

Аэрозольный синтез однослойных углеродных нанотрубок и их применение

А.Г.Насибулин, С.Д.Шандаков, М.Ю.Тиммерманс, Э.И.Кауппинен

Университет Аалто

02150 Эспоо, ул. Пуумиехенкуйя, 2, Финляндия, факс + 358(9)2451–3517

Кемеровский государственный университет

650043 Кемерово, ул. Красная, 6, факс + 7(384)258–3885

Рассмотрены методы аэрозольного химического синтеза однослойных углеродных нанотрубок. Отмечены особенности и достоинства этих методов. Обсуждена возможность контроля процессов роста и осаждения однослойных нанотрубок из газовой фазы. Показано, что нанотрубки, полученные аэрозольным синтезом, можно непосредственно использовать в различных областях техники.

Библиография — 171 ссылка.

Оглавление

I. Введение	805
II. Методы аэрозольного синтеза	807
III. Контроль и оптимизация аэрозольного синтеза	810
IV. Применение однослойных углеродных нанотрубок	815

I. Введение

Интерес к исследованиям углеродных нанотрубок (УНТ) был инициирован в 1991 г. публикацией профессора Ииджимы,¹ в которой он описал структуру углеродных нанотрубок с двумя и более слоями. В 1993 г. Ииджима и Ичихаши,² а также Бетьюн с соавт.³ независимо друг от друга опубликовали результаты исследований по синтезу однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Однако изучение УНТ началось

задолго до этого. Вероятно, впервые они были синтезированы в конце XIX в.,⁴ а подтверждение их трубчатой структуры получено только в середине XX в. — после того, как стали доступны исследования с помощью просвечивающего электронного микроскопа.^{5,6} Впоследствии исследованиям УНТ и нановолокон было посвящено много публикаций как в зарубежной, так и в отечественной печати.^{7–17} Синтез УНТ относят к одному из важнейших достижений в области материаловедения за последние 50 лет.¹⁸

Углеродные нанотрубки и особенно ОУНТ обладают уникальными механическими, тепловыми и электрическими свойствами.^{19–21} Однослойные углеродные нанотрубки — наиболее прочные из всех известных материалов, они характеризуются исключительно высоким модулем Юнга.^{22,23} Большой интерес для многих практических приложений представляет их высокая продольная теплопроводность. Возможно получение УНТ со свойствами как полупроводников, так и металлов, их устойчивость к пропусканию высоких токов — важное качество, использующееся в микро- и наноэлектронике для создания быстрodeйствующих транзисторов, элементов памяти, сенсоров, переключателей, а также для применения в качестве проводников в интегральных схемах. В настоящее время все более широкое распространение приобретают композиционные материалы на основе УНТ. Нанотрубки, введенные в матрицу, существенно изменяют ее тепло- и электропроводность, а также оптические и механические свойства.^{24–27}

Методы синтеза УНТ можно классифицировать в соответствии со способами атомизации углерода на физические и химические, основанные на каталитическом разложении углеродсодержащих соединений.

А.Г.Насибулин. Доктор технических наук, доцент кафедры прикладной физики Университета Аалто.

Телефон: + 358 – 50339 – 7538, e-mail: albert.nasibulin@hut.fi

Область научных интересов: синтез, свойства и применение углеродных нанотрубок и металл-оксидных нанонитей.

С.Д.Шандаков. Кандидат физико-математических наук, заведующий кафедрой экспериментальной физики КемГУ.

Телефон: (384)258 – 3195, e-mail: sergey.shandakov@gmail.com

Область научных интересов: углеродные нанотрубки, электрические и оптические свойства наночастиц, аэрозольный CVD-синтез.

М.Ю.Тиммерманс. Аспирант кафедры прикладной физики Университета Аалто. Телефон: + 358 – 40515 – 2736,

e-mail: marina.timmermans@hut.fi

Область научных интересов: синтез, свойства и применение углеродных нанотрубок.

Э.И.Кауппинен. Профессор той же кафедры.

Телефон: + 358 – 40509 – 8064, e-mail: esko.kauppinen@aalto.fi

Область научных интересов: синтез, свойства и применение углеродных нанотрубок и металл-оксидных нанонитей.

Дата поступления 19 апреля 2010 г.

Физические способы синтеза нанотрубок, включающие процессы возгонки и десублимации углерода, можно реализовать под действием дугового разряда, лазерного или индукционного нагрева.^{3, 28, 29} К их основным недостаткам относят большой расход энергии на возгонку, необходимость использования пониженных давлений, низкий выход продукта, относительно высокую себестоимость источника углерода (графита), а также сложность автоматизации и промышленного масштабирования. Кроме того, нанотрубки, синтезированные методом возгонки – десублимации, находятся в запутанной форме (в виде пучков), их необходимо разделить и очистить химическими методами.

Химические способы синтеза основаны на каталитическом разложении предшественников углерода. Его очевидным преимуществом является возможность роста углеродных нанотрубок при относительно низких температурах (~ 600–1000°C). Среди химических методов можно выделить метод «с катализатором на носителе» (substrate supported catalyst)^{30–32} и метод «летучего катализатора» (floating catalyst).^{33–35} В первом методе процесс разложения предшественника углерода и рост УНТ происходят на катализаторе, находящемся на поверхности подложки. Подложкой может служить окисленный монокристаллический кремний,³⁶ кварцевое стекло,³⁷ графит,³⁸ а также вещества с развитой поверхностью — SiO₂,³⁹ MgO,^{40, 41} Al₂O₃,⁴² CaCO₃,⁴³ цеолиты.⁴⁴ В методе летучего катализатора УНТ растут на поверхности частиц, взвешенных в газе, т.е. в виде аэрозолей, поэтому его часто называют аэрозольным.

Катализаторами роста нанотрубок обычно служат переходные металлы — Fe, Ni и Co. Их роль сводится к накоплению углерода и его сегрегации в виде УНТ или нановолокон, что обусловлено хорошей растворимостью углерода в этих металлах. Во многих процессах наряду с катализаторами используют промотирующие агенты. Так, небольшие добавки серы или серосодержащих соединений (тиофена и сероводорода),^{45–51} а также соединений фосфора (трифенилфосфина)⁵² могут значительно повысить выход нанотрубок. В последнее время появились работы (см., например,^{53–56}), указывающие на возможность использования не только Au, Cu, Ag, которые ранее было трудно представить в виде катализаторов роста нанотрубок ввиду ограниченной растворимости в них углерода, но и других элементов и соединений — Pd, Pt, Mn, Mo, Cr, Sn, Mg, Al, Si, SiC, Ge, Al₂O₃. Во многих случаях каталитическая активность частиц определяется их размером и специфической обработкой непосредственно перед синтезом. Кроме того, показана возможность роста УНТ без традиционного нанесения металлического катализатора:^{57–60} катализатор заменили мельчайшие осколки подложки и частицы оксида кремния, полученные соответственно при физическом воздействии на подложку и при послойном осаждении атомных слоев. В качестве катализатора удалось использовать даже наночастицы алмаза и получить при этом ОУНТ, не содержащие других элементов, кроме углерода.⁵⁹

Наиболее часто в качестве источников углерода в химическом синтезе используют метан, ацетилен, этиловый спирт, этилен и монооксид углерода.^{45, 61–66} Практически любое углеродсодержащее вещество можно применять для синтеза УНТ. Так, были успешно протестированы органические полимеры, натуральные источники, такие как камфорные соединения, терпентинное и эвкалиптовое масла, а также полезные ископаемые (например, уголь), керосин, сжиженные нефтяной, природный и угольный газы.^{45, 67–69}

Метод химического осаждения из газовой фазы — один из наиболее перспективных для синтеза УНТ в контролируе-

мых условиях. В зависимости от поставленных целей можно выделить следующие направления получения УНТ:

— крупномасштабный синтез УНТ для их последующей очистки и дальнейшего использования в различных практических приложениях;

— синтез УНТ определенной чистоты и заданной морфологии для непосредственного применения.

Каждое из этих направлений имеет свои особенности. Формированию первого подхода способствуют хорошо развитые методы очистки УНТ. Кроме того, возможность функционализации УНТ открывает новые перспективы для дальнейшего манипулирования ими в водной или органической средах с целью последующего использования, в том числе для введения в композиционные материалы. В последние годы разработаны методы разделения УНТ по свойствам (на металлические и полупроводниковые)^{70, 71} и даже выделения трубок с определенной хиральностью.^{72, 73} Несомненно, многотоннажное производство будет определять области применения УНТ, основанные на их массовом использовании (в первую очередь в композиционных материалах), которые в настоящее время существенно ограничены из-за высокой стоимости и малой доступности наноматериалов.

При получении УНТ в соответствии со вторым подходом минимизируются промежуточные стадии между синтезом и использованием нанотрубок. В рамках промышленного производства это означает синтез на определенном носителе или аэрозольный синтез и последующее осаждение либо переносе УНТ на подложку, на которой они непосредственно будут использоваться. Это позволяет избежать трудоемких этапов очистки УНТ от катализатора и носителя, а также диспергирования УНТ в жидкостях перед их осаждением на подложку. Аэрозольный синтез, позволяющий получать относительно чистые и высококачественные ОУНТ в непрерывном режиме, является наиболее предпочтительным для развития данного подхода.

Необходимо отметить, что требования к чистоте УНТ определяются их применением, а для использования во многих приложениях совсем не обязательна 100%-ная чистота. Каталитические частицы, инкапсулированные в углеродные нанотрубки, часто не оказывают никакого влияния, а иногда улучшают свойства УНТ для некоторых приложений. Например, на основе нашего опыта мы можем утверждать, что даже 2–8 ат. % примеси железа, инкапсулированного в углеродные нанотрубки, существенно не влияют на электрические и оптические свойства пленок из ОУНТ.

Важное достоинство аэрозольного синтеза — возможность непосредственного осаждения и переноса ОУНТ с фильтра, на который они осаждаются из газовой фазы, практически на любую поверхность путем прижатия фильтра к подложке, как при нагревании (термическое пресование),⁷⁴ так и при комнатной температуре (метод сухого переноса).⁷⁵ Дополнительные преимущества такого синтеза заключаются в возможности непрерывного определения качества УНТ, контроля их параметров (таких как диаметр и даже хиральность) и морфологии (например, получение пучков ОУНТ, скрученных в кольца или упорядоченно уложенных), а также отделения в газовой фазе индивидуальных ОУНТ от трубок, спутанных в пучки.

Несмотря на большое число публикаций, посвященных УНТ в целом, как в зарубежных,^{29, 45, 61, 76–80} так и в отечественных^{41, 62–64, 66, 81–88} изданиях, аэрозольный химический синтез до сих пор остается без должного внимания. В первую очередь это можно объяснить относительной сложностью проведения экспериментов. Аэрозольный синтез требует точного соблюдения параметров проведения эксперимента, так

как процессы разложения источников углерода и роста УНТ в газовой фазе протекают быстро (за секунды). В данном обзоре предпринята попытка обобщить опубликованные к настоящему времени данные по методам аэрозольного синтеза углеродных нанотрубок и их последующему применению в таких высокотехнологичных областях, как электроника, оптика и электрохимия.

II. Методы аэрозольного синтеза

Один из наиболее распространенных способов синтеза ОУНТ основан на термическом разложении паров углеводородов (обычно совместно с парами тиофена). Этот метод был использован Оберлином с соавт.⁸⁹ еще в 70-х годах XX в. Практически все последующие работы по сути являются развитием методов синтеза углеродных нановолокон, разработанных Эндо.⁹⁰

Первые публикации по аэрозольному синтезу ОУНТ появились в конце 90-х годов XX в. Химический синтез ОУНТ, в котором использовался поток смеси бензол–ферроцен–тиофен, нагретой до 1100–1200°C, был предложен Ченгом с соавт.^{46,91} в 1998 г. Примерно в то же время ОУНТ были синтезированы при пиролизе C_2H_2 с использованием

пентакарбонила железа и металлоценов подгруппы железа.^{92,93} Синтез многослойных УНТ методом летучего катализатора был проведен Си с соавт.^{52,94} Однако во всех этих экспериментах сбор образца осуществлялся не из газовой фазы, а со стенок реактора.

Опубликовано множество работ, авторы которых использовали аэрозоль. Но не все эти работы касаются аэрозольного синтеза, так как зачастую рост УНТ протекает не на поверхности частиц, взвешенных в газовой фазе, а на стенках реактора или на подложках, помещенных в реактор.^{94–99} Обычно в таких реакторах выдерживается определенное время синтеза, и режим не является непрерывным, как в аэрозольном методе. Иногда в виде аэрозоля осуществляется лишь ввод предшественников углерода и катализатора. Аэрозоль может создаваться с помощью СВЧ-генератора и различных распылителей, а также за счет ионизации в электрическом поле. Поэтому в названиях этих методов используется словосочетание «при помощи аэрозоля» (aerosol-assisted methods).

Первым «истинно» химическим методом аэрозольного синтеза является процесс HiPco (High Pressure carbon monoxide), разработанный в 1999 г. аспирантом университета Райс (Хьюстон, США) Николаевым,^{100,101} работавшим в

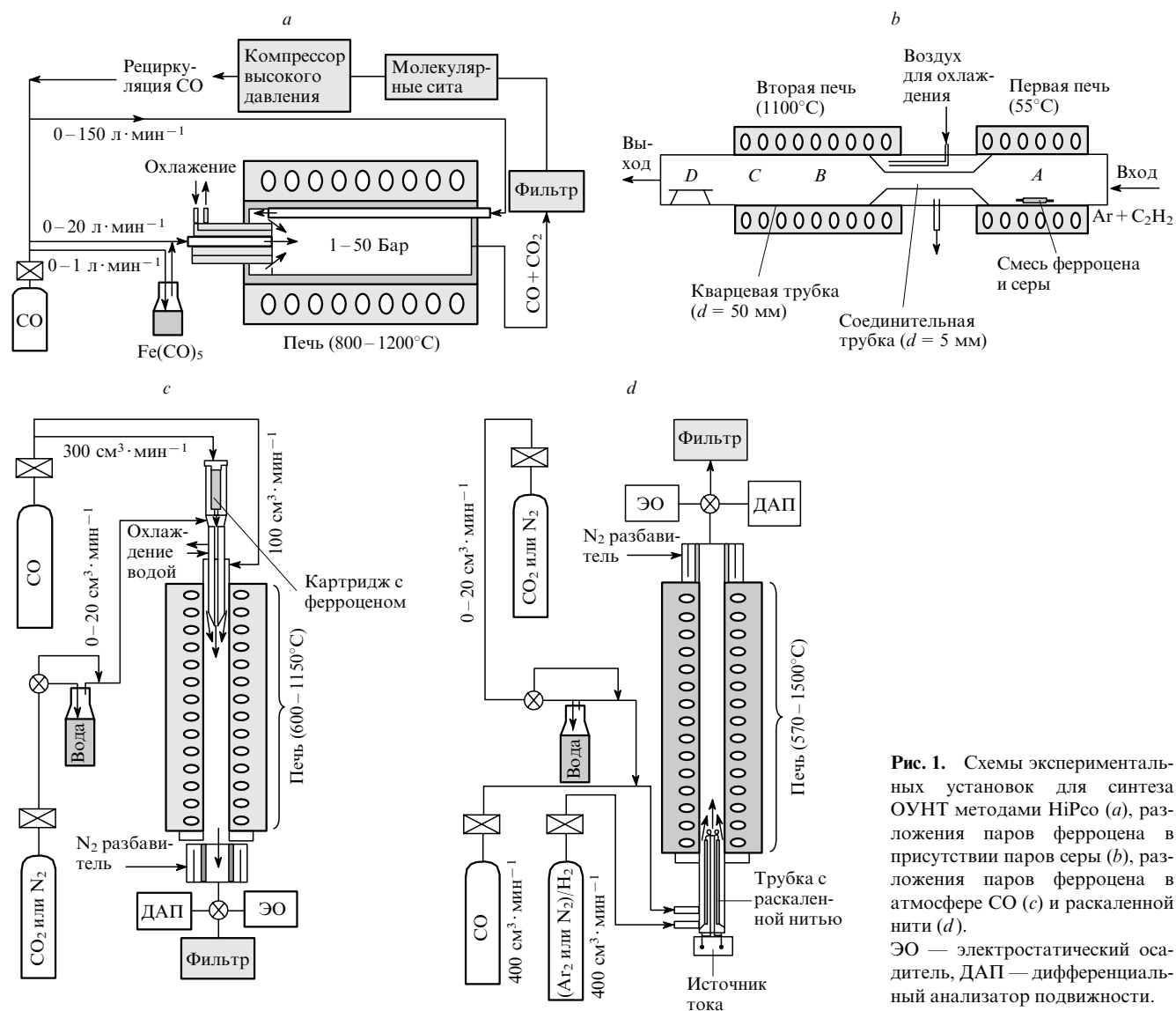


Рис. 1. Схемы экспериментальных установок для синтеза ОУНТ методами HiPco (а), разложения паров ферроцена в присутствии паров серы (б), разложения паров ферроцена в атмосфере CO (с) и раскаленной нити (д). ЭО — электростатический осадитель, ДАП — дифференциальный анализатор подвижности.

группе лауреата Нобелевской премии по химии за 1996 г. Р.Смолли. Это один из первых химических методов, который позволил получить граммовые количества ОУНТ.¹⁰² Метод основан на каталитическом диспропорционировании СО на поверхности частиц железного катализатора по реакции



при высоких (до 50 бар) давлениях (рис. 1,а).¹⁰⁰ Пары предшественника катализатора Fe(CO)_5 вводятся в реактор с холодным потоком СО и турбулентно смешиваются с горячим СО. Синтезированные ОУНТ собираются путем фильтрации потока в холодной части реактора. Газообразный CO_2 удаляется при прохождении потока через молекулярные сита. Очищенный газообразный СО снова сжимают и вводят в реактор. Рециркуляция СО необходима в связи с его низкой степенью разложения. Как правило, мольная доля CO_2 после реактора не превышает 0.005%. Процесс NiRco позволяет получать ОУНТ с чистотой до 97% и выходом $\sim 500 \text{ мг} \cdot \text{ч}^{-1}$ (см.¹⁰²). В настоящее время в университете Райс работает седьмое поколение этих реакторов, отличающихся от предшествующих геометрией ввода и смешивания потоков в реакторе и конструкцией теплообменника.

Спустя примерно год после первой статьи, посвященной NiRco -методу, Блад с соавт.³⁴ опубликовал результаты исследования диспропорционирования СО в диапазоне температур 700–1000°C при атмосферном давлении и малых добавках ацетилена и водорода. Позднее прототип установки NiRco был использован для производства ОУНТ путем термического разложения ферроцена в атмосфере аргона, т.е. без дополнительных источников углерода.¹⁰³

Японскими учеными^{104,105} разработан аэрозольный метод синтеза ОУНТ, основанный на использовании каталитических частиц железа в коллоидном растворе (в виде мицелл). Частицы вводятся в горячий реактор в составе углеводородных аэрозольных капель. Это приводит к испарению источника углерода и росту ОУНТ на поверхности каталитических частиц. Такой метод получил название DIPS (Direct Injection Pyrolytic Synthesis).^{47,104–106} Впоследствии каталитические частицы заменили их предшественником — ферроценом.^{107,108} При исследовании влияния различных ароматических углеводородов на конечный продукт было показано, что наилучшим источником углерода в этом методе являются соединения содержащие sp^2 -гибридизованные атомы углерода, такие как стирол, аллилбензол и дивинилбензол.¹⁰⁷

Группа профессора Уиндла^{48,109–111} из Кембриджского университета разработала метод, основанный на разложении паров, которые получены при испарении спирта (и других углеводородов) с растворенным ферроценом. Удалось синтезировать массив спутанных нанотрубок, из которого

можно непрерывно скручивать нити, состоящие из одно-, двух- и многослойных углеродных нанотрубок. Подобный метод был использован в работах^{112,113}. Компания «Nanocomp» (США) похожим методом производит толстые пленки и нити из УНТ, использующиеся для получения упрочненных и проводящих композиционных материалов.¹¹⁴

Необходимо отметить, что формально к аэрозольным методам можно отнести синтез УНТ в пламени, содержащем предшественники углерода и катализатора. Опубликован ряд работ, посвященных синтезу многослойных и однослойных УНТ в пламени.^{115–121} В этом методе применяют топливные смеси с избытком углерода по отношению к кислороду (в 2–3 раза по сравнению со стехиометрическим соотношением). Для синтеза углеродных нанотрубок в режиме горения часть топлива расходуется на разогрев смеси, а часть используется как реагент. В качестве источников углерода обычно применяют углеводороды (метан, ацетилен, этилен, пропан), а в качестве предшественника катализатора — металлоцены или пары металлов. Отдельные методы могут отличаться друг от друга способом подачи топлива, окислителя (с предварительным перемешиванием или без него) и предшественника катализатора. Синтезированные ОУНТ в режиме горения обычно свободны от аморфного углерода, но содержат значительное количество окисленного катализатора, поэтому необходима их химическая очистка.

Подобная проблема возникает и в случае другого химического метода синтеза УНТ — пиролиза аэрозоля с образованием твердых частиц (spray pyrolysis), на которых растут УНТ.^{97,121–123} Для синтеза используют водные растворы солей металлов (например, нитратов железа и алюминия), которые распыляют и вводят сначала в первую печь для испарения воды и пиролиза остатка до образования оксидов металлов. Для улавливания паров воды аэрозоль пропускают над силикагелем. Далее эти частицы совместно с ацетиленом и водородом вводят во второй реактор, нагретый до более высокой температуры, в котором происходит рост УНТ. Пока этим методом синтезируют только многослойные УНТ.

Синтез ОУНТ из смеси ферроцен–сера–ацетилен впервые проведен группой профессора Ксие^{33,50,51,124–127} из Института физики Китайской академии наук. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1,б.¹²⁵ Смесь порошков ферроцена и серы сублимируется в первой печи (зона А) при температуре 55°C и уносится через узкую щель во вторую печь совместно с потоком аргона и ацетилена с общим расходом $300–2000 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$. Мольная доля ацетилена в потоке составляет 0.05–0.3%. Температура во втором реакторе (зона В) поддерживается равной 1100°C, что приводит к разложению предшественников и образованию однослойных¹²⁷ или двухслойных^{33,50} УНТ, которые

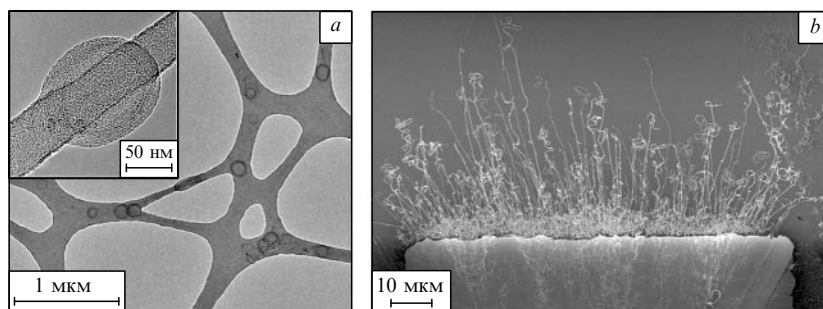


Рис. 2. Микрофотография (просвечивающий электронный микроскоп) пучков ОУНТ, скрученных в газовой фазе в кольца (а), и микрография (сканирующий электронный микроскоп) упорядоченно уложенных из газовой фазы ОУНТ в переменном электрическом поле частотой 100 кГц (б). Результаты получены для ОУНТ, синтезированных методом с разложением паров ферроцена в реакторе, схема которого представлена на рис. 1,с.

собираются либо со стенок реактора в холодной зоне, либо с подложки, расположенной в зонах *C* и *D*.

Впоследствии была показана возможность «сборки» колец из ОУНТ,¹²⁸ подобно тому, как показано на рис. 2, *a*. Для этого поток газа в реакторе искусственно закручивали для образования зоны циркуляции. Индивидуальные кольца из ОУНТ стали предметом исследования: изучали их поле-вую эмиссию и проводимость. Показана возможность упорядоченной укладки ОУНТ из газовой фазы на подложку под действием переменного электрического поля между электродами. На рис. 2, *b* представлены упорядоченно уложенные ОУНТ в переменном поле напряженностью $\sim 10 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ и частотой 100 кГц. Также была продемонстрирована возможность получения тонких и толстых пленок из случайно уложенных ОУНТ.^{126, 129}

Для непосредственного использования ОУНТ очень важно избежать образования нежелательных побочных продуктов в виде сажи и аморфного углерода, а также уменьшить количество катализатора. Содержание металла можно снизить путем оптимизации синтеза. Образование неграфитовых примесей углерода можно уменьшить, используя оптимальную концентрацию источника углерода или применяя СО в качестве такового, который, как известно, распадается в основном на поверхности катализатора. Монооксид углерода успешно применен для контролирования роста ОУНТ в методах аэрозольного синтеза. Так, были реализованы два метода синтеза ОУНТ, основанные на использовании разложения паров ферроцена¹³⁰ и раскаленной нити.³⁵

Экспериментальная установка с использованием паров ферроцена реализована в виде вертикального реактора, в котором для контролируемого роста каталитических частиц и ОУНТ поддерживается ламинарный режим (рис. 1, *c*).¹³⁰ Ферроцен испаряется при комнатной температуре при прохождении СО (расход $300 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$) через картридж, заполненный порошками ферроцена и диоксида кремния (инертного наполнителя). Поток, содержащий пары ферроцена (давление 0.8 Па), поступает в керамическую трубу с внутренним диаметром 22 мм через охлаждаемый водой патрубков в зону высоких температур и смешивается с дополнительным потоком СО (расход $100 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$). Выход патрубков (24°C) находится в области трубы, стенки которой имеют температуру $\sim 700^\circ\text{C}$, что обеспечивает большой температурный градиент, необходимый для быстрого нагрева парогазовой смеси. Синтезируемые этим методом ОУНТ собирают, либо пропуская поток через фильтр (для макроскопических исследований), либо используя электрофильтр (для последующих исследований в просвечивающем и сканирующем электронных микроскопах).

Спектры комбинационного рассеяния ОУНТ, полученные с использованием лазеров с длинами волн возбуждения 633 и 488 нм, приведены на рис. 3, *a*. Наличие в спектрах КР радиальной дыхательной моды (РДМ) в области низких частот ($\sim 200 \text{ см}^{-1}$) и *G*-моды высокой интенсивности (с пиком при 1592 см^{-1}) указывает на образование ОУНТ. Особенностью спектров является низкая интенсивность *D*-моды (при $\sim 1340 \text{ см}^{-1}$), что указывает на малую долю неупорядоченного углерода в продуктах синтеза. Металлические ОУНТ дают дополнительные моды Брейта–Вигнера–Фано, близкие к *G*-линиям ($\sim 1550 \text{ см}^{-1}$).¹³¹ По РДМ-частоте (ν , см^{-1}) можно найти диаметры нанотрубок (D_n , нм), используя соотношение

$$D_n = \frac{283}{\nu}.$$

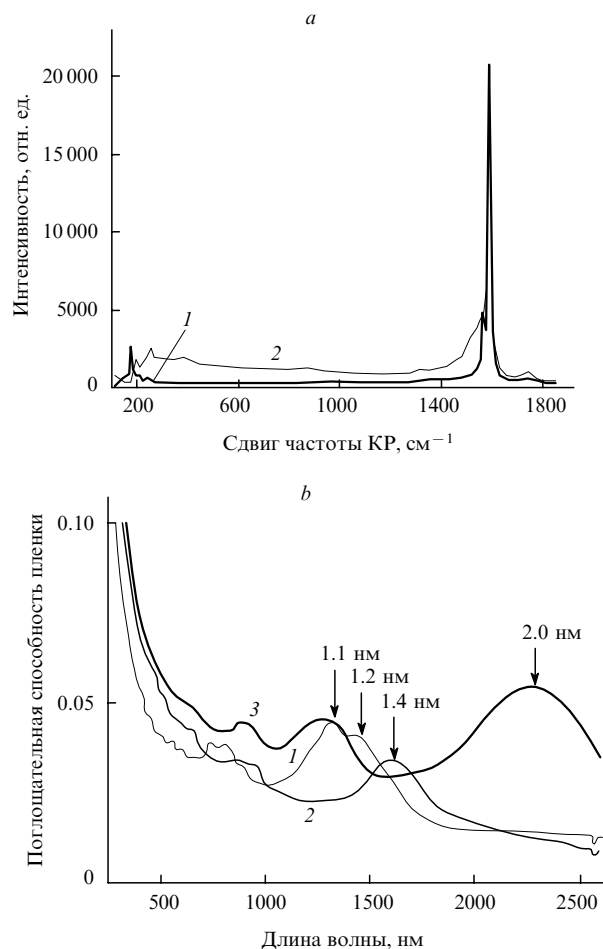


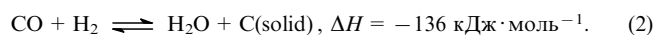
Рис. 3. Результаты исследования ОУНТ, синтезированных в процессе разложения ферроцена.

a — спектры КР для длин волн возбуждения 488 (1) и 633 нм (2); *b* — спектры поглощения ОУНТ, синтезированных при различных добавках диоксида углерода (1 — 0, 2 — 0.5%, 3 — 1.0%) и температуре 890°C . Над стрелками указаны средние диаметры ОУНТ, рассчитанные для электронных переходов между первыми сингулярностями Ван-Хова.

Расчет показал, что диапазон диаметров синтезированных трубок составляет 1.2–1.6 нм. В зависимости от условий эксперимента средние диаметры получаемых этим методом ОУНТ могут изменяться от 1 до 2 нм (рис. 3, *b*).

Метод, основанный на использовании раскаленной нити, позволяет синтезировать как однослойные,³⁵ так и многослойные УНТ.¹³² Этот метод основан на генерации частиц катализатора (железа или никеля) путем испарения с раскаленной нити. Последующее охлаждение катализатора приводит к нуклеации пересыщенных паров. Далее каталитические частицы вводят в реактор, где они смешиваются с источником углерода при атмосферном давлении. Схема экспериментальной установки для реализации данного метода представлена на рис. 1, *d*.³⁵ Керамическая трубка с внутренним диаметром 22 мм расположена внутри печи. Для резистивного нагрева используют тонкую железную проволоку диаметром 0.25 мм, которую помещают в керамическую трубу с внешним и внутренним диаметрами 13 и 9 мм соответственно; труба находится в реакторе в области температуры стенки $\sim 400^\circ\text{C}$. Железные частицы поступают в

реактор с газовой смесью $N_2 + H_2$ (или $Ar + H_2$) с молярным соотношением компонентов 93:7 (расход $400 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$) и смешиваются с внешним потоком CO ($400 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$). Внутри реактора в дополнение к реакции (1) происходит взаимодействие CO и H_2



В целях предотвращения осаждения продуктов на стенках на выходе из реактора поток равномерно разбавляется азотом ($12 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$), поступающим через пористую трубку. Среднее время пребывания продуктов синтеза в реакторе составляет $\sim 2-3 \text{ с}$. Важная особенность этого процесса — высокая эффективность использования катализатора: практически все частицы являются инициаторами роста ОУНТ. Этого добиваются путем введения небольших добавок агентов травления, обычного водяного пара или диоксида углерода.¹³³

При проведении аэрозольного синтеза очень важно контролировать его условия, такие как характер течения потоков и смешения газов, а также точно выдерживать необходимый температурный градиент. С этой целью нами проведены расчеты тепло- и массопереноса с использованием программы «StreamWise» для двух реакторов.¹³⁴ Численно решалась двумерная осесимметричная задача. При ее решении наряду с законами сохранения массы, импульса и энергии учитывался эффект плавучести. Граничные температурные условия задавали на основании экспериментальных данных. Векторы скоростей потоков и температурные профили пред-

ставлены на рис. 4. Течения потоков в реакторах были ламинарными. На рис. 4,а представлены результаты расчетов тепло- и массопереноса на входе в реактор с разложением паров ферроцена при расположении патрубка в 7.5 см от входа и при максимальной температуре 1150°C . Как видно, вблизи патрубка возникает зона циркуляции потоков, в которой, как показали расчеты, пары ферроцена не принимают участия. Реактор прогревается в середине потока до максимальной температуры. При расчете второго реактора наличие раскаленной нити не учитывалось. Было установлено, что в данных условиях в зоне нагрева потоки не содержат циркуляций и прогреваются до температуры стенок, обеспечивая благоприятные условия для роста ОУНТ.

III. Контроль и оптимизация аэрозольного синтеза

1. Непрерывный мониторинг синтеза однослойных углеродных нанотрубок

Несмотря на значительный прогресс, достигнутый в области синтеза ОУНТ, методы их исследования и анализа остаются неизменными — электронная микроскопия и спектральные методы (например, КР или оптическое поглощение). Эти методы позволяют охарактеризовать материал, но не дают незамедлительной информации о качестве продуктов, синтезированных в данных условиях. Для непрерывного мониторинга продуктов и условий процесса в реакторе можно использовать дифференциальный анализатор подвижности.^{135–137}

Такие анализаторы широко используют для определения распределения частиц по размерам.¹³⁸ Принцип его работы основан на классификации заряженных частиц аэрозоля в соответствии с их подвижностью в электрическом поле и последующем измерении концентрации. Электрическое поле обычно создается между двумя цилиндрическими электродами: внутренним, на который подается заданный потенциал, и заземленным внешним (рис. 5,а). Аэрозольные частицы, попадая в ДАП, движутся с обтекающим газом и отклоняются за счет сил кулоновского взаимодействия к внутреннему электроду, в основании которого имеется узкая щель для забора частиц с определенной подвижностью. Далее эти частицы после ДАП вводятся либо в аэрозольный счетчик частиц, либо в ячейку Фарадея для определения соответственно концентрации или суммарного заряда частиц заданной подвижности. Изменение напряжения на внутреннем электроде позволяет сканировать размер частиц в диапазоне, регулируемом расходом обтекающего газа, напряжением и геометрией ДАП. Для зарядки аэрозольных частиц перед их введением в ДАП обычно используют радиоактивный источник либо пропускают частицы через коронный разряд.

Конденсационный счетчик позволяет измерить концентрацию частиц размером $> 3 \text{ нм}$ в диапазоне от 0 до 10^7 частиц в 1 см^3 . Принцип его работы заключается в пропускании потока аэрозоля через нагреваемый насытитель, в котором испаряется бутанол. Аэрозольная проба и пары бутанола поступают в охлаждаемую трубку, где пары становятся пересыщенными и конденсируются на аэрозольных частицах. При этом частицы достигают микрометровых размеров и оптически детектируются. В случае относительно низких концентраций частиц оптический датчик считывает отдельные импульсы, произведенные каждой частицей (капелькой), проходящей через чувствительную зону. При высоких концент-

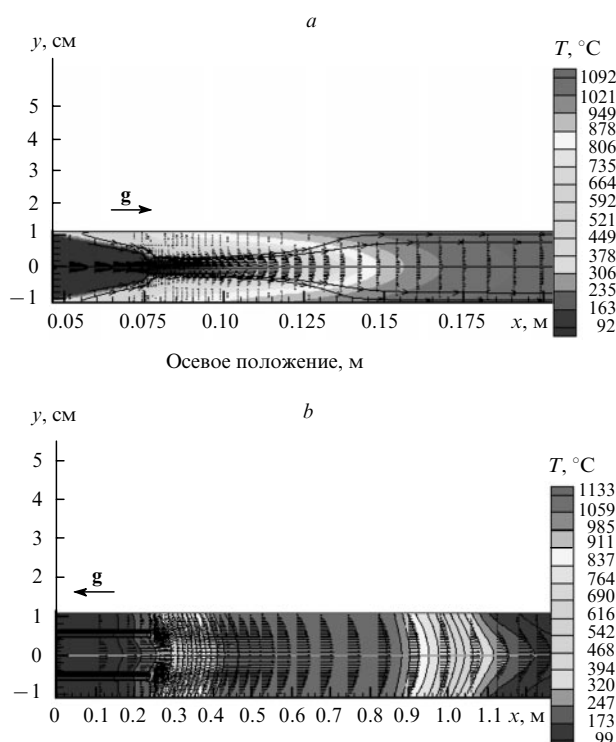


Рис. 4. Результаты расчетов тепло- и массопереноса в реакторах с разложением паров ферроцена в атмосфере CO при 1150°C (а)¹³⁰ и с раскаленной нитью при 1200°C (б).³⁵

y — радиальная координата от оси трубы реактора, x — координата вдоль оси от входного сечения реактора, g — вектор силы тяжести.

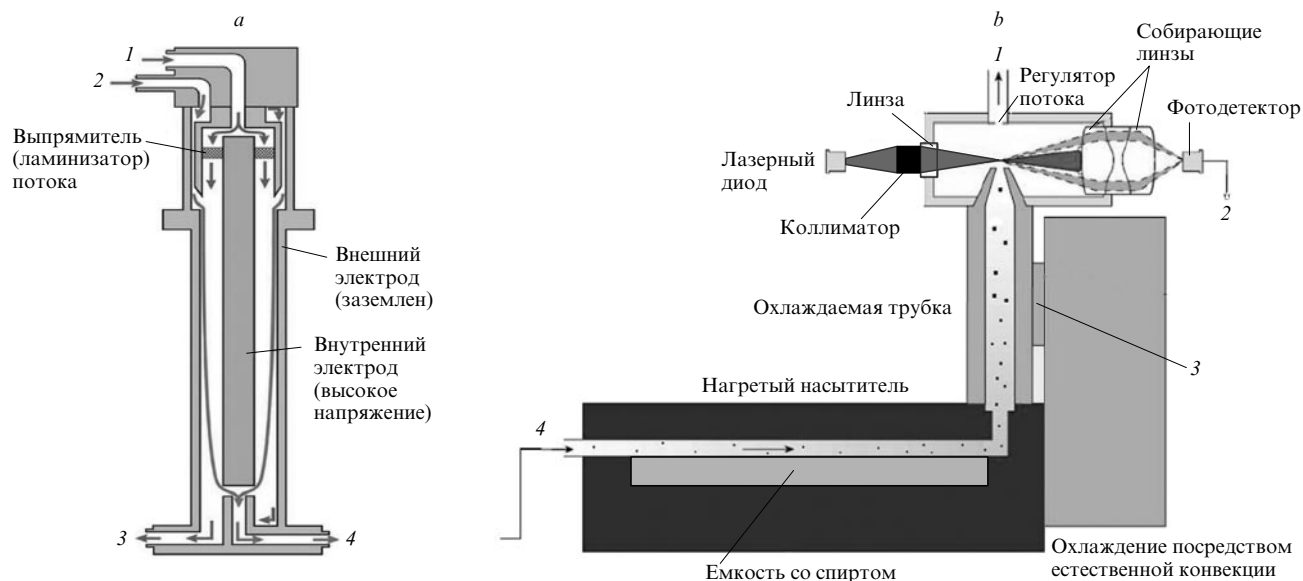


Рис. 5. Схемы дифференциального анализатора подвижности (а) и конденсационного счетчика аэрозольных частиц (b).
 а: 1 — обтекающий газ, 2 — полидисперсный аэрозоль, 3 — выход избыточного газа, 4 — выход монодисперсного аэрозоля;
 б: 1 — откачка в вакуум, 2 — электрические импульсы, 3 — термоэлектрическая перекачка тепла, 4 — вход аэрозоля.

рациях (10^4 – 10^7 частиц в 1 см^3) прибор переходит на фотометрический режим работы, при котором интенсивность рассеянного света соотносится с определенной концентрацией частиц.

Пример распределения аэрозольных частиц по размерам в условиях, когда продукт состоит либо из неактивных частиц катализатора, либо из ОУНТ, иллюстрирует рис. 6. Видно четкое различие распределений частиц при благоприятных и неблагоприятных условиях для роста нанотрубок. При переходе от неблагоприятных к благоприятным условиям роста общая концентрация аэрозольных частиц, как правило, уменьшается в 2–5 раз, а средний диаметр ДАП смещается в область больших величин.

Рассмотренная методика позволяет следить за выходом продукта в непрерывном режиме и существенно облегчает выполнение экспериментов, когда производится поиск оптимальных параметров синтеза. Стоит отметить, что средние диаметры ДАП (100 и 35 нм), соответствующие условиям роста ОУНТ в реакторах с разложением паров ферроцена и с раскаленной нитью, не дают непосредственной информации о длине и диаметре синтезируемых трубок. Однако измеренные значения диаметра ДАП и, соответственно, подвижности в электрическом поле можно соотнести с реальной геометрией ОУНТ (или их пучков) с определенным отношением длины к диаметру ($\beta = L/D$).¹³⁵

Ким с соавт.¹³⁷ использовал такой подход для определения условий синтеза углеродных волокон в газовой фазе. Предложена модель броуновского движения объектов с вытянутой формой в электрическом поле.¹³⁹ На основе данной модели было показано, что при низкой напряженности электрического поля ($< 1\text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$) и малых значениях β (< 30) ориентация объектов хаотическая. С ростом этих величин углеродные нанотрубки должны ориентироваться по направлению электрического поля.

В работе¹⁴⁰ предложен метод определения кинетических параметров процесса роста углеродных волокон в газовой фазе на основе изменения диаметра ДАП волокон, синтезированных при разных температурах. Установлено, что энер-

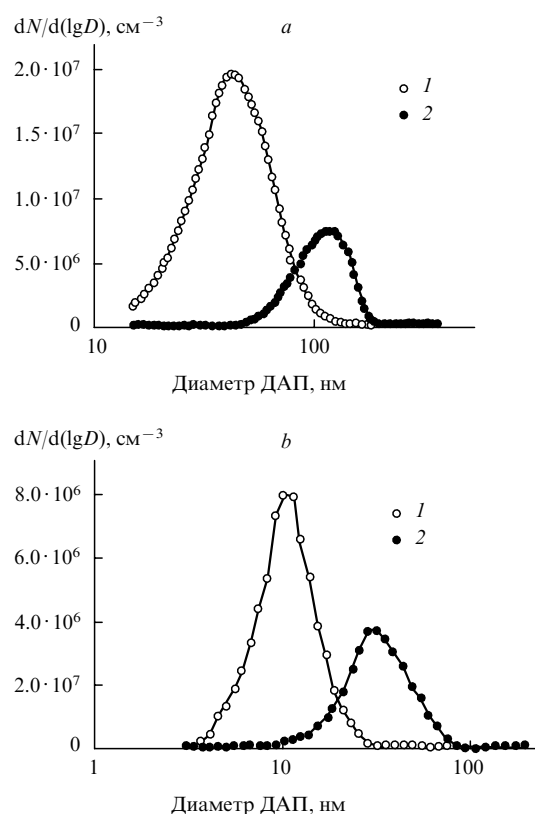


Рис. 6. Распределение частиц по размерам в условиях, при которых образуются либо ОУНТ, либо неактивные каталитические частицы в реакторах с разложением паров ферроцена (а) и с раскаленной нитью (b) при пропускании разных газов.¹³⁵
 а: 1 — N_2 , 2 — CO ; б: 1 — N_2 , 2 — смесь H_2 и N_2 . N — число частиц в единице объема.

гетический барьер лимитирующей стадии при росте волокон составляет $\sim 80 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Также было предложено использовать совместные ДАП-измерения подвижности и массы аэрозольных частиц для определения плотности УНТ и волокон.¹⁴¹ Эти измерения позволили достоверно определить плотность волокон ($1.74 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$).

Барон с соавт.^{142, 143} разработал диэлектрофоретический метод измерения размеров асбестовых и стеклянных волокон и разделения волокон по длинам в диапазоне от 5 до 50 мкм в переменном электрическом поле. В работе¹⁴⁴ сообщено об аномальном «поведении» ДАП во время измерения аэрозольного потока с ОУНТ и углеродными волокнами. При высокой напряженности электрического поля в ДАП происходил электрический пробой, который можно объяснить ориентацией ОУНТ в газовой фазе по направлению электрического поля. Подобный эффект нами также наблюдался при измерениях ОУНТ, синтезированных в реакторе с разложением паров ферроцена.

Аэрозольные методы исследования можно использовать и для мониторинга синтеза УНТ с катализатором на носителе.¹⁴⁵ Было показано, что рост УНТ в системе метан – водород на никелевых частицах на кремниевой подложке сопровождается генерированием аэрозоля, по размеру которого можно судить о протекании реакции.

2. Методы осаждения однослойных углеродных нанотрубок

Наиболее простым способом сбора полученных УНТ из газовой фазы является фильтрация потока. На рис. 7 представлены ОУНТ, осажденные путем фильтрации на выходе из реактора через нитроцеллюлозные дисковые фильтры диаметром 2.45 см (производитель — корпорация «Миллипоре», США). Толщина пленки ОУНТ составляет от нескольких единиц до тысяч нанометров и определяется временем осаждения.

Сбор ОУНТ из газовой фазы можно также проводить с использованием термостатического осадителя (ТО).¹⁴⁶ Принцип работы ТО основан на явлении термофореза, при котором аэрозольная частица, двигаясь в высокоградиентном температурном поле, перемещается из горячей зоны в холодную.¹⁴⁷ Схема ТО представлена на рис. 8,а. Аэрозольный поток в этом устройстве движется через зазор (0.55 мм) между двумя пластинами, из которых верхняя резистивно нагревается до 120°C , а нижняя охлаждается проточной водой до 10°C . Подложка для осаждения нанотрубок закрепляется на холодной пластине. Значительным преимуществом сбора частиц с использованием ТО является возможность применения практически любых типов подложек. Кроме того, достигается высокая однородность осаждения нанометровых частиц на миллиметровых площадях.¹⁴⁶

Нейтральные и заряженные ОУНТ из газовой фазы можно осаждать на подложку при комнатной температуре, используя электростатический осадитель типа игла – пластина (производитель — фирма «Интокс-продукт», США). В таком устройстве ОУНТ, проходя через коронный разряд в газе, ионизируются. При этом возникает ток между игольчатым электродом и заземленной пластиной, заряженные в коронном разряде ОУНТ осаждаются на поверхность подложки за счет сил электростатического притяжения (рис. 8,б).

Заряженные ОУНТ могут быть также собраны на подложку, к которой приложен определенный потенциал (рис. 8,с). Этот тип ЭО представляет собой цилиндрическую камеру с внутренним горизонтальным металлическим элект-

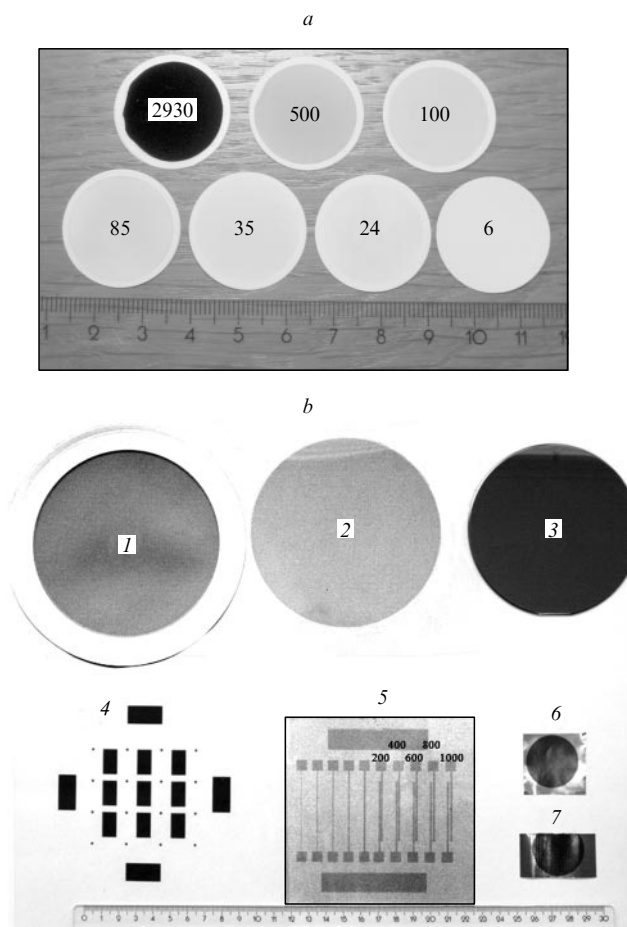


Рис. 7. Фотографии пленок из ОУНТ, собранных на нитроцеллюлозные фильтры (а), а также фильтра с осажденными ОУНТ и различных подложек, на которые были помещены трубки методом сухого переноса (б).⁷⁵

а: числа — толщины пленок, нм;

б: 1 — фильтр; 2 — подложка из полиэтилентерефталата (ПЭТ); 3 — кремниевая пластина, полностью покрытая ОУНТ; 4, 5 — ОУНТ, нанесенные с использованием масок, помещенных под фильтром, и перенесенные на ПЭТ (расстояние между электродами указано в мкм); 6, 7 — соответственно железная и медная фольги, на которые были перенесены ОУНТ.

родом, где и находится подложка.¹⁴⁸ Постоянный отрицательный (или положительный) электрический потенциал прикладывается к внутреннему электроду, в то время как внешняя часть конструкции заземлена. Для обеспечения наиболее эффективного осаждения применяют электрическое поле напряженностью $\sim 2\text{--}5 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$. Этот метод позволяет получать малую плотность распределения ОУНТ (близкую к порогу электрической проводимости, а именно $\sim 1\text{--}5$ пучков ОУНТ на 1 мкм^2) (см.¹⁴⁹). Плотность осаждаемых ОУНТ, которая определяется временем осаждения, может быть оценена на основании падения концентрации частиц с помощью счетчика, подключенного на выходе к ЭО.

3. Методы разделения однослойных углеродных нанотрубок

Индивидуальные ОУНТ с заданными хиральностью и ориентацией могут представлять огромный интерес для многих

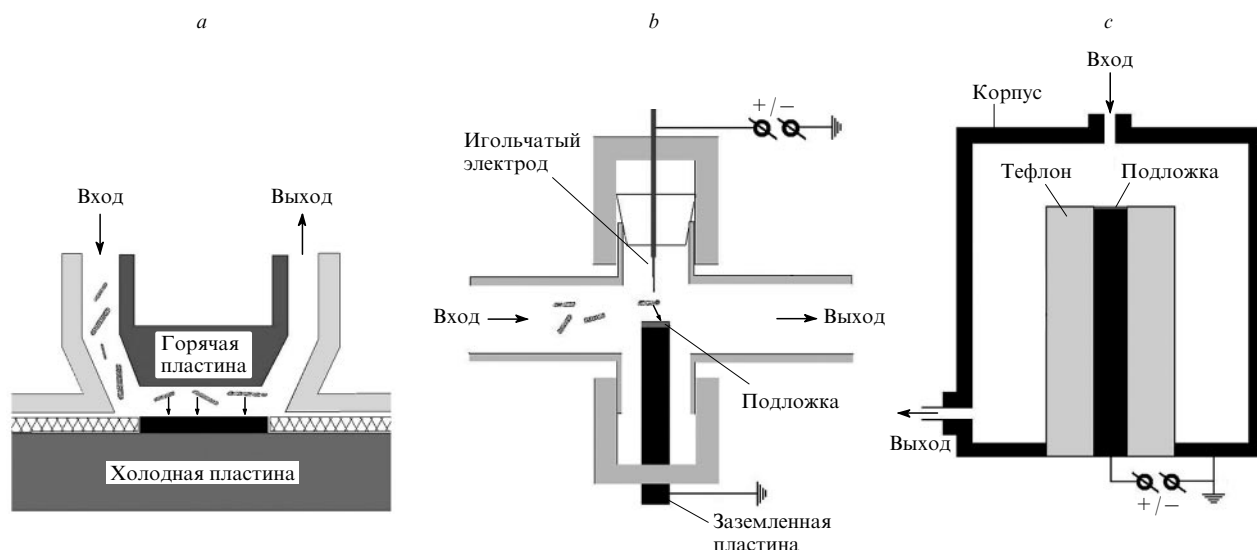


Рис. 8. Схемы, иллюстрирующие принципы работы осадителей.

a — термостатический осадитель;¹⁴⁶ *b* — электростатический осадитель типа игла — пластина для сбора заряженных и нейтральных аэрозольных частиц;¹⁴⁷ *c* — цилиндрический осадитель для сбора только заряженных частиц определенной полярности.¹⁴⁸

практических приложений. На основе индивидуальных нанотрубок можно создавать полевые транзисторы, устройства памяти, газовые сенсоры, квантовую проволоку и даже использовать их в качестве источника света. Таким образом, методы управляемого синтеза индивидуальных ОУНТ крайне востребованы. Однако до сих пор изготовление приборов на основе индивидуальных трубок — очень сложная задача ввиду трудоемкого процесса манипулирования нанометровыми объектами. Кроме того, УНТ при контакте друг с другом спонтанно собираются в пучки в результате ван-дерваальсового взаимодействия, поэтому большинство методов синтеза УНТ не дают индивидуальных нанотрубок. Обычно для разделения пучков на индивидуальные трубки необходимо провести дополнительные трудоемкие операции, такие как ультразвуковую обработку, функционализацию, а также использовать добавки поверхностно-активных веществ (ПАВ). Однако при ультразвуковой обработке происходит укорачивание ОУНТ, так как для разделения пучков на индивидуальные трубки приходится использовать очень высокую энергию. Функционализация приводит к нежелательным изменениям первоначальных электрических и оптических свойств трубок. При использовании поверхностно-активных добавок в дальнейшем требуется тщательная отмывка от них или удаление ПАВ другим методом. Изолированные УНТ могут быть синтезированы на подложках методом химического осаждения из газовой фазы. Но необходимость применения высоких температур для синтеза ($> 400^\circ\text{C}$) неизбежно ограничивает выбор материалов подложек.

Одностадийный процесс отделения и осаждения индивидуальных ОУНТ, синтезированных в газовой фазе, на различные подложки при температуре окружающей среды рассмотрен в работе¹⁵⁰. Этот подход основан на спонтанной зарядке ОУНТ в газовой фазе за счет образования пучков. Установлено, что заряженные ОУНТ на выходе из реактора с раскаленной нитью состоят из пучков, а электрически нейтральные трубки являются индивидуальными. Концентрацию ОУНТ в газовой фазе можно контролировать, изменяя концентрации частиц катализатора и источника углерода — монооксида углерода. Заряженные ОУНТ удаляются из

газового потока электростатическим фильтром, состоящим из двух параллельных металлических пластин длиной 10 см, между которыми на расстоянии 1 см поддерживается разность потенциалов $\sim 3-4$ кВ. Оставшаяся доля незаряженных индивидуальных ОУНТ, прошедших через электростатический фильтр, осаждается путем термофореза. На рис. 9 представлены микрофотографии ОУНТ, собранных на выходе из реактора до и после удаления заряженных продуктов из потока. Как видно, разработанный метод позволяет выделять индивидуальные нанотрубки.

4. Влияние условий синтеза на параметры углеродных нанотрубок

Исследования роста ОУНТ в реакторах с раскаленной нитью и с использованием паров ферроцена показали, что для успешного синтеза необходимо наличие небольшого количества агентов травления, таких как CO_2 и пары H_2O , которые либо образуются на стенках реактора, либо их необходимо вводить извне.^{133, 151, 152} На рис. 10 представлены микрофотографии, показывающие влияние добавок CO_2 и паров

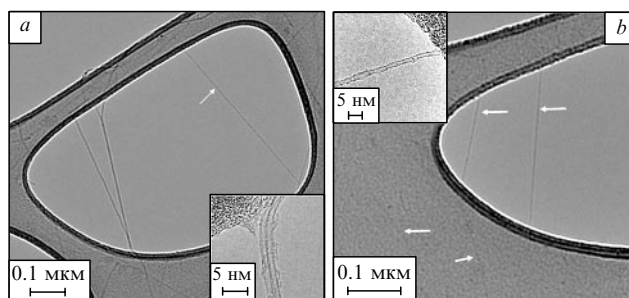


Рис. 9. Микрофотографии (просвечивающий электронный микроскоп) ОУНТ, собранных после реактора (*a*) и после удаления заряженных частиц из потока (*b*).¹⁵⁰ Стрелками указаны индивидуальные ОУНТ.

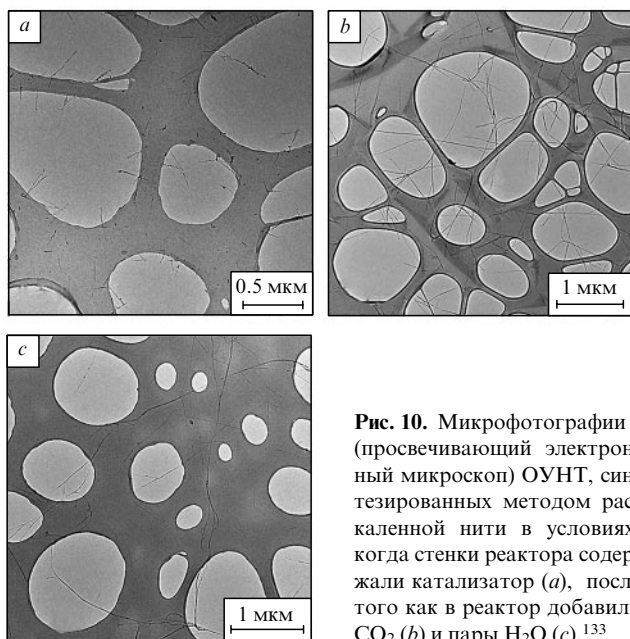


Рис. 10. Микрофотографии (просвечивающий электронный микроскоп) ОУНТ, синтезированных методом раскаленной нити в условиях, когда стенки реактора содержали катализатор (а), после того как в реактор добавили CO_2 (b) и пары H_2O (c).¹³³

воды на длину нанотрубок. Так, ОУНТ, синтезированные без травящих добавок, имеют длину ~ 60 нм, в то время как при наличии CO_2 и паров воды их длина превышает 300 нм.

Кроме того, было обнаружено, что малые добавки травящих агентов приводят к значительным изменениям диаметра УНТ. В качестве примера на рис. 3, b представлены спектры поглощения ОУНТ, синтезированных в реакторе с разложением паров ферроцена при различных добавках CO_2 при температуре 890°C . Без добавления CO_2 происходит рост ОУНТ с бимодальным распределением частиц по размерам (средние диаметры составляют 1.1 и 1.2 нм). При добавлении 0.5 и 1.0% CO_2 размер трубок сдвигается в область больших диаметров — соответственно до 1.4 и 2.0 нм.

Возможность контроля продуктов синтеза продемонстрировали Сато с соавт.¹⁵³ в методе с катализатором на носителе, а также Ким и Захария¹⁴¹ в аэрозольном методе. Для этого спеченные в газовой фазе каталитические частицы, полученные с использованием лазерной абляции мишени никеля, разделялись по подвижности в электрическом поле. Далее Сато с соавт.¹⁵³ осадил частицы размером 5 нм на кремниевую подложку и синтезировал близкие по размеру тонкие многослойные УНТ в смеси ацетилена и аргона. Авторы работы¹⁴¹ вводили в реактор две выделенные фракции частиц размерами 10 и 20 нм совместно с водородом и ацетиленом, что привело к росту в газовой фазе волокон с близкими диаметрами. Стоит отметить, что при аэрозольном синтезе диаметр частиц обычно превышает диаметр ОУНТ в 1.4–1.6 раза в случае реактора с раскаленной нитью и в 2–3 раза в реакторе с разложением паров ферроцена.¹⁵⁴

Чианг и Санкаран^{155, 156} исследовали возможность изменения распределения хиральности ОУНТ в аэрозольном методе. Для этого в плазменном поточном реакторе были получены биметаллические (Ni/Fe) наночастицы с узким распределением по размерам, введение которых в печь (600 – 700°C) совместно с ацетиленом и водородом привело к росту ОУНТ. Как было показано, изменение состава каталитических частиц и температуры влияет на хиральность синтезированных ОУНТ.¹⁵⁶

5. Синтез нанопочек

При введении в реактор паров H_2O или CO_2 нам удалось синтезировать ОУНТ, покрытые фуллеренами и фуллереноподобными частицами (рис. 11). Этот материал был впоследствии назван углеродными нанопочками (nanobuds), поскольку фуллерены на поверхности ОУНТ напоминают почки на ветвях деревьев.^{157, 158} Как было показано, оптимальная концентрация реагентов, вводимых в реактор с разложением паров ферроцена, составляет от 45 до 245 млн^{-1} для H_2O и от 2000 до 6000 млн^{-1} для CO_2 . Расчеты на ЭВМ, выполненные в приближении сильной связи на основе теории функционала электронной плотности, показали возможность существования фуллеренов, ковалентно связанных с ОУНТ путем [2+2]- и [4+4]-циклоприсоединения, а также возможность образования единой гибридной структуры фуллерен–ОУНТ.

Экспериментально установлено, что углеродные нанопочки обладают определенными свойствами, которые превосходят аналогичные свойства ОУНТ и фуллеренов в несвязанной конфигурации. Например, структурная композиция, имеющая фуллерены с сильно искривленной поверхностью и

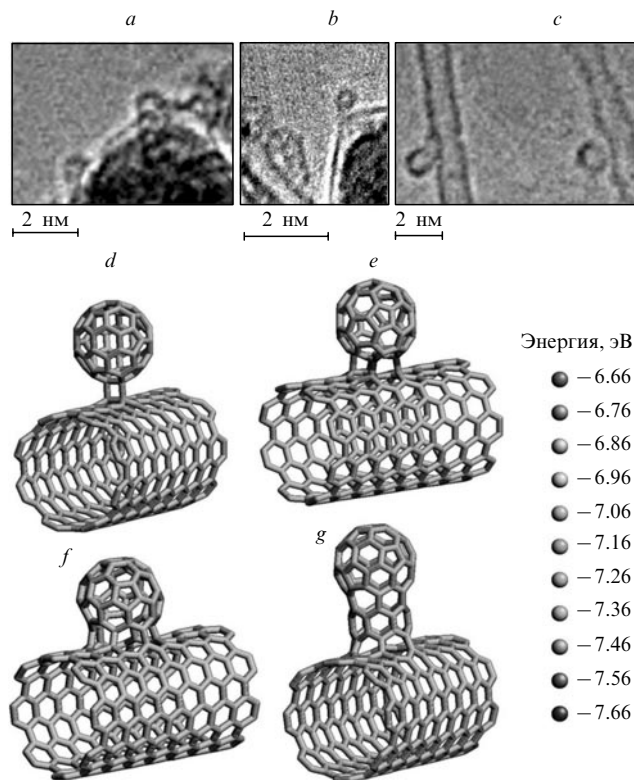


Рис. 11. Микрофотографии (просвечивающий электронный микроскоп высокого разрешения) фуллеренов на поверхности железной частицы (а), на углероде, покрывающем каталитическую частицу (b), а также углеродных нанопочек, в которых фуллерены образуют общую структуру с трубкой и присоединены к поверхности трубки (c).¹⁵⁷

Результаты численных расчетов, выполненных в приближении сильной связи на основе теории функционала электронной плотности, показывают несколько сценариев присоединения фуллерена к ОУНТ: [2+2]- (d) и [4+4]-циклоприсоединение (e) и образование единой гибридной структуры (f, g). Энергия связей указана справа.

протяженную химически инертную, но термо- и электропроводящую ОУНТ, показала очень хорошее свойство холодной полевой эмиссии электронов.^{157, 158} Более высокая реакционная способность, обусловленная наличием фуллеренов, открывает новые возможности для функционализации. Предполагается, что фуллерены на поверхности ОУНТ могут быть использованы в качестве «молекулярных якорей», предотвращающих скольжение трубок в композиционных материалах. Кроме того, ожидается, что в связи с переносом заряда между ОУНТ и фуллеренами могут быть изменены или даже «настроены» электрические и оптические свойства материала.

IV. Применение однослойных углеродных нанотрубок

Индивидуальные ОУНТ, полученные электростатическим разделением пучков, были использованы для создания высокоэффективных полевых транзисторов. В транзисторах на основе ОУНТ, как известно, очень высокая подвижность носителей заряда,¹⁵⁹ и обычно для них характерен большой гистерезис на зависимости тока стока (I_{ds}) от напряжения на затворе (V_g). Этот нежелательный для работы транзисторов гистерезис можно успешно использовать для создания устройств памяти. Так, в работе¹⁶⁰ предложен способ контроля эффекта памяти в транзисторах, изготовленных на основе индивидуальных ОУНТ, посредством использования определенных материалов нанометровой толщины в качестве изолирующего слоя затвора (рис. 12). Позднее Ринкио с соавт.¹⁶¹ продемонстрировал элементы памяти со временем записи/удаления до 100 нс и способностью выдерживать свыше 10 000 циклов, используя слой HfO_2 в качестве подзатворного диэлектрика и одновременно внешнего защитного слоя от окружающей среды.

Устройства на основе индивидуальных ОУНТ представляют большой научный интерес. Однако изготовление приборов из индивидуальных УНТ — очень сложная задача, что в первую очередь обусловлено трудностью манипулирования нанометровыми объектами. Сложность укладки и достижения необходимой ориентации индивидуальных ОУНТ — серьезное препятствие для массового изготовления устройств.¹⁴⁹ Для этого необходимо использовать электронно-лучевую литографию и многостадийные процессы нанолитографии. Однако для многих приложений свойства не одной, а группы нанотрубок в виде тонкой пленки могут оказаться более востребованными. При этом однородность свойств пленок из ОУНТ будет достигаться путем статистического усреднения свойств отдельных нанотрубок, входящих в эту группу. Такое усреднение дает воспроизводимое поведение на больших пространственных масштабах по сравнению с отдельными ОУНТ, свойства которых зависят от хиральности. Различные приборы и их компоненты на основе пленок из ОУНТ уже успешно продемонстрированы. Например, при создании диодов, элементов логических схем, солнечных батарей, дисплеев и датчиков были учтены групповые свойства трубок.^{162–167}

С использованием аэрозольного реактора с разложением паров ферроцена получены тонкопленочные транзисторы на кремниевой и полимерной подложках с помощью методов стандартной фотолитографии (рис. 13).¹⁴⁹ Транзисторы показали довольно хорошие характеристики (рис. 14). Даже несмотря на то что подвижность носителей заряда оказалась меньше, чем в транзисторах на основе индивидуальных нанотрубок, она по крайней мере на порядок превышала

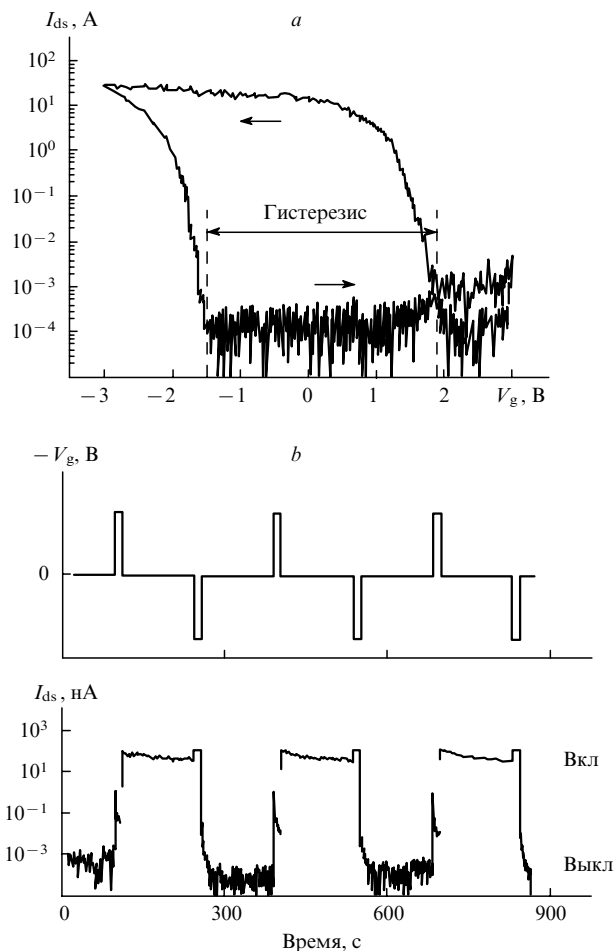


Рис. 12. График зависимости $I_{ds}-V_g$ типичного полевого транзистора на индивидуальной полупроводниковой ОУНТ с тонким подзатворным диэлектрическим слоем HfO_2 при возбуждающей разности потенциалов между стоком и истоком 10 мВ (а) и иллюстрация эффекта памяти (b).¹⁶⁰

а — гистерезис указывает на различие порогового напряжения затвора при сканировании из отрицательной в положительную область и обратно; b — верхний рисунок показывает изменение потенциала, приложенного к затвору, во времени, нижний — как при этом изменяется ток на затворе; транзистор переходит из состояния «включено» в состояние «выключено» при смене положительного напряжения затвора на отрицательное.

подвижность в тонкопленочных транзисторах на основе органических полупроводников. Впоследствии, увеличив длину трубок и изменив геометрию межтрубчатых контактов, удалось значительно улучшить такие параметры, как отношение токов включения и выключения и подвижность носителей заряда, — соответственно до $\sim 10^7$ и $35 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Расчет подвижности при использовании более строгого подхода, учитывающего площадь, занимаемую трубками, дал значение $634 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (см.¹⁶⁷). Трубки, полученные аэрозольным синтезом, использованы для создания кольцевого генератора из 44 тонкопленочных транзисторов, а также для приготовления прозрачных и гибких интегральных схем, включая инверторы, логические схемы (NAND, NOR), RS-триггеры и двухступенчатые D-триггеры.

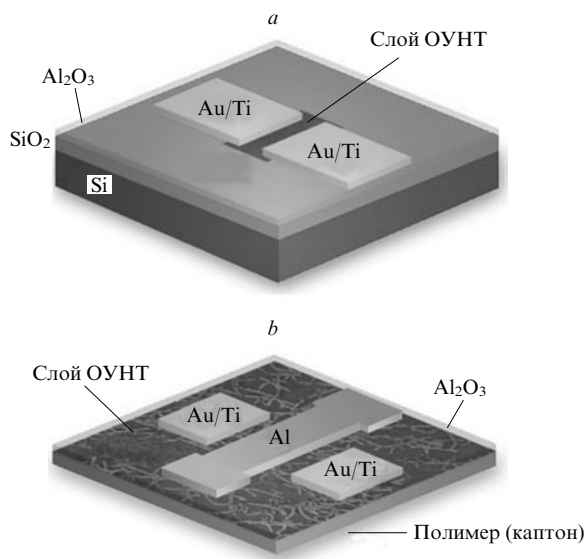


Рис. 13. Схематическое представление полевых транзисторов на кремниевой подложке (a) и на полимере (b).¹⁴⁹

a — подложка используется в качестве нижнего затвора, который отделен от слоя нанотрубок слоем диэлектрика (SiO_2); верхний слой Al_2O_3 , выращенный методом послойного осаждения атомных слоев, необходим для изоляции прибора от внешних условий и уменьшения гистерезиса на зависимости $I_{ds}-V_g$; b — на полимер (каптон) нанесены нанотрубки и затем Au/Ti-электроды; верхний алюминиевый затвор отделен от слоя нанотрубок тонким слоем подзатворного диэлектрика Al_2O_3 .

Возможно широкое применение и более плотных пленок из ОУНТ. Одним из вероятных приложений является их использование в качестве прозрачных электродов. Такие электроды в недалеком будущем смогут заменить оксид индия, легированный оловом (ИТО), повсеместно использующийся в электронике. В отличие от ИТО, ОУНТ могут служить для создания гибких и дешевых элементов приборов. В работе⁷⁴ предложен простой метод интеграции пленок из однослойных УНТ регулируемой толщины, прозрачности и проводимости в полимерные пленки, основанный на термическом прессовании. Этот материал показал отличное свойство полевой эмиссии холодных электронов.⁷⁴ Так как сбор продукта в аэрозольном методе осуществляется при комнатной температуре, то ОУНТ можно осадить или перенести с фильтра практически на любой материал, включая полимеры, чувствительные к повышенной температуре.⁷⁵ Для этого ОУНТ, собранные на фильтре, необходимо лишь прижать к подложке, на которую осуществляется перенос. Все это возможно благодаря слабой адгезии нанотрубок к материалам, используемым для изготовления фильтров. Подложками могут служить гибкие полимеры, такие как полиэтилентерефталат или полиэтилен, а также стекло, кварц, кремний и различные металлы. В работе¹²⁶ сообщено о синтезе очень прочной, высокопроводящей и прозрачной пленки из ОУНТ на стенках кварцевого реактора. Такая пленка может быть снята и перенесена на любую другую подложку.

Интересным применением является использование пленок в качестве оптически прозрачных химических электродов. Уникальное сочетание высокой проводимости, развитой поверхности, низких фоновых токов и электрокаталитиче-

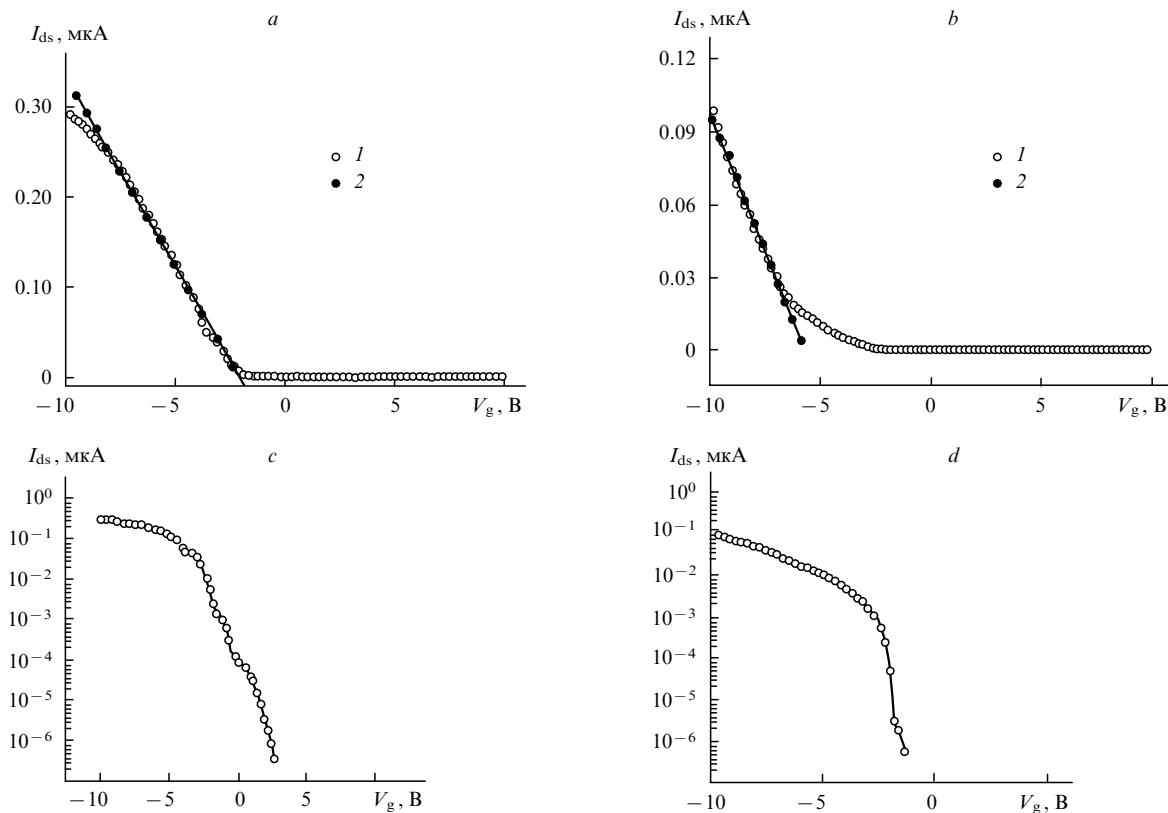


Рис. 14. Графики зависимостей $I_{ds}-V_g$ транзисторов с нижним (a, c) и верхним (b, d) затворами.¹⁶⁰

a: расстояние между электродами и их ширина составляют по 50 мкм, средняя плотность осаждения трубок $\sim 2-3$ пучка на 1 мкм^2 ; b: расстояние между электродами 150 мкм, их ширина 200 мкм; подвижности носителей зарядов составляют $2-4 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при соотношении токов включения/выключения $> 10^5$ для обоих транзисторов. 1 — вольт-амперная характеристика, 2 — линейный режим.

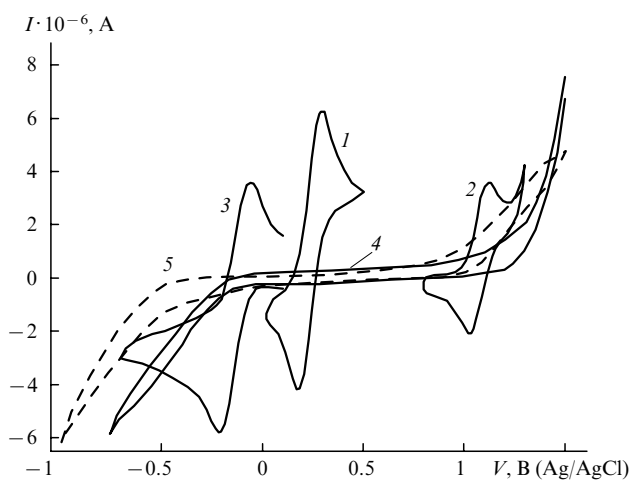


Рис. 15. Вольтамперные зависимости, полученные с использованием оптически прозрачного электрода ОУНТ/ПЭТ с коэффициентом пропускания 92% при длине волны 550 нм.¹⁶⁸ 1 — окисление 0.6 мМ ферроценометанола в 0.1 М КСl, 2 — окисление 1 мМ Ru(bipy)₃²⁺ в 0.2 М KNO₃, 3 — восстановление 4.9 мМ Ru(NH₃)₆³⁺ в 0.5 М KNO₃, 4 — уровень фона в водных растворах 0.2 М KNO₃, 5 — уровень фона 0.1 М LiClO₄ в ацетонитриле. Скорость сканирования 0.01 В · с⁻¹.

ской активности во многих электрохимических реакциях стимулировало широкое использование электродов из ОУНТ-пленок в электрохимии. Простой и легко воспроизводимый метод изготовления оптически прозрачных электродов из ОУНТ на гибких и прозрачных ПЭТ-подложках продемонстрирован в работе¹⁶⁸. Электроды показали отличные электрохимические свойства для ряда окислительно-восстановительных пар в широком диапазоне потенциалов (рис. 15).

Аналогичный метод сухого переноса пленки из ОУНТ был применен для изготовления насыщающегося поглотителя света лазера, используемого для модуляции его добротности, на основе ОУНТ, который, по нашим данным, обладает наибольшей эксплуатационной пропускной способностью при длине волны ~ 1 мкм.¹⁶⁹ Пленку из ОУНТ, перенесенную на серебряное зеркало, также использовали для демонстрации субмикросекундного режима работы волоконного лазера с синхронизацией мод; применяли волокна, легированные Yb, Er и Tm : H, работающие на длинах волн 1, 1.56 и 2 мкм соответственно. Схема экспериментальной установки с волоконным лазером, использованная в данном исследовании, представлена на рис. 16,а. В качестве примера на рис. 16,б приведены характеристики Yb-волоконного лазера.

В работе¹⁷⁰ предложен метод приготовления многофункциональных пленок из ОУНТ, свободных от подложки, позволяющий регулировать уровень толщины от субмонослойного до 200 нм. Такие пленки могут служить высокоэффективными аэрозольными фильтрами, работающими при низких избыточных давлениях, электродами с поверхностным сопротивлением 84 Ом на квадрат при прозрачности 90% и электрохимическими сенсорами с нижним пределом концентрации < 100 нмоль · л⁻¹. Кроме того, эти пленки применяли в качестве основных элементов счетчиков газовых

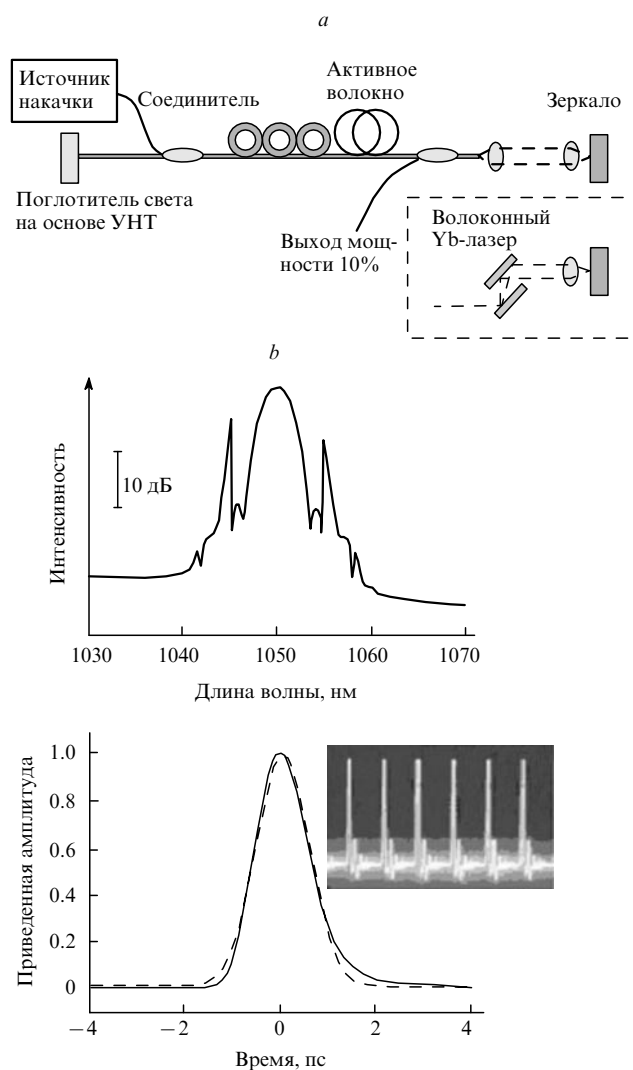


Рис. 16. Схема экспериментальной установки с волоконным лазером (а) и характеристики волоконного Yb-лазера (б).¹⁶⁹ б: на врезке показана осциллограмма генерируемых импульсов.

потоков, газовых нагревателей, а также термоакустических громкоговорителей. На подложке такие пленки могут быть использованы для создания прозрачных и гибких электродов в емкостных сенсорах и органических светодиодах.⁷⁵

Разработано несколько методов скручивания нанотрубок в нити внутри реактора или на выходе из него, которые позволяют создавать нити с различными конфигурациями и степенью обработки.¹⁷¹ При исследовании влияния длины УНТ и их структуры на механические свойства показано, что нити обладают очень высоким модулем упругости и прочностью на разрыв, по этим параметрам они значительно превосходят аналогичные коммерческие волокна. Также показано, что такие нити более устойчивы к механическим напряжениям, чем кевлар, их можно использовать для создания, например, легких пуленепробиваемых жилетов и других материалов, обладающих высокой способностью к абсорбции энергии.

* * *

В обзоре кратко рассмотрены методы аэрозольного синтеза ОУНТ. Показана возможность исследования условий и процессов роста ОУНТ методами и средствами, известными в науке об аэрозолях. Обсуждена возможность контроля процессов роста и осаждения ОУНТ из газовой фазы.

Одно из главных преимуществ аэрозольного синтеза — получение ОУНТ, которые можно непосредственно использовать во многих приложениях без трудоемкой очистки образцов, диспергирования в жидкостях и последующего осаждения. Однослойные углеродные нанотрубки, полученные аэрозольным синтезом, практически не содержат аморфный углерод и другие нежелательные примеси, а также имеют незначительное количество инкапсулированного в трубки металлического катализатора, поэтому их можно использовать в том виде, в котором они покидают реактор. Авторы надеются, что в скором будущем это найдет прямое приложение для получения продуктов, поступающих на рынок микроэлектроники.

Авторы выражают благодарность сотрудникам группы наноматериалов Университета Аалто — соавторам оригинальных исследований, на основе которых был написан обзор, — А.Мойсале, А.С.Анисимову, Х.Джиану, Д.П.Брауну, Д.Гонзалесу, П.Куэйпо, В.Руиз, А.Каскела, Л.И.Насибулиной, И.Тиан и И.В.Аношкину, а также К.Григорасу, П.Пихице, А.В.Крашенинникову, Д.Ресаско, О.В.Толочко, Д.Томанеку, М.Ринкио, С.Кивисто, О.Г.Охотникову за многолетнее плодотворное сотрудничество.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (проекты № 02.740.11.5085, № 14.740.11.0261), Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-02-01158а) и Академии наук Финляндии (проекты 11140287, 128445, 124283 и 128495).

Литература

1. S.Iijima. *Nature (London)*, **354**, 56 (1991)
2. S.Iijima, T.Ichihashi. *Nature (London)*, **363**, 603 (1993)
3. D.S.Bethune, C.H.Kiang, M.S.De Vries, G.Gorman, R.Savoy, J.Vazquez, R.Beyers. *Nature (London)*, **363**, 605 (1993)
4. R.Saito, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, London, 1996
5. J.H.L.Watson, K.Kaufmann. *J. Appl. Phys.*, **17**, 996 (1946)
6. Л.В.Радужкевич, В.М.Лукьянович. *Журн. физ. химии*, **26**, 88 (1952)
7. R.Bacon. *J. Appl. Phys.*, **31**, 283 (1960)
8. Д.А.Бочвар, Е.Г.Гальперн. *Докл. АН СССР*, **209**, 610 (1973)
9. R.T.K.Baker, R.J.Waite. *J. Catal.*, **37**, 101 (1975)
10. A.Oberlin, M.Endo, T.Koyama. *Carbon*, **14**, (1976)
11. A.Oberlin, M.Endo, T.Koyama. *J. Cryst. Growth*, **32**, 335 (1976)
12. M.Audier, A.Oberlin, M.Coulon. *J. Cryst. Growth*, **55**, 549 (1981)
13. А.М.Нестеренко, Н.Ф.Колесник, Ю.С.Ахматов, В.И.Сухомлин, О.В.Прилуцкий. *Изв. АН СССР. Металлы*, **3**, 12 (1982)
14. G.C.Tibbets. *J. Cryst. Growth*, **66**, 632 (1984)
15. М.Ю.Корнилов. *Химия и жизнь*, **8**, 22 (1985)
16. A.J.Sacco, P.Thacker, T.N.Chang, A.T.S.Chiang. *J. Catal.*, **85**, 224 (1984)
17. M.Endo. *Chem. Tech.*, **18**, 568 (1988)
18. J.Weertman, W.P.Murphy. *J. Miner. Metall. Mater. Soc.*, **59**, 18 (2007)
19. M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, P.C.Eklund. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Academic Press, San Diego, CA, 1996
20. S.Reich, C.Thomsen, J.Maultzsch. *Carbon Nanotubes. Basic Concepts and Physical Properties*. Wiley-VCH, Weinheim, 2004
21. S.V.Rotkin, S.Subramoney. *Applied Physics of Carbon Nanotubes: Fundamentals of Theory, Optics and Transport Devices*. Springer-Verlag, Berlin, 2005
22. M.-F.Yu, B.S.Files, S.Arepalli, R.S.Ruoff. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 5552 (2000)
23. A.K.-T.Lau, D. Hui. *Composites: Part B*, **33**, 263 (2002)
24. T.Chatterjee, C.A.Mitchell, V.G.Hadjiev, R.Krishnamoorti. *Adv. Mater.*, **19**, 3850 (2007)
25. P.Calvert. *Nature (London)*, **399**, 210 (1999)
26. H.D.Wagner, O.Lourie, Y.Feldman, R.Tenne. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 188 (1998)
27. G.Y.Li, P.M.Wang, X.Zhao. *Carbon*, **43**, 1239 (2005)
28. T.Guo, P.Nikolaev, A.Thess, D.T.Colbert, R.E.Smalley. *Chem. Phys. Lett.*, **243**, 49 (1995)
29. K.S.Kim, G.Cota-Sanchez, C.T.Kingston, M.Imris, B.Simard, G.Soucy. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 2375 (2007)
30. H.Dai, A.G.Rinzler, P.Nikolaev, A.Thess, D.T.Colbert, R.E.Smalley. *Chem. Phys. Lett.*, **260**, 471 (1996)
31. S.M.Bachilo, L.Balzano, J.E.Herrera, F.Pompeo, D.E.Resasco, R.B.Weisman. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11186 (2003)
32. Y.Miyauchi, R.Saito, K.Sato, Y.Ohno, S.Iwasaki, T.Mizutani, J.Jiang, S.Maruyama. *Chem. Phys. Lett.*, **442**, 394 (2007)
33. Z. Zhou, L.Ci, X.Chen, D.Tang, X.Yan, D.Liu, Y.Liang, H.Yuan, W. Zhou, G.Wang, S.Xie. *Carbon*, **41**, 337 (2003)
34. K.Bladh, L.K.L.Falk, F.Rohmund. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Proc.*, **70**, 317 (2000)
35. A.G.Nasibulin, A.Moisala, D.P.Brown, H.Jiang, E.I.Kauppinen. *Chem. Phys. Lett.*, **402**, 227 (2005)
36. N.R.Franklin, Y.Li, R.J.Chen, A.Javey, H.Dai. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 4571 (2001)
37. K.Ryu, A.Badmaev, C.Wang, A.Lin, N.Patil, L.Gomez, A.Kumar, S.Mitra, H.S.P.Wong, C.Zhou. *Nano Lett.*, **9**, 189 (2008)
38. R.T.K.Baker, M.A.Barber, P.S.Harris, F.S.Feates, R.J.Waite. *J. Catal.*, **26**, 51 (1972)
39. D.E.Resasco, W.E.Alvarez, F.Pompeo, L.Balzano, J.E.Herrera, B.Kitiyannan, A.Borgna. *J. Nanopart. Res.*, **4**, 131 (2002)
40. Э.Г.Раков, И.В.Аношкин, Ч.Х.Нгуен, А.В.Малых, М.Т.Нгуен. *Нанотехника*, (4), 8 (2007)
41. Э.Г.Раков, Д.А.Гришин, Ю.В.Гаврилов, Е.В.Ракова, А.Г.Насибулин, Х.Джиан, Э.И.Кауппинен. *Журн. физ. химии*, **78**, 2204 (2004)
42. J.Liu, A.T.Harris. *Chem. Eng. Sci.*, **64**, 1511 (2009)
43. C.-T.Hsieh, Y.-T.Lin, J.-Y.Lin, J.-L.Wei. *Mater. Chem. Phys.*, **114**, 702 (2009)
44. I.Willems, Z.Kónya, J.F.Colomer, G.Van Tendeloo, N.Nagaraju, A.Fonseca, J.B.Nagy. *Chem. Phys. Lett.*, **317**, 71 (2000)
45. M.Kumar, Y.Ando. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **10**, 3739 (2010)
46. H.M.Cheng, F.Li, G.Su, H.Pan, M.Dresselhaus. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 3282 (1998)
47. T.Saito, W.-C.Xu, S.Ohshima, H.Ago, M.Yumura, S.Iijima. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 5849 (2006)
48. M.Motta, A.Moisala, I.A.Kinloch, A.H.Windle. *Adv. Mater.*, **19**, 3721 (2007)
49. J.W.Ward, B.Q.Wei, P.M.Ajayan. *Chem. Phys. Lett.*, **376**, 717 (2003)
50. L.Ci, Z.Rao, Z.Zhou, D.Tang, X.Yan, Y.Liang, D.Liu, H.Yuan, W.Zhou, G.Wang, W.Liu, S.Xie. *Chem. Phys. Lett.*, **359**, 63 (2002)
51. Z.Zhou, L.Ci, L.Song, X.Yan, D.Liu, H.Yuan, Y.Gao, J.Wang, L.Liu, W.Zhou, G.Wang, S.Xie. *Carbon*, **41**, 2607 (2003)
52. L.Ci, H.Zhu, B.Wei, J.Liang, C.Xu, D.Wu. *Carbon*, **37**, 1652 (1999)
53. D.Takagi, Y.Homma, H.Hibino, S.Suzuki, Y.Kobayashi. *Nano Lett.*, **6**, (2006)
54. D.Takagi, H.Hibino, S.Suzuki, Y.Kobayashi, Y.Homma. *Nano Lett.*, **7**, 2272 (2007)

55. H.Liu, D.Takagi, H.Ohno, S.Chiashi, T.Chokan, Y.Homma. *Appl. Phys. Expr.*, **1**, 014001 (2008)
56. D.Yuan, L.Ding, H.Chu, Y.Feng, T.P.Mcnicholas, J.Liu. *Nano Lett.*, **8**, 2576 (2008)
57. V.Derycke, R.Martel, M.Radosavljevic, F.M.Ross, P.Avoiris. *Nano Lett.*, **2**, 1043 (2002)
58. B.Liu, W.Ren, L.Gao, S.Li, S.Pei, C.Liu, C.Jiang, H.-M.Cheng. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 2082 (2009)
59. D.Takagi, Y.Kobayashi, Y.Homma. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6922 (2009)
60. S.Huang, Q.Cai, J.Chen, Y.Qian, L.Zhang. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 2094 (2009)
61. A.Moisala, A.G.Nasibulin, E.I.Kauppinen. *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, 3011 (2003)
62. Э.Г.Раков. *Успехи химии*, **69**, 41 (2000) [*Russ. Chem. Rev.*, **69**, 35 (2000)]
63. Э.Г.Раков. *Хим. технология*, **2** (2003)
64. Э.Г.Раков. *Рос. хим. журн.*, **48** (5), 12 (2004)
65. Э.Г.Раков. *Успехи химии*, **76**, 3 (2007) [*Russ. Chem. Rev.*, **76**, 1 (2007)]
66. А.В.Елецкий. *Успехи физ. наук*, **167**, 945 (1997)
67. S.Maruyama, R.Kojima, Y.Miyauchi, S.Chiashi, M.Kohno. *Chem. Phys. Lett.*, **360**, 229 (2002)
68. K.A.Williams, M.Tachibana, J.L.Allen, L.Grigorian, S.C.Cheng, S.L.Fang, G.U.Sumanasekera, A.L.Loper, J.H.Williams, P.C.Eklund. *Chem. Phys. Lett.*, **310**, 31 (1999)
69. P.Ghosh, R.A.Afre, T.Soga, T.Jimbo. *Mater. Lett.*, **61**, 3768 (2007)
70. M.S.Arnold, A.A.Green, J.F.Hulvat, S.I.Stupp, M.C.Hersam. *Nat. Nanotechnol.*, **1**, 60 (2006)
71. T.Tanaka, H.Jin, Y.Miyata, S.Fujii, H.Suga, Y.Naitoh, T.Minari, T.Miyadera, K.Tsukagoshi, H.Kataura. *Nano Lett.*, **9**, 1497 (2009)
72. M.Zheng, E.D.Semke. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, (2007)
73. X.Tu, S.Manohar, A.Jagota, M.Zheng. *Nature (London)*, **460**, 250 (2009)
74. A.G.Nasibulin, A.Ollikainen, A.S.Anisimov, D.P.Brown, P.V.Pikhitsa, S.Holopainen, J.S.Penttila, P.Helisto, J.Ruokolainen, M.Choi, E.I.Kauppinen. *Chem. Eng. J.*, **136**, 409 (2008)
75. A.Kaskela, A.G.Nasibulin, M.Y.Zavodchikova, B.Aitchison, A.Papadimitratos, Y.Tian, Z.Zhu, H.Jiang, D.P.Brown, A.Zakhidov, E.I.Kauppinen. *Nano Lett.*, **10**, 4349 (2010)
76. T.Belin, F.Epron. *Mater. Sci. Eng., B*, **119**, 105 (2005)
77. F.Danafar, A.Fakhrul-Razi, M.a.M.Salleh, D.R.A.Biak. *Chem. Eng. J.*, **155**, 37 (2009)
78. P.J.F.Harris. *Carbon*, **45**, 229 (2007)
79. N.Grobert. *Mater. Today*, **10**, 28 (2007)
80. E.G.Rakov. In *Nanomaterials Handbook*. (Ed. Y.Gogotsi). CRC; Taylor and Francis, Boca Raton, FL; London; New York, 2006. P. 105
81. Э.Г.Раков. *Успехи химии*, **70**, 934 (2001) [*Russ. Chem. Rev.*, **70**, 827 (2001)]
82. А.В.Елецкий. *Успехи физ. наук*, **172**, 401 (2002)
83. А.В.Елецкий. *Успехи физ. наук*, **174**, 1191 (2004)
84. А.В.Елецкий. *Успехи физ. наук*, **177**, 225 (2007)
85. А.В.Елецкий. *Успехи физ. наук*, **179**, 233 (2009)
86. Ю.Е.Лозовик, А.М.Попов. *Успехи физ. наук*, **177**, 786 (2007)
87. П.Н.Дьячков. *Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применение*. Бинном, Москва, 2006
88. Э.Г.Раков. *Рос. нанотехнол.*, **3**, 89 (2008)
89. A.Oberlin, M.Endo, T.Koyama. *Carbon*, **14**, 133 (1976)
90. M.Endo. *Chem. Tech.*, **18**, 568 (1988)
91. H.M.Cheng, F.Li, X.Sun, S.D.M.Brown, M.A.Pimenta, A.Marucci, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus. *Chem. Phys. Lett.*, **289**, 602 (1998)
92. B.C.Satishkumar, A.Govindaraj, R.Sen, C.N.R.Rao. *Chem. Phys. Lett.*, **293**, 47 (1998)
93. R.Sen, A.Govindaraj, C.N.R.Rao. *Chem. Phys. Lett.*, **267**, 276 (1997)
94. L.Ci, B.Wei, J.Liang, C.Xu, D.Wu. *J. Mater. Sci. Lett.*, **18**, 797 (1999)
95. A.Barreiro, D.Selbmann, T.Pichler, K.Biedermann, T.Gemming, M.H.Rümmeli, U.Schwalke, B.Büchner. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Proc.*, **82**, 719 (2006)
96. J.N.Coleman, U.Khan, W.J.Blau, Y.K.Gun'ko. *Carbon*, **44**, 1624 (2006)
97. L.M.Cele, N.J.Coville. *Carbon*, **47**, 1824 (2009)
98. S.R.C.Vivekchand, L.M.Cele, F.L.Deepak, A.R.Raju, A.Govindaraj. *Chem. Phys. Lett.*, **386**, 313 (2004)
99. V.O.Khavrus, A.Leonhardt, S.Hampel, C.Täschner, C.Müller, W.Gruner, S.Oswald, P.E.Strizhak, B.Büchner. *Carbon*, **45**, 2889 (2007)
100. P.Nikolaev, M.J.Bronikowski, R.K.Bradley, F.Rohmund, D.T.Colbert, K.A.Smith, R.E.Smalley. *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 91 (1999)
101. P.Nikolaev. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **4**, 307 (2004)
102. M.J.Bronikowski, P.A.Willis, D.T.Colbert, K.A.Smith, R.E.Smalley. *J. Vac. Sci. Technol., A*, **19**, 1800 (2001)
103. A.Barreiro, S.Hampel, M.H.Rümmeli, C.Kramberger, A.Grüneis, K.Biedermann, A.Leonhardt, T.Gemming, B.Büchner, A.Bachtold, T.Pichler. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 20973 (2006)
104. H.Ago, S.Ohshima, K.Uchida, M.Yumura. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 10453 (2001)
105. T.Saito, S.Ohshima, W.-C.Xu, H.Ago, M.Yumura, S.Iijima. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 10647 (2005)
106. T.Saito, K.Matsuura, S.Ohshima, M.Yumura, S.Iijima. *Adv. Mater.*, **20**, 2475 (2008)
107. B.Shukla, T.Saito, M.Yumura, S.Iijima. *Chem. Commun.*, 3422 (2009)
108. B.Shukla, T.Saito, S.Ohmori, M.Koshi, M.Yumura, S.Iijima. *Chem. Mater.*, **22**, 6035 (2010)
109. Y.-L.Li, I.A.Kinloch, A.H.Windle. *Science*, **304**, 276 (2004)
110. K.Koziol, M.Shaffer, A.H.Windle. *Adv. Mater.*, **17**, 760 (2005)
111. K.Koziol, C.Ducati, A.Windle. *Chem. Mater.*, **22**, 4904 (2010)
112. L.F.Su, J.N.Wang, F.Yu, Z.M.Sheng, H.Chang, C.Pak. *Chem. Phys. Lett.*, **420**, 421 (2006)
113. R.Bhowmick, B.M.Clemens, B.A.Crudan. *Carbon*, **46**, 907 (2008)
114. D.S.Lashmore, J.Mann, T.V.Vechten, D.Deresh, D.Lewis, I.Wilson. In *Proceedings of the Materials Research Society. Fall Meeting*. Boston, MA, 2009. P. 191
115. M.J.Height, J.B.Howard, J.W.Tester, J.B.Van der Sande. *Carbon*, **42**, 2295 (2004)
116. R.L.Van der Wal, T.M.Ticich, V.E.Curtis. *Chem. Phys. Lett.*, **323**, 217 (2000)
117. R.L.Van der Wal, L.J.Hall, G.M.Berger. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 13122 (2002)
118. L.Yuan, K.Saito, C.Pan, F.A.Williams, A.S.Gordon. *Chem. Phys. Lett.*, **340**, 237 (2001)
119. W.Merchan-Merchan, A.V.Saveliev, L.A.Kennedy. *Carbon*, **42**, 599 (2004)
120. F.Xu, X.Liu, S.D.Tse. *Carbon*, **44**, 570 (2006)
121. Z.H.Han, B.Yang, S.H.Kim, M.R.Zachariah. *Nanotechnology*, **18**, 105701 (2007)
122. Y.K.Moon, J.Lee, J.K.Lee, T.K.Kim, S.H.Kim. *Langmuir*, **25**, 1739 (2009)
123. A.B.D.Nandiyanto, Y.Kaihatsu, F.Iskandar, K.Okuyama. *Mater. Lett.*, **63**, 1847 (2009)
124. L.Song, L.Ci, L.Lv, Z.Zhou, X.Yan, D.Liu, H.Yuan, Y.Gao, J.Wang, L.Liu, X.Zhao, Z.Zhang, X.Dou, W.Zhou, G.Wang, C.Wang, S.Xie. *Adv. Mater.*, **16**, 1529 (2004)
125. L.Ci, B.Wei, C.Xu, J.Liang, D.Wu, S.Xie, W.Zhou, Y.Li, Z.Liu, D.Tang. *J. Cryst. Growth*, **233**, 823 (2001)
126. W.Ma, L.Song, R.Yang, T.Zhang, Y.Zhao, L.Sun, Y.Ren, D.Liu, L.Liu, J.Shen, Z.Zhang, Y.Xiang, W.Zhou, S.Xie. *Nano Lett.*, **7**, 2307 (2007)
127. L.Ci, S.Xie, D.Tang, X.Yan, Y.Li, Z.Liu, X.Zou, W.Zhou, G.Wang. *Chem. Phys. Lett.*, **349**, 191 (2001)

128. L.Song, L.J.Ci, L.F.Sun, C.Jin, L.Liu, W.Ma, D.Liu, X.Zhao, S.Luo, Z.Zhang, Y.Xiang, J.Zhou, W.Zhou, Y.Ding, Z.L.Wang, S.Xie. *Adv. Mater.*, **18**, 1817 (2006)
129. Z.Zhou, L.Ci, L.Song, X.Yan, D.Liu, H.Yuan, Y.Gao, J.Wang, L.Liu, W.Zhou, G.Wang, S.Xie. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 10751 (2004)
130. A.Moisala, A.G.Nasibulin, D.P.Brown, H.Jiang, L.Khriachtchev, E.I.Kauppinen. *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 4393 (2006)
131. C.Jiang, K.Kempa, J.Zhao, U.Schlecht, U.Kolb, T.Basché, M.Burghard, A.Mews. *Phys. Rev. B*, **66**, 161404 (2002)
132. A.G.Nasibulin, A.Moisala, H.Jiang, E.I.Kauppinen. *J. Nanopart. Res.*, **8**, 465 (2006)
133. A.G.Nasibulin, D.P.Brown, P.Queipo, D.Gonzalez, H.Jiang, E.I.Kauppinen. *Chem. Phys. Lett.*, **417**, 179 (2006)
134. D.P.Brown, A.G.Nasibulin, E.I.Kauppinen. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8**, 3803 (2008)
135. A.Moisala, A.G.Nasibulin, S.D.Shandakov, H.Jiang, E.I.Kauppinen. *Carbon*, **43**, 2066 (2005)
136. S.H.Kim, M.R.Zachariah. *Nanotechnology*, **16**, 2149 (2005)
137. S.H.Kim, G.W.Mulholland, M.R.Zachariah. *J. Aerosol Sci.*, **38**, 823 (2007)
138. E.O.Knutson, K.T.Whitby. *J. Aerosol Sci.*, **6**, 443 (1975)
139. S.H.Kim, M.R.Zachariah. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 4555 (2006)
140. S.H.Kim, G.W.Mulholland, M.R.Zachariah. *Carbon*, **47**, 1297 (2009)
141. S.H.Kim, M.R.Zachariah. *Mater. Lett.*, **61**, 2079 (2007)
142. P.A.Baron, G.J.Deye, J.Fernback. *Aerosol Sci. Technol.*, **21**, 179 (1994)
143. Z.Wang, P.K.Hopke, P.A.Baron, G.Ahmadi, Y.-S.Cheng, G.Deye, W.-C.Su. *Aerosol Sci. Technol.*, **39**, 1056 (2005)
144. B.K.Ku, A.D.Maynard, P.A.Baron, G.J.Deye. *J. Electrostat.*, **65**, 542 (2007)
145. C.-S.Kim, Y.-B.Chung, W.-K.Youn, N.-M.Hwang. *Carbon*, **47**, 2511 (2009)
146. D.Gonzalez, A.G.Nasibulin, A.M.Baklanov, S.D.Shandakov, D.P.Brown, P.Queipo, E.I.Kauppinen. *Aerosol Sci. Technol.*, **39**, 1064 (2005)
147. T.Kodas, M.Hampden-Smith. *Aerosol Processing of Materials*. Wiley, New York, 1999
148. T.J.Krinke, K.Deppert, M.H.Magnusson, F.Schmidt, H.Fissan. *J. Aerosol Sci.*, **33**, 1341 (2002)
149. M.Y.Zavodchikova, T.Kulmala, A.G.Nasibulin, V.Ermolov, S.Franssila, K.Grigoras, E.I.Kauppinen. *Nanotechnology*, **20**, 085201 (2009)
150. D.Gonzalez, A.G.Nasibulin, S.D.Shandakov, H.Jiang, P.Queipo, A.S.Anisimov, T.Tsuneta, E.I.Kauppinen. *Chem. Mater.*, **18**, 5052 (2006)
151. K.Hata, D.N.Futaba, K.Mizuno, T.Namai, M.Yumura, S.Iijima. *Science*, **306**, 1362 (2004)
152. A.G.Nasibulin, P.Queipo, S.D.Shandakov, D.P.Brown, H.Jiang, P.V.Pikhitsa, O.V.Tolochko, E.I.Kauppinen. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **6**, 1233 (2006)
153. S.Sato, A.Kawabata, M.Nihei, Y.Awano. *Chem. Phys. Lett.*, **382**, 361 (2003)
154. A.G.Nasibulin, P.V.Pikhitsa, H.Jiang, E.I.Kauppinen. *Carbon*, **43**, 2251 (2005)
155. W.-H.Chiang, R.M.Sankaran. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 121503 (2007)
156. W.-H.Chiang, R.M.Sankaran. *Nat. Mater.*, **8**, 882 (2009)
157. A.G.Nasibulin, P.V.Pikhitsa, H.Jiang, D.P.Brown, A.V.Krashennnikov, A.S.Anisimov, P.Queipo, A.Moisala, D.Gonzalez, G.Lientschnig, A.Hassanien, S.D.Shandakov, G.Lolli, D.E.Resasco, M.Choi, D.Tomanek, E.I.Kauppinen. *Nat. Nanotechnol.*, **2**, 156 (2007)
158. A.G.Nasibulin, A.S.Anisimov, P.V.Pikhitsa, H.Jiang, D.P.Brown, M.Choi, E.I.Kauppinen. *Chem. Phys. Lett.*, **446**, 109 (2007)
159. T.Durkop, S.A.Getty, E.Cobas, M.S.Fuhrer. *Nano Lett.*, **4**, 35 (2003)
160. M.Rinkiö, A.Johansson, M.Y.Zavodchikova, J.J.Toppari, A.G.Nasibulin, E.I.Kauppinen, P.I.Törmä. *New J. Phys.*, **10**, 103019 (2008)
161. M.Rinkiö, A.Johansson, G.S.Paraoanu, P.I.Törmä. *Nano Lett.*, **9**, 643 (2009)
162. E.S.Snow, J.P.Novak, M.D.Lay, E.H.Houser, F.K.Perkins, P.M.Campbell. *J. Vac. Sci. Technol., B*, **22**, 1990 (2004)
163. G.Gruner. *J. Mater. Chem.*, **16**, 3533 (2006)
164. Y.Zhou, A.Gaur, S.-H.Hur, C.Kocabas, M.A.Meitl, M.Shim, J.A.Rogers. *Nano Lett.*, **4**, 2031 (2004)
165. P.-W.Chieu, C.-H.Chen. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 063511 (2008)
166. M.W.Rowell, M.A.Topinka, M.D.Mcgehee, H.-J.Prall, G.Dennler, N.S.Sariciftci, L.Hu, G.Gruner. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 233506 (2006)
167. D.-M.Sun, M.Y.Timmermans, Y.Tian, A.G.Nasibulin, E.I.Kauppinen, S.Kishimoto, T.Mizutani, Y.Ohno. *Nat. Nanotechnol.*, **6**, 156 (2011)
168. A.Heras, A.Colina, J.Lopez-Palacios, A.Kaskela, A.G.Nasibulin, V.Ruiz, E.I.Kauppinen. *Electrochem. Commun.*, **11**, 442 (2009)
169. S.Kivistö, T.Hakulinen, A.Kaskela, B.Aitchison, D.P.Brown, A.G.Nasibulin, E.I.Kauppinen, A.Harkonen, O.G.Okhotnikov. *Opt. Express*, **17**, 2358 (2009)
170. A.G.Nasibulin, A.Kaskela, K.Mustonen, A.S.Anisimov, V.Ruiz, S.Kivistö, S.Rackauskas, M.Y.Timmermans, M.Pudas, B.Aitchison, M.Kauppinen, D.P.Brown, O.G.Okhotnikov, E.I.Kauppinen. *ACS Nano*, **5**, 3214 (2011)
171. K.Kozioł, J.Vilatela, A.Moisala, M.Motta, P.Cunniff, M.Sennett, A.Windle. *Science*, **318**, 1892 (2007)

AEROSOL SYNTHESIS AND APPLICATIONS OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES

A.G.Nasibulin, S.D.Shandakov, M.Y.Timmermans, E.I.Kauppinen

Aalto University

2, Puumiehenkuja, 02150 Espoo, Finland, Fax +358(9)451-3517

Kemerovo State University

6, Ul. Krasnaya, 650043 Kemerovo, Russian Federation, Fax +7(384)258-3885

Aerosol methods for the chemical synthesis of single-walled carbon nanotubes are considered. Characteristic features and advantages of these methods are indicated. The possibility of controlling the growth and vapour deposition processes of single-walled nanotubes are discussed. It is shown that nanotubes prepared by aerosol synthesis can be directly used in various fields of technology.

Bibliography — 171 references.

Received 19th April 2010