80}$



$n=2,28$

Число атомов углерода в фуллерене от 20 до  $10^5$

# Производные аллотропные формы углерода.

## Нанотрубки $sp^n$ $2 < n < 3$

Чернозатонский Л.А., Россия (1991),  
электронное испарение углерода),  
Sumo & Iijima, NEC (1991)

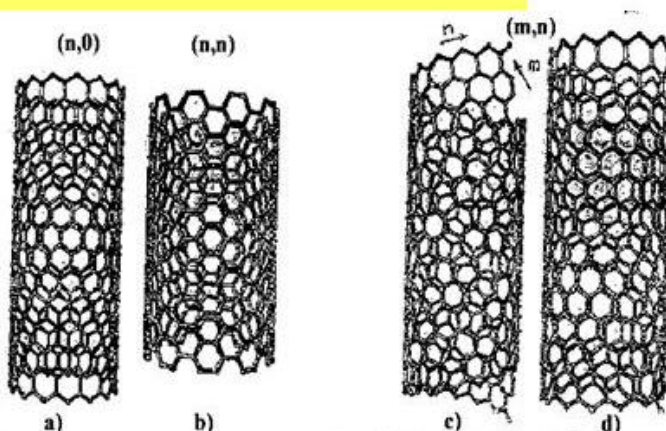
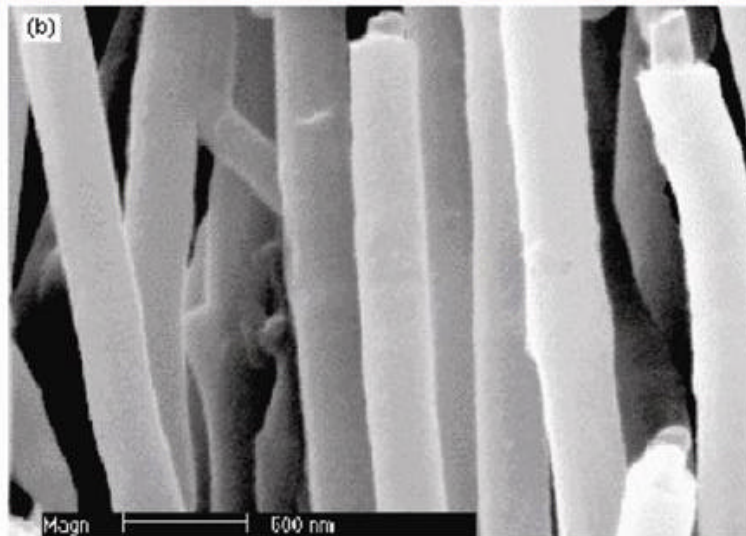


Рисунок 4. Углеродная нанотрубка с геометрией (а) "зиг-заг", (б) "кресло". Углеродная нанотрубка с различной киральностью: (с), (д)

## Изображение нанотрубок в растровом микроскопе



 Applied Nanotech, Inc.

## Свойства углеродных форм

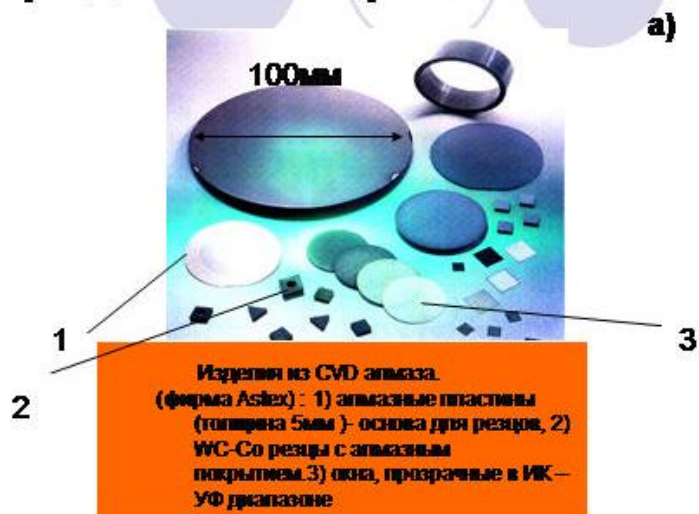
Свойства	Алмаз	Графит	ЛЦУ	ГЦК-углерод	Нанотрубки
Плотность $g/cm^3$	3.5	2.2	1.3	1.75	1.4
Прочность GPa	10	0.025	1500*	8	300
Твердость (по шкале Мооса)	10*	1	4-9	8	3
Удельное сопротивление Ом·см	$10^{12}$	$13 \cdot 10^{-8}$	$\sim 10$	$\sim 10^4$	$14 \cdot 10^{-7}$
Ширина запрещенной зоны (эВ)	5.6	$\sim 0$	1-2	2-3	0-2
Подвижность электронов $cm^2/V \cdot sec$	1000	$\sim 10^4$	$10^{6*}$	-	$\sim 10^4$
Работа выхода эВ	4,5	4,5	0,43*	-	4,5

\*рекордные значения



## Применение углеродных материалов

- **Механические применения:** буры и резцы на основе алмаза (рис. а), сверхпрочные, высокомодульные графитные волокна для авиации и ракетостроения, сверхпрочные нити на основе нанотрубок и ЛЦУ, композитные материалы, нановесы (рис. б).



Нановесы (электронный микроскоп).  
 Нанотрубка диаметром 310 нм ее конце  
 частицей массой 22 10<sup>-15</sup>Гр. Резонансная  
 частота нанотрубки  $\nu_1 = 3,28$  мГц,  
 нанотрубки с частицей  $\nu_2 = 966$  нГц.



## Применение углеродных материалов

- **Оптические применения:** УФ и ИК оптика (алмазные пластины (рис. б,в))
- источники света нового поколения (нанотрубки, ЛЦУ),



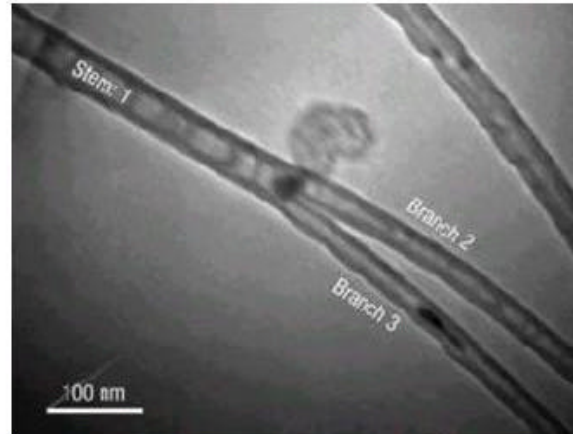
Алмазное окно



# Применение углеродных материалов

г)

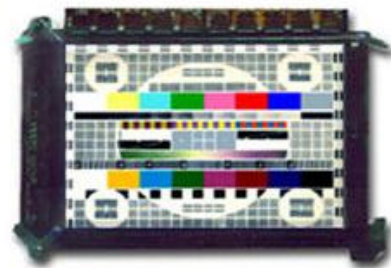
- **Применения в микроэлектронике:** транзистор (на основе алмаза), нанотранзисторы (на основе нанотрубок (рис. г), алмазные чипы, нанопровода (нанотрубки, ЛЦУ), аккумуляторные батареи Li - ЛЦУ).



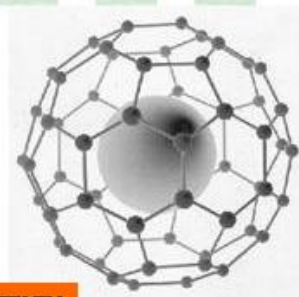
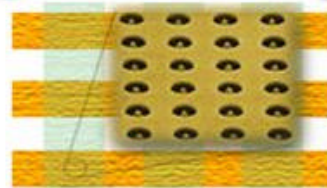
Нанотранзистор: Y-образная нанотрубка с ответвлением, наполненным Fe и Ni частицами. Подавая напряжение на верхнюю часть, можно контролировать поток электронов между нижними усиками.

# Применение углеродных материалов

- **Применение в электронике** Высокоэффективные электронные эмиттеры на нанотрубках и ЛЦУ, сверхяркие дисплеи (рис. д) и лазеры на холодной эмиссии
- **Медицина и экология** (в стадии активной разработки): хирургические нити (ЛЦУ), лекарство от рака (эндодральные комплексы фуллеренов, рис. е), волокнистые адсорбенты (на основе графита и ЛЦУ), биосовместимые покрытия на эндопротезы (ЛЦУ).



д)



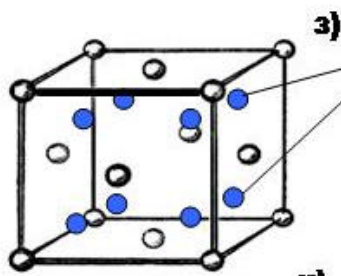
е)

Эндодральный комплекс фуллерена с атомом активирующего нуклеотида.

# Применение углеродных материалов

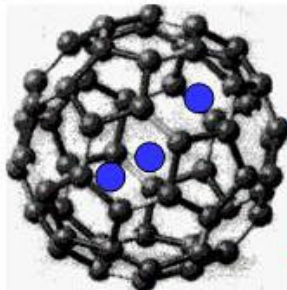
Применения в энергетике:

Накопители водорода для топливных элементов *рис. ж* (ГЦК-углерод, *рис. з* фуллерены, *рис. и*, ЛЦУ). ТЭП на ЛЦУ

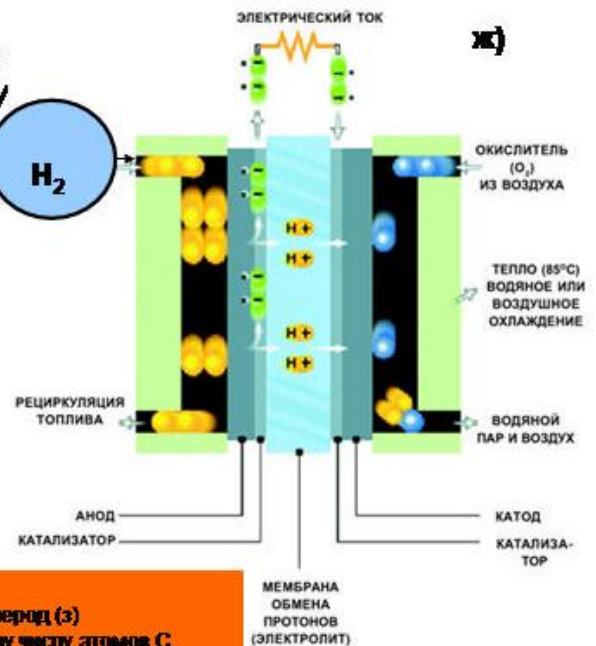


$H_2$

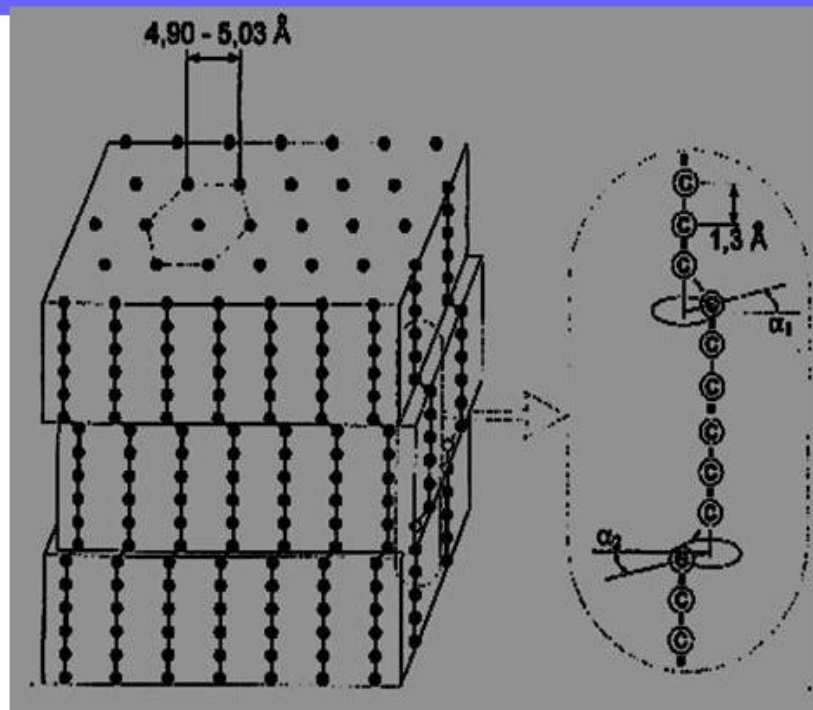
$$\frac{M_H}{M_C} = 16\%$$



Углеродные накопители водорода: ГЦК углерод (з) — число молекул  $H_2$  — удвоенному числу атомов С. Эндоразрядный комплекс фуллерена с водородом: Три молекулы  $H_2$  на один  $C_{70}$ .

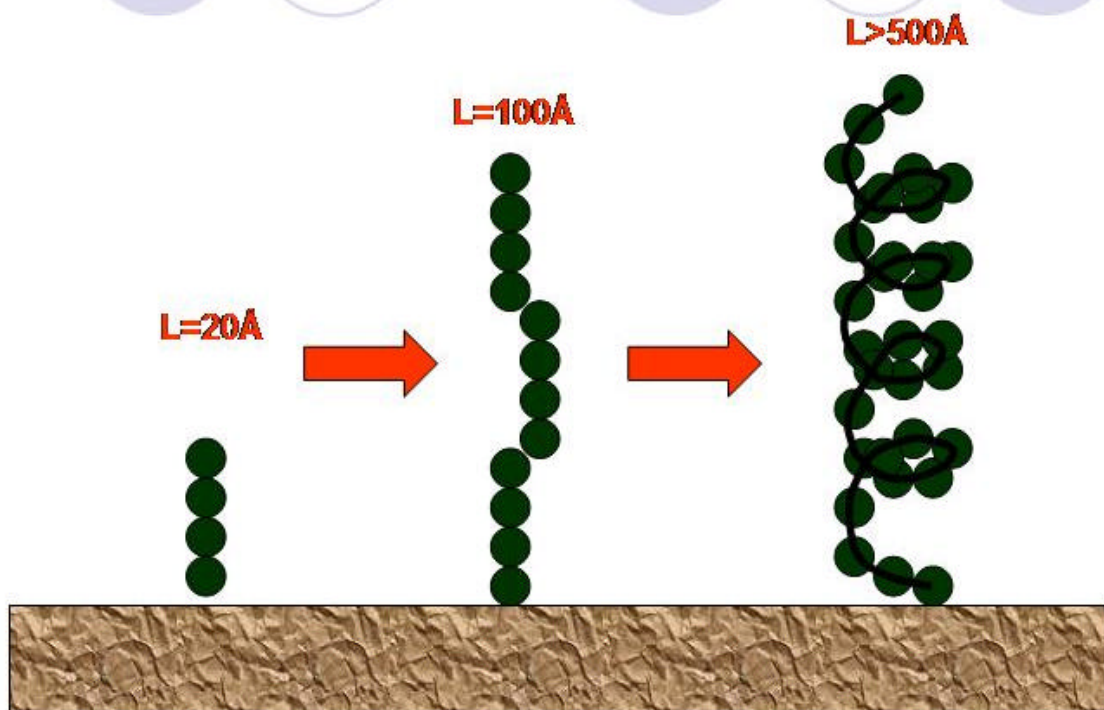


## Структура пленок ЛЦУ

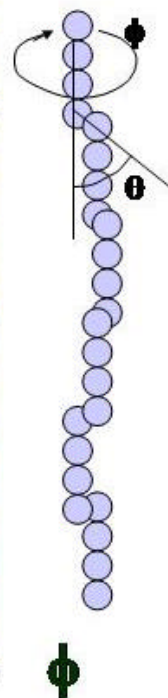
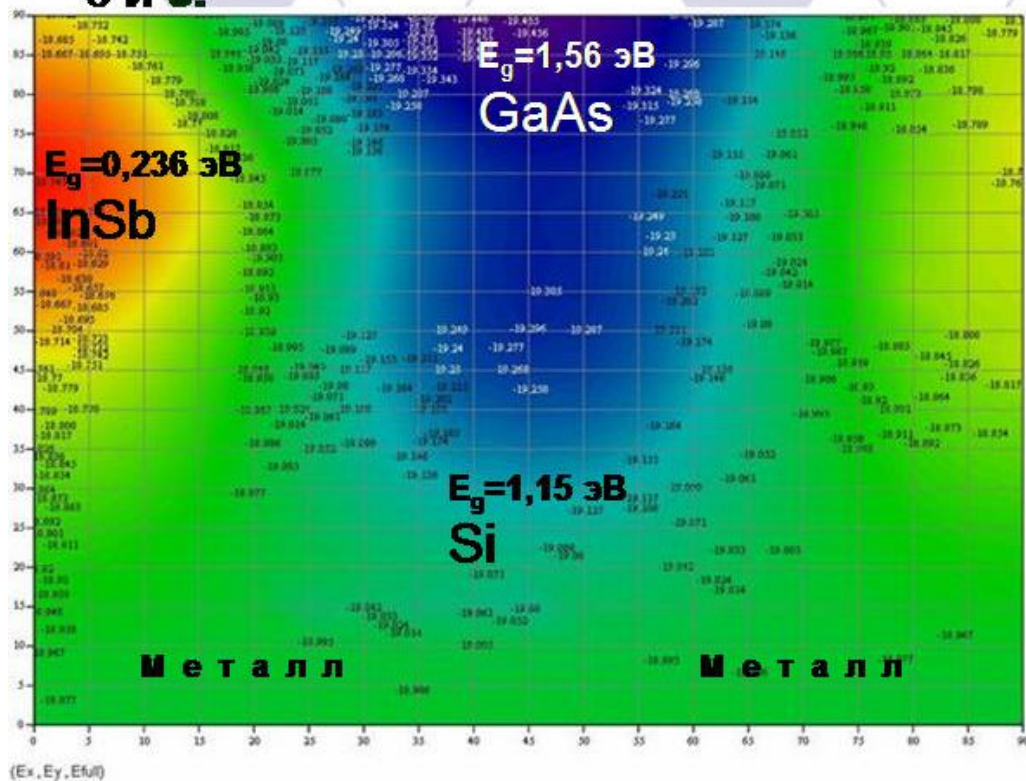




# Структура пленок ЛЦУ в зависимости от толщины $L$

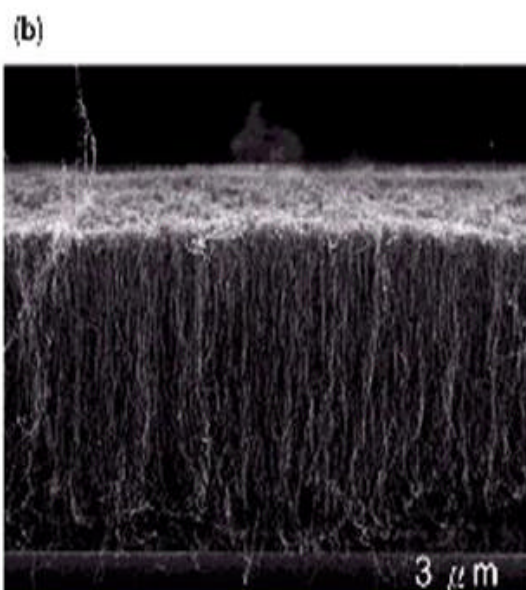
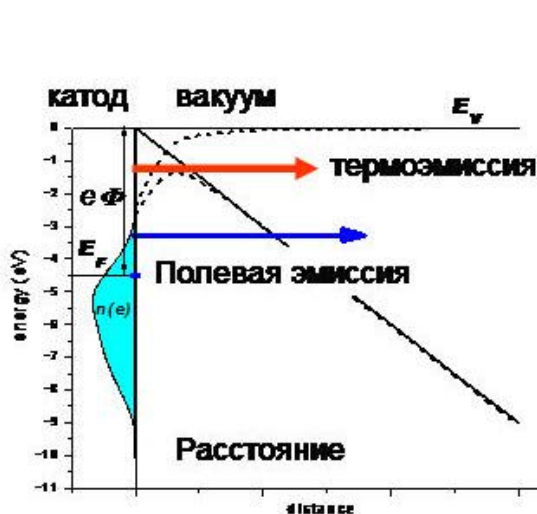


## Электронные свойства углеродных спиралей ЛЦУ в зависимости от параметров $\theta$ и $\phi$



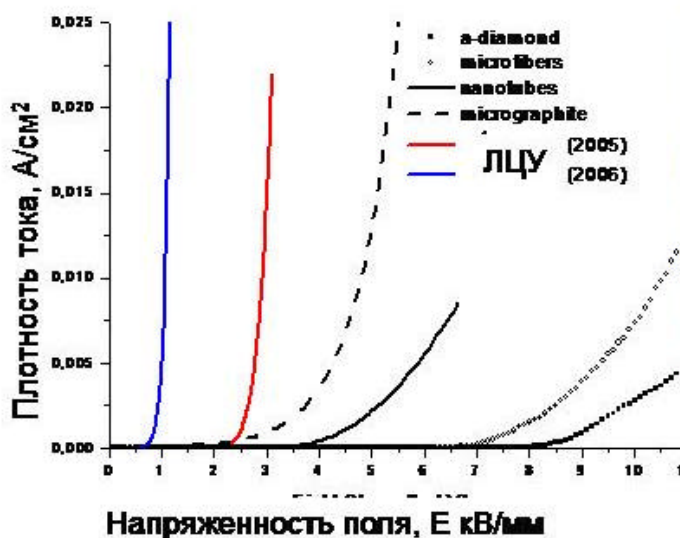


# Эмиссионные свойства углеродных материалов



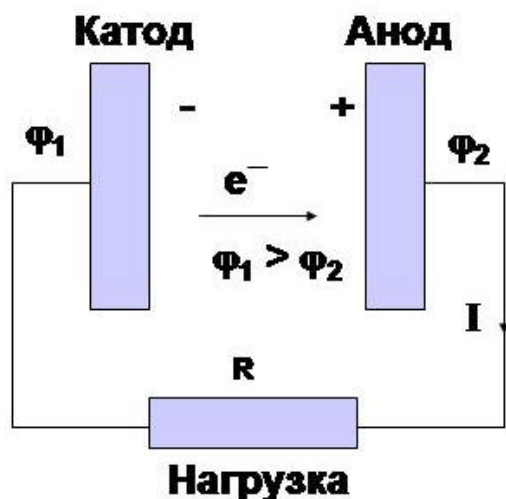
Нанотрубки (работа выхода электронов  $\Phi=4,5$  эВ)-эммитеры на полевой эмиссии.  
 ЛЦУ (работа выхода  $\Phi=0,43$  эВ)-эммитеры на термоэмиссии

# Эмиссионные свойства углеродных материалов



Источник света на ЛЦУ

# Принцип действия ТЭПа



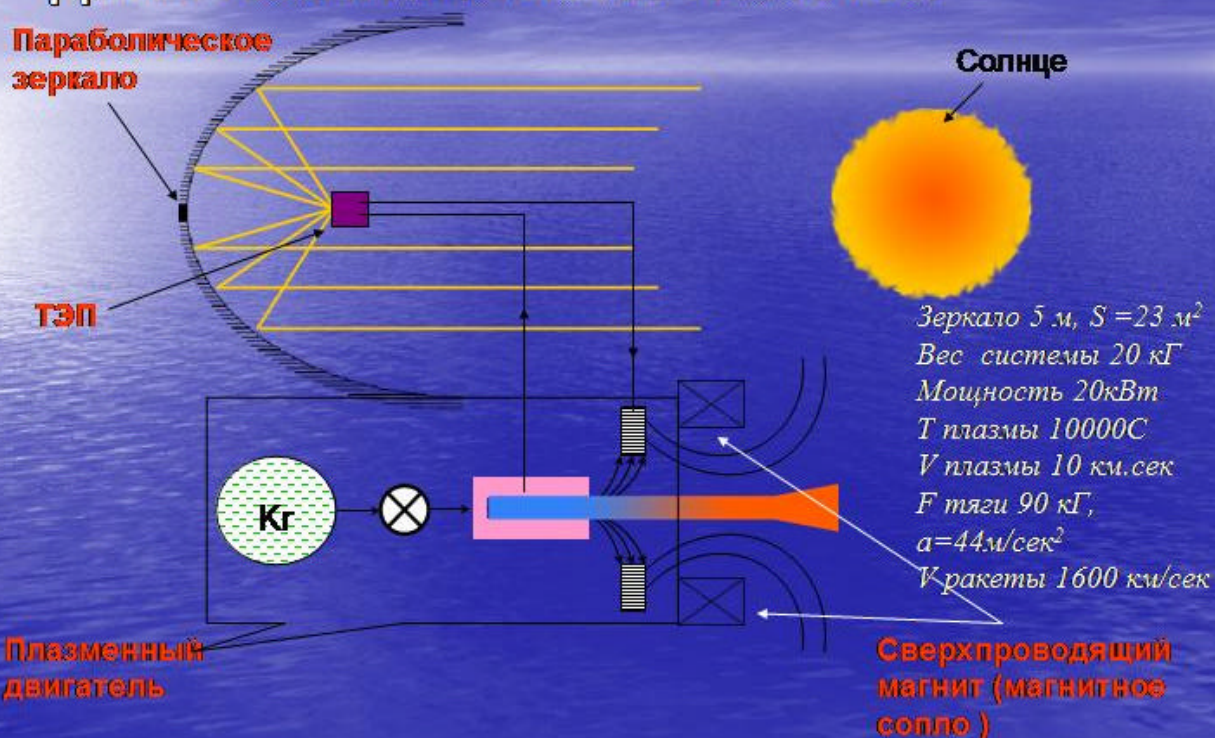
$$\text{КПД} = \frac{IU}{I\Phi_1} = \frac{\Phi_1 - \Phi_2}{\Phi_1}$$

При  $\Phi_1 - \Phi_2 = 0,5 \text{ эВ}$   
КПД = 10%

$\Phi_1$  (вольфрам) = 4,5эВ  
 $\Phi_2$  (ЛЦУ) = 0,43эВ  
при  $\Phi_1 - \Phi_2 = 4 \text{ эВ}$   
КПД = 89%

$$U = \Phi_1 - \Phi_2$$

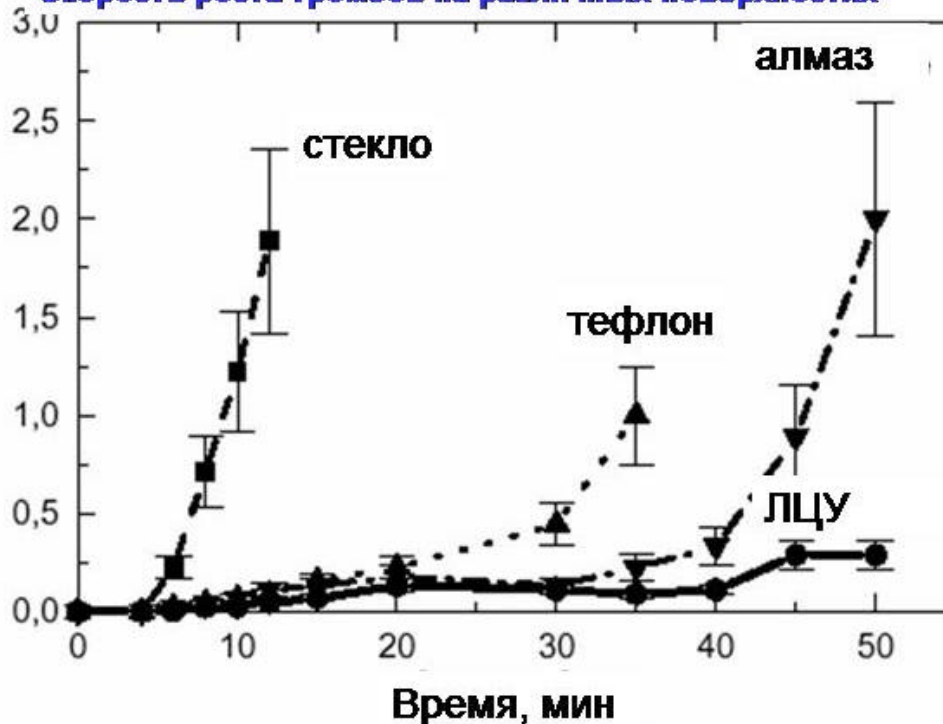
## Проект плазменного двигателя для межпланетных полетов





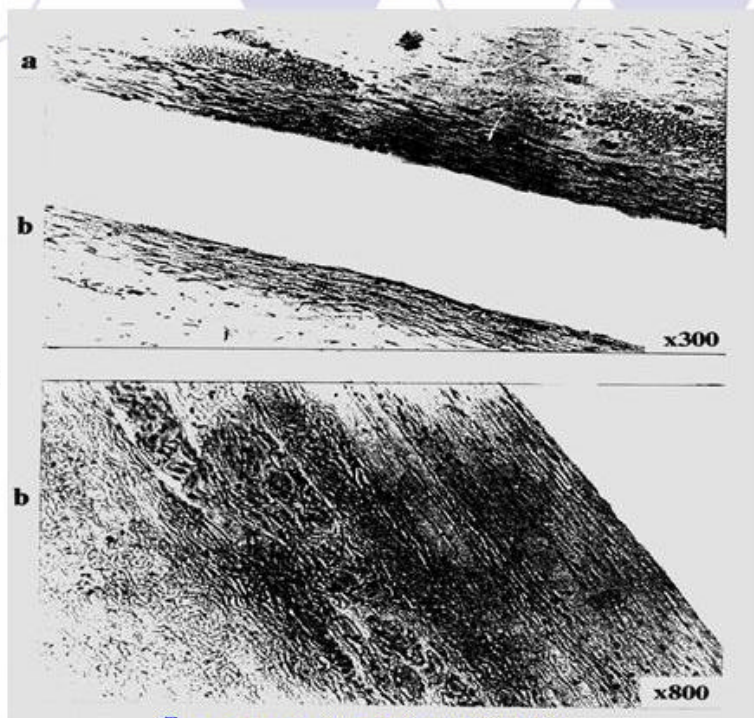
## ЛЦУ – в медицине

Скорость роста тромбов на различных поверхностях



## ЛЦУ в медицине

Макроскопическая картина состояния ткани вокруг опытных образцов б) с ЛЦУ покрытием отличалась более тонкой и более прозрачной капсулой по сравнению с контрольными образцами а)-силиконовая резина. Коллагеновые волокна расположены параллельно. Формирование соединительной ткани капсулы в контрольной группе (без покрытия) отличалось следующим образом: во-первых, контуры капсулы были неровные, извилистые, разной толщины. Коллагеновые волокна залегают хаотично, патологические сосудистые реакции.



Соединительная капсула.  
(институт им. А.В. Вишневского)