

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М. В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра физической электроники

КУРСОВАЯ РАБОТА
КВАЗИОДНОМЕРНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

Выполнил
студент 2-го курса 204 группы
Шилов Максим Сергеевич

Научный руководитель
к.ф.-м.н., с.н.с. Стрелецкий О. А.

Москва, 2020

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	3
2. Углеродные материалы	5
2.1 Фуллерены	5
2.2 Нанотрубки.....	7
2.3 Графен	8
3. Квазиодномерные структуры	11
3.1 Полиацетилен	11
3.1.1 Структура	11
3.1.2 Синтез	11
3.1.3 Транспортные свойства.....	12
3.1.4 Оптические свойства	13
3.1.5 Люминесценция и фотопроводимость	14
3.2 Полидиацетилен	15
3.2.1 Структура	15
3.2.2 Полимеризация	15
3.2.3 Электрические свойства.....	16
3.2.4 Оптические свойства	17
4. Карбин	18
4.1 Общие сведения	18
4.2 Синтез из ацетилена	19
4.3 Получение из углеграфитовых материалов	22
4.4 Другие методы получения	22
4.5 Электрофизические свойства	23
4.6 Теплофизические свойства	24
4.7 Химические свойства	25
4.8 Применение	25
5. Заключение	27
6. Список литературы	28

каждые 24 месяца (см. рис. 1). Он пришел к выводу, что при сохранении данной тенденции за короткий промежуток времени производительность вычислительных устройств может вырасти экспоненциально.

На сегодняшний день ясно, что экспоненциальный рост физических величин в течение длительного времени невозможен, поскольку постоянно достигаются те или иные пределы, связанные с атомарной природой вещества и конечной величиной скорости света.

Поэтому стимулирование дальнейшего роста вычислительной мощности и проведения микроминиатюризации в настоящее время связано с поиском новых материалов, обладающих перспективными свойствами. В первую очередь, в данной работе будут рассмотрены углеродные материалы, в том числе и квазиодномерные. Углеродная электроника может стать альтернативой кремниевой из-за сочетания таких свойств, как высокая проводимость и проявление полупроводниковой природы у разных материалов, что необходимо для построения транзистора.

УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Концепцию гибридизации валентных атомных орбиталей предложил американский химик Лайнус Полинг в 1931 году, чтобы ответить на вопрос, почему при наличии у центрального атома разных (s, p, d) валентных орбиталей образованные им связи в многоатомных молекулах с одинаковыми лигандами оказываются эквивалентными по своим энергетическим и пространственным характеристикам [3].

Представления о гибридизации занимают центральное место в методе валентных связей. Сама гибридизация является только удобной моделью, позволяющей объяснить электронное строение молекул, например, гипотетические видоизменения атомных орбиталей при образовании ковалентной химической связи, в частности, выравнивание длин химических связей и валентных углов в молекуле.

Среди наноструктурированных углеродных материалов, вызывающих в настоящее время наибольший интерес для исследователей, выделяют фуллерены, нанотрубки, графен и карбин. Все они обладают различными физическими свойствами, что во многом обусловлено гибридизациями их атомных орбиталей [4].

Фуллерены. Фуллерены были открыты в 1985 году. Они имеют форму замкнутых выпуклых многогранников, атомы углерода в которых образуют промежуточную форму с sp^n -гибридизацией, где $2 < n < 3$. В молекулах фуллеренов атомы углерода расположены в вершинах пяти- и шестиугольников, из которых составлена поверхность сферы или эллипсоида. Самый симметричный и наиболее полно изученный представитель семейства фуллеренов – C_{60} (см. рис. 2), в котором атомы образуют усеченный икосаэдр из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников [5].

Первые фуллерены выделяли из конденсированных паров графита, получаемых при лазерном облучении твердых графитовых образцов. В 1990 году В. Кретчмер и Д. Хаффман разработали метод для получения фуллеренов путем сжигания графитовых электродов в электрической дуге в атмосфере гелия при низких давлениях [6]. В

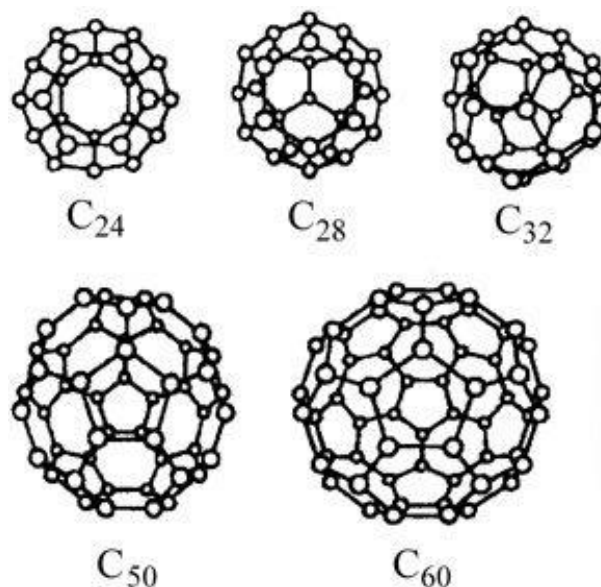


Рис. 2. Фуллерены.

процессе эрозии анода на стенках камеры оседала сажа, при растворении которой в чистом виде получалось выделить C₆₀ и C₇₀. Дальнейшая оптимизация данного метода и увеличение общего количества установок привели к существенному упрощению получения C₆₀.

Возможное применение фуллеренов связано с использованием их в качестве основы для смазки. Также они химически активны – являются сильными окислителями – что позволяет на их основе создавать новые типы материалов. Другой возможной областью применения фуллеренов являются оптические затворы. Малое время отклика дает возможность использовать фуллерены в качестве ограничителей лазерного излучения и модуляторов добротности.

Молекулярный кристалл фуллерена является полупроводником с шириной запрещенной зоны порядка 1,5 эВ, и его свойства во многом аналогичны свойствам других полупроводников. Его преимуществом по сравнению с кремнием, используемым в подавляющем большинстве электронных компонентов, является малое время фотоотклика. Однако существенным недостатком является влияние кислорода на проводимость плёнок фуллеренов, поэтому более перспективно использовать молекулу фуллерена в качестве самостоятельного наноразмерного устройства [7].

Интересной возможностью практического применения является использование фуллереновых добавок при росте алмазных плёнок CVD-методом (Chemical Vapor Deposition). Введение фуллеренов в газовую фазу эффективно с двух точек зрения: увеличение скорости образования алмазных зародышей на подложке и поставка строительных блоков из газовой фазы на подложку. В качестве строительных блоков выступают фрагменты C_2 , которые оказались подходящим материалом для роста алмазной плёнки [8].

Нанотрубки. Углеродные нанотрубки – это протяженные свернутые графеновые плоскости, имеющие цилиндрическую форму (см. рис. 3). Как

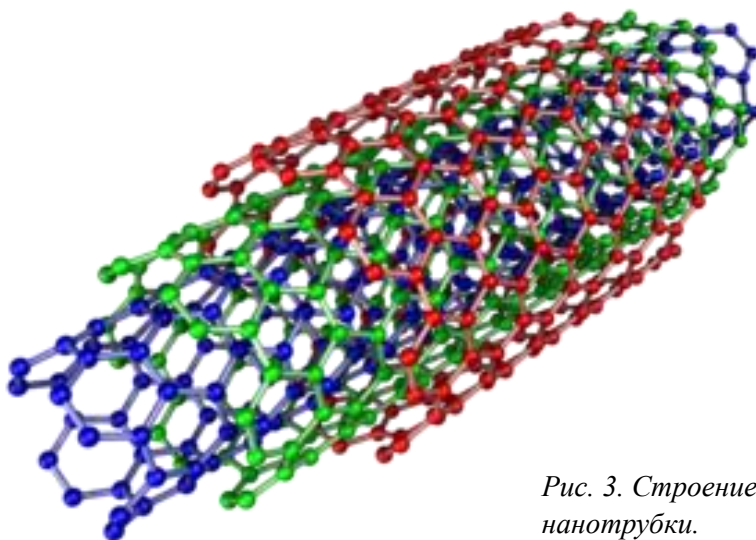


Рис. 3. Строение углеродной нанотрубки.

правило, их толщина в случае многостенных трубок достигает нескольких десятков нанометров, с длиной до нескольких сантиметров. На конце нанотрубок образуется сферическая голова, которая является одной из частей фуллерена.

Проводимость одностенных нанотрубок зависит от их хиральности – способа свертки графитового листа в цилиндр – причём если индексы нанотрубки равны между собой или же их разность делится на три, нанотрубка является полуметаллом, в любом другом случае она проявляет полупроводниковые свойства. В нанотрубках, где две из C-C связей, входящих в состав каждого шестичленного кольца, ориентированы параллельно продольной оси трубки, теоретическая модель предсказывает металлическую

структуру и проводимость. Данный эффект позволяет в широком диапазоне варьировать характеристики нанотрубок с изменением условий синтеза и делает их перспективным материалом для электроники [9].

Сверхпроводимость углеродных нанотрубок была открыта исследователями из Франции и России. При температуре, близкой к 4 К, между двумя сверхпроводящими металлическими контактами наблюдался ток. В отличие от обычных трёхмерных проводников, перенос заряда в нанотрубке имеет ряд особенностей, которые, судя по всему, объясняются одномерным характером переноса (квантованием сопротивления).

Направления применения нанотрубок достаточно разнообразны: одностенные и многостенные нанотрубки планируется использовать в качестве добавок к полимерам; катализаторов для осветительных устройств, плоских дисплеев и трубок в телекоммуникационных сетях; в качестве поглотителя электромагнитных волн; изготовления датчиков и конденсаторов; производства композитов и усиления их структуры и свойств.

Графен. В начале XXI века исследования в области углеродных материалов были направлены на синтез и анализ графена – структуры, состоящей из одного или нескольких слоев графита (см. рис. 4). Теоретические модели предсказывают в его отношении как уникальные физические

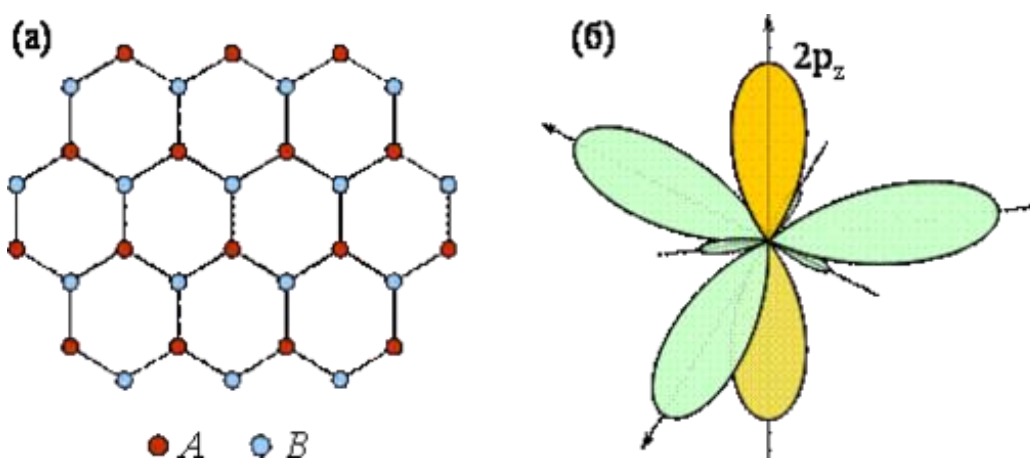


Рис. 4. Кристаллическая решетка графена типа «пчелиные соты» как совокупность двух треугольных подрешеток A и B (а); три гибридные орбитали, формирующие ковалентные связи между атомами углерода, и орбиталь $2p_z$ (б).

свойства – прочность, теплопроводность, модуль Юнга, так и проявление эффектов таких, как баллистическая проводимость электронов, квантовый эффект Холла, хиральное туннелирование [10].

Принцип работы транзисторов из графена существенно отличается от принципа работы традиционных полевых кремниевых транзисторов, так как графен имеет запрещённую зону нулевой ширины, и ток в графеновом канале течёт при любом приложенном затворном напряжении [11]. Вследствие этого создание транзисторов на основе графена является перспективной задачей, требующей нового подхода к построению логических устройств.

Методы роста графена на больших площадях отличаются от механических методов однородностью и чистотой процесса. Газофазная эпитаксия углерода на медную фольгу (CVD-графен) позволяет создавать очень однородные поликристаллические плёнки графена с размерами порядка метров [12]. Размер монокристаллов графена составляет сотни микрон. Меньшие кристаллиты получаются при термическом разложении карбида кремния.

Самый непроизводительный метод механического расщепления оказывается наиболее приспособленным для получения высококачественных кристаллов графена, хотя CVD-графен по качеству приближается к нему. Как механический метод, так и выращивание на поверхности другого материала обладают существенными недостатками, в частности, малой производительностью, поэтому технологи изобретают химические методы получения графена из графита для получения из монокристалла графита плёнки, состоящей преимущественно из графеновых слоёв [13].

Благодаря сильным углеродным ковалентным связям графен инертен по отношению к кислотам и щелочам при комнатной температуре. Однако присутствие определённых химических соединений в атмосфере может приводить к легированию графена, что нашло применение в обладающих

рекордной чувствительностью сенсорах — детекторах отдельных молекул [13].

Существенным недостатком, ограничивающим применение нанотрубок и фуллеренов на сегодняшний день, является сложность их изготовления [14]. Это ведет к их высокой стоимости [15], делающей нецелесообразным их применение в промышленности. Методы изготовления графена, в свою очередь, либо непригодны для больших объемов производства (эксфолиация), либо имеют высокую стоимость (химическое осаждение из газовой фазы), либо приводят к получению структуры с большим количеством дефектов (восстановление оксида графена) [16].

Преимущественно из-за этого недостатка в настоящее время незаслуженно мало внимания уделяется двумерным структурам на основе углерода, которые просты в синтезе и обладают рядом перспективных свойств, использование которых в промышленности затруднено из-за сложности масштабирования синтеза.

КВАЗИОДНОМЕРНЫЕ СТРУКТУРЫ

ПОЛИАЦЕТИЛЕН

Структура. Полиацетилен, обозначаемый $(\text{CH})_x$, образован одномерными цепочками сопряженных связей. Был впервые получен в 1929 году полимеризацией ацетилена. В ранних работах были синтезированы материалы с плохой проводимостью, причем она существенно менялась от образца к образцу. Существует два изомера полиацетилена: цис-изомер и транс-изомер (см. рис. 5).

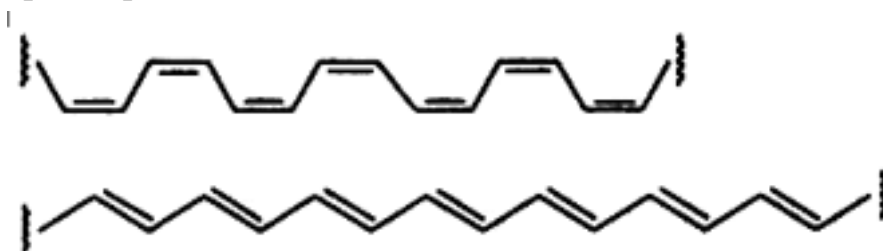


Рис. 5. Цис-транс изомеры.

Цис-транс-изомерия заключается в возможности расположения заместителей по одну или по разные стороны плоскости двойной связи или неароматического цикла. Цис- и транс-изомеры встречаются как среди органических соединений, так и среди неорганических. Как правило, изомеры отличаются по своим физическим свойствам. Эти различия проистекают из различия в форме молекулы, разного расстояния между заместителями и функциональными группами, а также из отличия общего дипольного момента.

Как правило, для ациклических систем транс-изомер оказывается более стабильным, чем цис-. Причина этого обычно заключается в усилении нежелательных стерических взаимодействий близко расположенных заместителей в цис-изомере. По этой же причине удельная теплота сгорания транс-изомеров ниже чем у цис-, что указывает на большую термодинамическую стабильность [17].

Синтез. Полиацетилен, как и большинство сопряженных полимеров, практически нерастворим. Поэтому для полиацетилена нельзя применить обычные методы очистки и изучения полимеров. Потребовались большие

усилия для создания высокоэффективных катализаторов, позволяющих непосредственно получать чистый полиацетилен. Переходные металлы, используемые в качестве катализаторов для полимеризации ацетилена, обычно принадлежат к первому периоду таблицы Менделеева: никель, кобальт, титан, железо. Катализаторы или смеси катализаторов растворимы, поэтому полимеризация ацетилена происходит в однородных фазах или на границе раздела между жидкой фазой, в которой растворен катализатор, и газовой фазой, содержащей ацетилен [18, 19].

Транспортные свойства. Для того, чтобы получить материалы с более или менее высокой проводимостью, используют различные легирующие примеси. Были получены продукты, которые можно описать формулой $[\text{CH}(\text{легирующая примесь})_y]_x$, где y – доля легирующей примеси, а x – степень полимеризации. В зависимости от концентрации легирующих примесей электропроводность легированного полиацетилена может меняться на 10 порядков (см. рис. 6) [19].

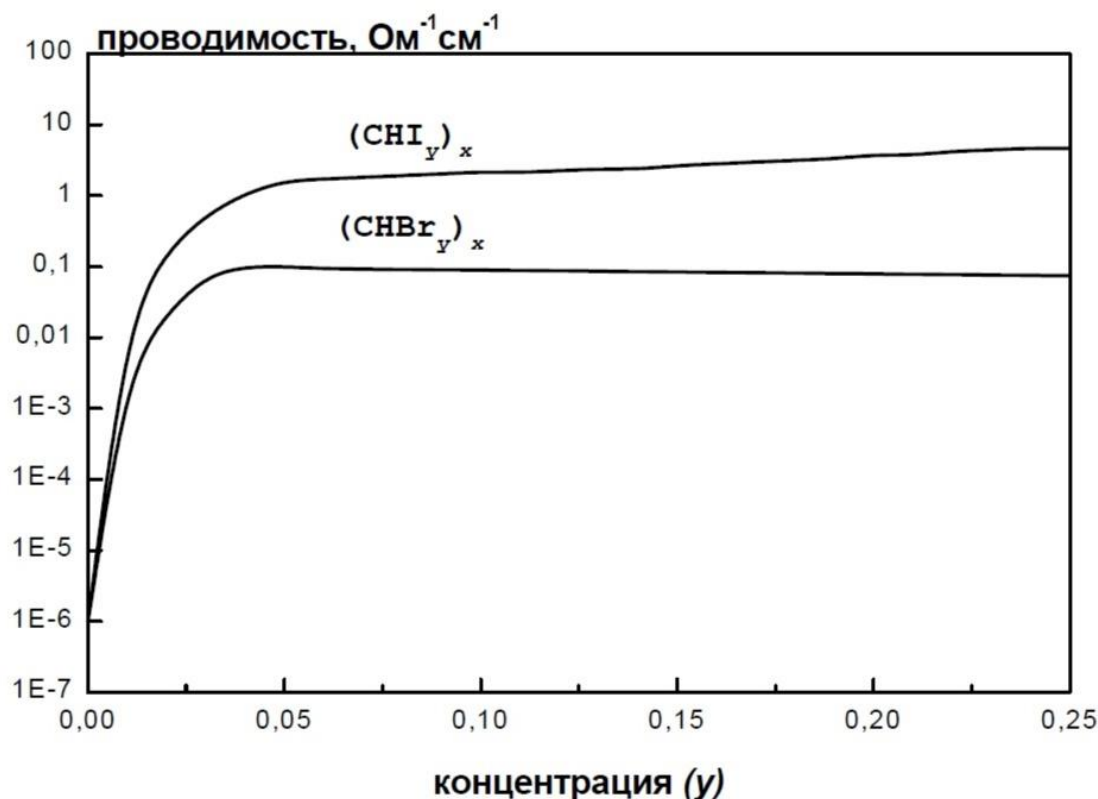


Рис. 6. График зависимости проводимости легированного полиацетилена от концентрации легирующей примеси.

При увеличении концентрации легирующих примесей электропроводность быстро возрастает и выходит на плато, уровень которого зависит как от природы легирующей примеси, так и от метода легирования. При высоких концентрациях примесей были получены рекордные для органических поликристаллов значения проводимости. Наряду с увеличением проводимости понижается энергия активации, определяемая по зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$. Например, в случае легирующей примеси AsF энергия активации понижается от 0,3 эВ для нелегированного полиацетилена до значений, меньших 0,01 эВ в области металлической проводимости. Предельные значения проводимости достигаются при мольных концентрациях легирующих примесей от 1 до 5%. Можно выделить три характерных диапазона концентраций при легировании. В области низких концентраций число носителей пропорционально концентрации. Перенос заряда, по-видимому, определяется прыжковым механизмом. В области высоких концентраций полимер ведет себя практически как металл. В промежуточной области концентраций все физико-химические свойства быстро изменяются, поэтому определить механизм переноса заряда довольно трудно. Как для цис-, так и для транс-полиацетилена энергия активации проводимости сильно зависит от качества образцов и изменяется в пределах от 0,3 до 1,6 эВ [19].

Оптические свойства. Легирование приводит к резким изменениям в оптических спектрах поглощения полиацетилена. Поглощенные фотоны вызывают генерацию свободных носителей заряданеза, уровень энергии которых лежит вблизи центра запрещенной зоны. Наблюдаемая полоса поглощения связана с переходами между энергетическими уровнями, принадлежащими к валентной зоне или зоне проводимости, и этими новыми энергетическими состояниями.

При высоких уровнях легирования свет поглощается в дальней ИК области вплоть до 20 см^{-1} , что означает исчезновение запрещенной зоны и переход к металлическому механизму проводимости. Легирование снимает

эффект альтернирования связей. Для сильнолегированного полиацетилена наблюдается регулярная структура со связями усредненной длины [19].

Люминесценция и фотопроводимость. Люминесцентные свойства и фотопроводимость цис- и транс-полиацетилена принципиально различаются. В цис-полиацетилене наблюдается сильная люминесценция вблизи межзонного края поглощения с максимумом около 1,9 эВ.

Люминесценция резко возрастает, когда энергия возбуждающего излучения превышает 2,05 эВ. Интенсивность люминесценции достигает максимума на 1,9 эВ независимо от частоты возбуждения. Это соответствует сдвигу в 0,15 эВ, что связано с искажением решетки вокруг возбужденной светом электронно-дырочной пары. Интенсивность люминесценции слабо зависит от температуры вплоть до 150 К.

При более высоких температурах на интенсивность начинают влиять частичная изомеризация пленки. Таким образом, люминесцентные свойства цис-полиацетилена определяются механизмом рекомбинации электронно-дырочных пар. Сначала в результате поглощения кванта света возникает пара свободных носителей заряда. Затем появляется локальное искажение решетки из-за поляризации вблизи электронно-дырочной пары. Точный характер этого искажения неизвестен, но предполагается, что при повороте $C=C$ появляются орбитали с пониженным перекрыванием, что способствует образованию ионизированных структур. Так как положительный и отрицательный заряды не могут перемещаться вдоль полимерной цепи, они рекомбинируют, испуская квант света. При этом возникает люминесценция, причем лишь малая часть носителей вносит вклад в фотопроводимость, поэтому фотопроводимость у цис-полиацетилена отсутствует [20].

Транс-полиацетилен принципиально отличается по свойствам от цис-изомера. Переход в транс-форму приводит к полному исчезновению пика люминесценции. С другой стороны, большой фототок наблюдается при энергиях падающих фотонов около 1 эВ. Величина фототока в транс-

полиацетилене на 3 порядка выше, чем в цис-полиацетилене. В транс-форме полиацетилена образующиеся в результате фотовозбуждения заряды легко разделяются. Поэтому ток обусловлен солитонным механизмом проводимости [20, 21].

ПОЛИДИАЦЕТИЛЕН

Структура. Другим цепочечным полимером является полидиацетилен. Мономеры диацетилена имеют 4 атома в линейном фрагменте. Концевые орбитали образуют связи с углеводородными группами. Существует более 100 видов мономеров диацетилена [22], отличающиеся концевыми группами. Наиболее простыми из них являются $(CH)_nCH_3$, C_6H_5 .

Полидиацетилен получается с помощью твердофазной полимеризации. Для превращения монокристалла мономера в полимер достаточно «поворотной диффузии». Молекулы диацетилена могут полимеризоваться в результате поворота вокруг их центра масс. Поэтому реакция может проходить однородно, без искажений кристаллической решетки мономера. В ходе полимеризации боковые группы диацетилена не претерпевают структурной перестройки. Поэтому степень кристалличности и структурное совершенство монокристаллов полидиацетилена гораздо выше, чем у полиацетилена [23].

Полимеризация. Полидиацетилен эффективно полимеризуется при термической обработке при температуре 50-100 °С [24]. Кинетику полимеризации можно описать выражением:

$$M = M_0 e^{-kt},$$

где M_0 – начальная концентрация мономера, M – текущая концентрация мономера, t – время полимеризации, $k = A e^{-\frac{E_a}{kT}}$, причем коэффициент A зависит от температуры полимеризации и описывает частоту попыток поворота, E_a – энергия активации процесса полимеризации. Энергия

активации зависит от энергии взаимодействия соседних молекул и расстояния между ближайшими молекулами, в большинстве случаев она равна 1-3 эВ.

Кривая кинетики приведена на рисунке ниже. На ней можно выделить две области (см. рис. 7) – с низкой скоростью полимеризации (I) и

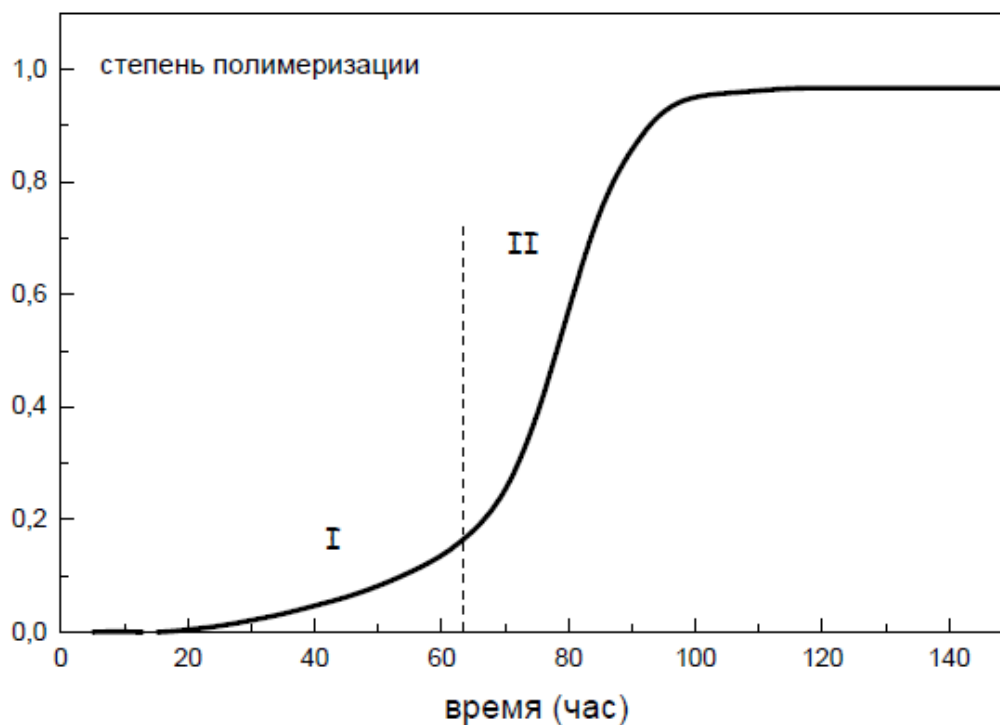


Рис. 7. График зависимости степени полимеризации от времени

лавинообразной (II). Это связано с высоким энергетическим барьером между состоянием мономера и димера. При термической полимеризации более половины времени полимеризации уходит на образование димеров. Так как связи димеров и тримеров диацетилена достаточно устойчивы даже при высоких температурах, для получения качественных кристаллов используется стимуляция ультрафиолетовым облучением.

Облучение ультрафиолетом приводит к возбуждению молекулы мономера. Образование димера из возбужденных молекул не имеет энергетического барьера и поэтому происходит лавинообразная полимеризация за время менее одного часа.

Электрические свойства. Все известные к настоящему времени производные полидиацетилена можно считать диэлектриками. При комнатной

температуре их удельное сопротивление составляет 10^6 - 10^{12} Ом·см. Ширина запрещенной зоны в полидиацетилене составляет около 2 эВ. Полидиацетилен имеет высокую фотопроводимость. Достаточно глубокая зона проводимости позволяет возбуждать проводимость инжекцией электронов из контактов с малой работой выхода. Подвижность электронов в зоне проводимости у полидиацетиленов исключительно высока. Поэтому для ее измерения к кристаллу прикладывают электрическое поле, одновременно измеряя заряд и импульс тока на коллекторе.

Измеренные величины подвижностей составляют 10^5 - 10^6 см²/(В·с). Таким образом, носители заряда могут перемещаться на расстояние порядка 1 мм до очередного захвата ловушкой. Следовательно, малая величина проводимости связана с чрезвычайно низкой концентрацией свободных носителей заряда. Электрические свойства этих кристаллов очень анизотропны, с коэффициентом анизотропии свыше 1000 [25].

Оптические свойства. При энергиях, превышающих край полосы поглощения, наблюдаемая фотопроводимость может объясняться переходом электронов из валентной зоны в зону проводимости. Ширина соответствующей запрещенной зоны для генерации свободных носителей заряда изменяется от 2,1 до 2,6 эВ в зависимости от природы боковых групп диацетилена. Сильно разрешенной оптической полосе соответствует переход при 2 эВ.

КАРБИН

Общие сведения. Алмаз и графит – две аллотропные модификации углерода, известные с древних времен. Обе эти модификации распространены в природе и могут быть получены искусственным путем. Однако, в последние десятилетия представления об углероде как о простом веществе претерпели значительные изменения. Это связано с совершенствованием методов структурного исследования, созданием новых методов, а также необходимостью переосмысления ряда прежних позиций в свете появления новых экспериментальных данных.

Сведения об аллотропии углерода значительно расширились в 1960 году, когда в Институте элементоорганических соединений АН СССР (А.М. Сладков, В.В. Коршак, В.И. Касаточкин и Ю.П. Кудрявцев) путем проведения окислительной дегидрополиконденсации ацетилена был синтезирован карбин [20]. Было установлено, что карбин кристаллизуется в гексагональной системе в двух формах – полииновой (α -форма) и поликумуленовой (β -форма) (см. рис. 8). Под давлением 9 МПа при 1800 °С происходит превращение менее плотной фазы в более плотную (полиина в поликумулен).

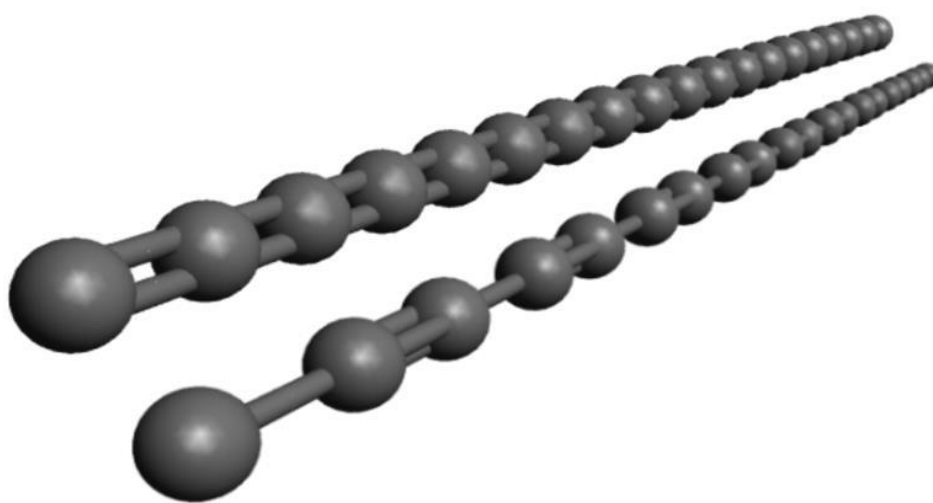
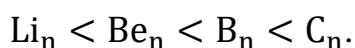


Рис. 8. Идеальная структура карбина в двух возможных конфигурациях.



Авторами открытия было проведено детальное исследование карбина рентгеноспектральными, рентгеноэлектронными и дифракционными методами, были изучены термодинамические и электрофизические свойства карбина.

Синтез из ацетилена. В работе Станкевича и Томилина методом валентного приближения были рассчитаны электронные структуры линейных гомоатомных макромолекул второго периода, от лития до углерода. Авторы показали, что эти элементы способны образовывать стабильные линейные гомоатомные макромолекулы, причем их стабильность увеличивается с ростом порядкового номера элемента, достигая максимального значения в углеродной системе:

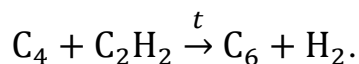
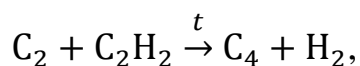


Теоретические расчеты показывают, что линейные молекулы углерода могут существовать, и при достаточно большой длине цепи макромолекулы стабильны. Из расчетных данных авторов можно сделать вывод о том, что линейные макромолекулы углерода могут быть представлены как альтернантной системой π -связей, так и выровненной, что можно изобразить схематическими формулами:

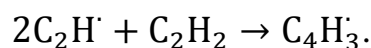
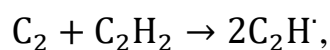


Рядом авторов было установлено образование полииновых частиц в парах углерода. Уоши и Гильмартин в работе [27], применив масс-спектроскопический метод, изучили свободное испарение графита при высоких температурах. Было найдено, что в парах при 2600-3250 К присутствовали частицы C_2 , C_3 и C_4 , а при температурах 2800-3250 К – C_4 и C_5 . При 2950 К преобладает испарение из кристаллической фазы, а при более высоких температурах – из аморфной. Некоторые аномалии в поведении графита объяснены испарением ранее неизвестной аллотропной формы углерода.

В работе Гейдона [26] было показано, что образование углерода при низкотемпературном пиролизе ацетилена происходит по следующей схеме:

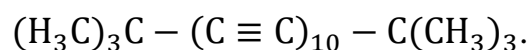


Спектроскопические данные приводят к выводу, что в процессе реакций высокомолекулярные полиины образуются в результате дегидрирования и поликонденсации ацетилена. Этим процессам способствует наличие молекул C_2 , например:

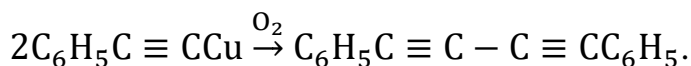


Для доказательства существования новой аллотропной формы углерода в виде полиина или поликумулена необходимо было синтезировать высокомолекулярные полиины или поликумулены или найти новую форму в природе. Однако прошло немало лет, прежде чем был осуществлен такой синтез.

При исследовании свойств новых образцов возникали большие трудности, так как время существования некоторых из них при обычных условиях составляет несколько секунд. С увеличением числа ацетиленовых звеньев в цепи полиинов устойчивость последних резко падает. Наиболее стабилизирующее действие оказывают третичные бутильные концевые группы. Это объясняется способностью объемных концевых групп, имеющих цилиндрическую симметрию, удерживать палкообразные полииновые молекулы на достаточно большом расстоянии. Введение третичных бутильных заместителей позволило осуществить синтез устойчивого ди-трет-бутилдекаацетилена:



Истмонд, Джонсон и Уолтон, используя триэтилсилильные заместители [28], получили более высокомолекулярные полиины. Основным методом синтеза полииновых соединений является окислительная дегидроконденсация, открытая Глазером [29]. Он обнаружил, что медное производное фенилацетилена окисляется кислородом воздуха в дифенилацетилен:



В результате окисления был получен продукт, не взрывающийся при нагревании и ударе, но с большим содержанием меди, очистка от которой состояла в попеременном многодневном кипячении с разбавленной соляной кислотой и водным раствором аммиака. Данные элементарного анализа очищенного от меди и высушенного при пониженном давлении образца показали содержание 78-80% углерода.

Низкое содержание углерода можно объяснить высокой адсорбционной способностью полученного полимера и его вторичными реакциями. Образовавшийся полимер склонен реагировать с аммиаком, в среде которого проводили реакции. Для исключения аммиака окислительная дегидрополиконденсация ацетилена была проведена в среде триэтиламина с дополнительным окислением образующихся продуктов водным раствором хлорного железа. Получение же аналитически чистых образцов, содержащих 99,9% углерода, стало возможным только после многочасового нагревания образцов полиина при 1000 °С в вакууме.

Получение из углеграфитовых материалов. В работе [30] был запатентован способ получения карбина путем контактного электрического нагрева стержней пиролитического графита при температуре 2700-3000 К в среде аргона в вакууме (10^{-4} Торр). После 15-20 с нагревания на конце стержня появляется серебристо-белый налет. Анализ методом дифракции электронов показал, что вещество состоит из кристаллов гексагональной симметрии с

параметрами решетки $a = 8,948$ и $c = 14,078$ Å. Плотность, определенная погружением в тяжелую жидкость, оказалась равной $3,33$ г/см³, число атомов углерода в элементарной кристаллической ячейке – 163. Согласно полученным данным, образцы состояли только из атомов углерода.

При облучении пирографитовых пластинок лазерным пучком возгоняется белый углерод в виде серебристо-серого слоя [31]. В лазерном кратере была обнаружена наряду с чаоитом, по-видимому, поликумуленовая форма карбина.

Также появились сведения о том, что карбин обнаружен в некоторых углеграфитовых материалах, подвергавшихся воздействию высоких температур. Используя селективные окислители, можно повысить содержание линейных форм углерода в углеграфитовых материалах, а в некоторых случаях даже выделить кристаллический карбин из неграфитирующихся видов углерода.

После нахождения в природе чаоита и синтеза карбина из него были сравнены их данные рентгеновской микродифракции [32]. Было установлено, что межплоскостные расстояния полиина, кумулена и чаоита хорошо совпадают. Наблюдается только расхождение в индицировании элементарной ячейки. Это связано с тем, что карбин представляет собой смесь полииновой и поликумуленовой модификаций.

Другие методы получения. Одним из способов получения карбина или его фрагментов является реакция дегидрохлорирования поливинилиденхлорида амидом натрия в среде жидкого аммиака при низких температурах [33]. Таким путем могут быть получены двухслойные пленки или волокна с покрытием карбина [34].

Разложением сероуглерода в высокочастотном разряде были получены пленки на подложках, имеющие металлический блеск и хорошую адгезию. Рентгенографический анализ показал, что в пленках имеются включения

карбина, вызывающие аномально высокую анизотропию и удельное сопротивление.

Федосеевым, Дерягиным и другими [35] было найдено, что при выращивании кристаллов алмаза на высокодисперсных алмазных порошках образуется не только эпитаксиально-наращенный алмаз, но и другие формы углерода – полиин и кубический графит.

Электрофизические свойства. В работе [19] было измерено удельное электросопротивление ρ образца карбина, содержащего 1,5% меди, в зависимости от температуры. При комнатной температуре $\rho = 10^6$ Ом · см, с повышением температуры ρ уменьшается, что можно отнести на счет выделения металлической меди вследствие термической диссоциации полимерных ацетиленидов меди. Для исходного образца карбина также наблюдается большая величина термоэлектродвижущей силы ΔE отрицательного знака.

Результаты исследования ρ и ΔE карбина (см. рис. 9) позволяют предположить, что исходный образец является полупроводником *n*-типа, в котором роль донора электронов играют концевые атомы меди. Следует отметить, что данные электрофизических измерений для карбина получены на мелкодисперсных порошках.

Поэтому полученные характеристики могут слабо коррелировать с молекулярной или электронной структурой карбина. Исследование электрофизических свойств на монокристаллических образцах приведет к иным значениям удельного сопротивления и термо-ЭДС, так как в этом случае должна появляться анизотропия кристаллов карбина.

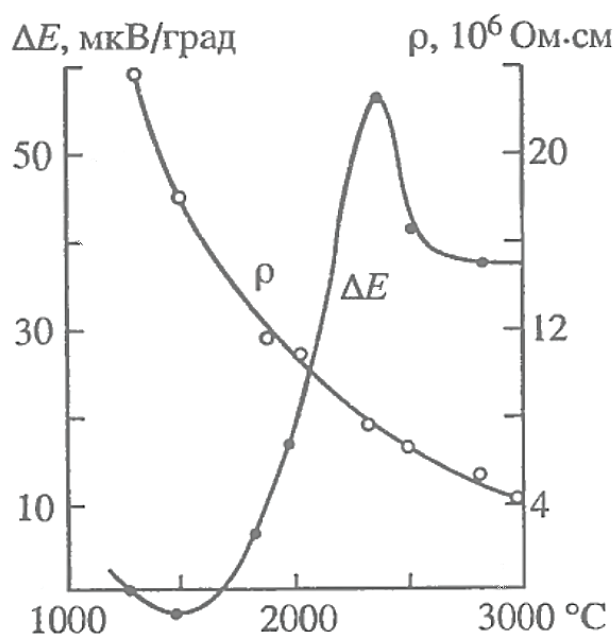


Рис. 9. Зависимость удельного сопротивления и термо-ЭДС от температуры.

Также у карбина были обнаружены фотоэлектрические свойства – его проводимость возрастает при облучении светом. В работе [36] была определена фотоэлектрическая работа выхода электрона из карбина. Порог фотоэмиссии равен 4,9 эВ. Экспериментальное значение находится в согласии с квантово-механическими данными, из которых следует, что потенциал ионизации карбина должен иметь значение порядка 5,5-6,0 эВ.

Теплофизические свойства. У всех изученных образцов карбина из работы [37] теплоемкость значительно больше, чем у графита и сажи. Это легко интерпретировать с учетом того, что сажа представляет собой разупорядоченную преимущественно sp^2 -гибризованную структуру, причем несколько большая теплоемкость сажи может быть объяснена ее мелкодисперсностью. По величине теплоемкости получается ряд:

алмаз < графит < карбин.

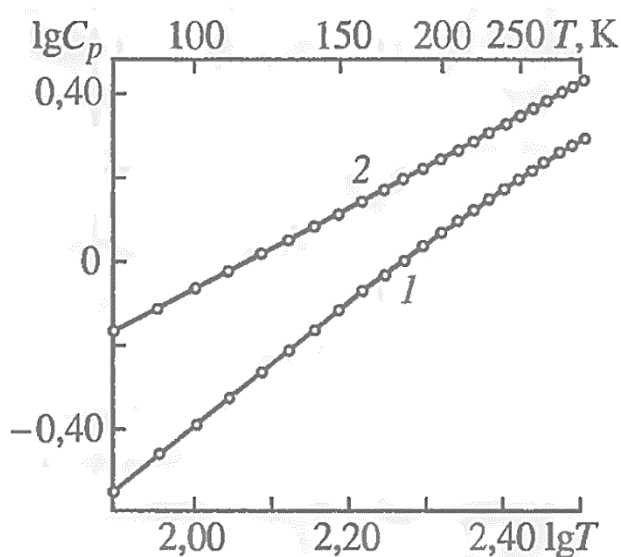


Рис. 10. Изменение теплоемкости в диапазоне 80-100 К. 1 – графит, 2 – карбин.

Это можно объяснить тем, что в том же порядке уменьшается жесткость колеблющегося каркаса трех указанных систем. Зависимость теплоемкости от температуры носит линейный характер. Это основано на том, что, как показано Тарасовым [38], теплоемкость цепочечных структур в области низких температур прямо пропорциональна T (см. рис. 10) тогда как теплоемкость слоистых структур пропорциональна T^2 .

Отсутствие данных по энтальпии оставляло неясным вопрос, имеет ли наблюдаемая стабильность карбина характер кинетической устойчивости или термодинамической. Для сравнительной характеристики энтальпии карбина и

графита были проведены измерения их теплоты сгорания [39]. Для всех изученных образцов карбина величина теплоты сгорания ($Q_k = 85,20$ ккал/г-ат) оказывается значительно более низкой по сравнению с теплотой сгорания графита ($Q_g = 94,05$ ккал/г-ат).

Химические свойства. Карбин, особенно в кристаллическом состоянии, обнаруживает поразительную инертность к различным окислителям. Только после длительного озонирования происходит полная деструкция карбина, в результате чего он превращается в щавелевую кислоту и двуокись углерода [19].

Карбин по отношению к кипячению в смеси азотной и серной кислот (1 : 1) проявляет большую химическую инертность, приближающуюся к алмазу [40]. По отношению к другим химическим агентам карбин также проявляет инертность. Хлор реагирует с ним лишь при температуре выше 800°C .

Применение. Карбин и карбиноподобные вещества – удивительные технологические материалы. Благодаря комплексу уникальных физических и химических свойств, известных к настоящему времени и не проявляющихся у графита и алмаза, они могут широко использоваться в различных областях, включая микроэлектронику на моноуглеродной основе, термоядерный синтез, технологии получения чистых алмазов без металлических примесей.

Карбин уже нашел применение в электронике, космонавтике, авиации и медицине. Перспективно его применение в оптике, микроволновой и электрической технологиях, в конструкциях источников тока и пр. Во всех этих областях ключевое значение имеет высокая стабильность материала.

С учетом высокой биологической совместимости и нетоксичности карбина особенно важное значение приобретает его применение в медицинских технологиях. Сладков с группой сотрудников разработал технологию волокна «Витлан» с карбиновым покрытием, из которого были

созданы протезы кровеносных сосудов, прочных, эластичных, нетоксичных, с высокими тромборезистивными свойствами.

Работы по применению карбина для медицинских целей успешно продолжались в дальнейшем. Карбиноподобный углерод, а также алмазоподобные углеродные пленки, содержащие структурные элементы карбина, нашли применение при изготовлении неотторгающихся прочных шовных нитей, для покрытия трущихся поверхностей искусственных суставов, а также его начали применять и в офтальмологии. Перспективно его применение в урологии и стоматологии [41].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной работы были рассмотрены углеродные материалы – фуллерены, графен и нанотрубки. Основным аспектом рассмотрения было указание необычных свойств, характерных для каждой аллотропной формы, и возможные сценарии применения на практике. К сожалению, их применение на момент подготовки работы ограничено проблемой масштабируемости синтеза, являющейся следствием трудоемкости получения.

Особое внимание было уделено квазиодномерным структурам – полиацетилену и полидиацетилену. Рассмотрены вопросы их получения, полимеризации мономеров ацетилена и диацетилена, а также различные свойства. Полиацетилен и полидиацетилен имеют цис- и транс-изомеры. Как правило, они отличаются по своим физическим свойствам. Эти различия проистекают из различия в форме молекулы, а также из отличия общего дипольного момента. Так, особенность полиацетилена заключается в том, что его оптические и электрофизические свойства сильно зависят от степени легирования, а также вида самой примеси. Полидиацетилен, наоборот, имеет высокое удельное сопротивление и обладает чрезвычайно низкой концентрацией свободных носителей заряда. Это можно использовать, например, для получения материалов с более или менее высокой проводимостью.

Подробное рассмотрение карбина связано с возможностями его применения в электронике, оптике, широкими перспективами в медицине и не только. Подробное рассмотрение различных методов синтеза карбина показывает, что получение данного материала в лабораторных условиях довольно легко в осуществлении, что позволяет более подробно исследовать данную структуру и найти новые интересные применения для нее.

Все эти материалы представляют в настоящее время огромный интерес для исследователей, потому что с их помощью возможно внедрить совершенно новые технологии в жизнь человека.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] *Кэлиш И.Х.*, Микроминиатюрная электроника / Пер. с английского Першенкова В.С. — М.: Энергия, 1975. — Р. 216.
- [2] *Denning P.J., Lewis T.G.*, Exponential Laws of Computing Growth // Communications of the ACM. — 2017. — №1. — Р. 54-65.
- [3] *Полинг Л.*, Природа химической связи / Пер. с англ. М. Е. Дяткиной. Под ред. проф. Сыркина Я.К. — М.; Л.: Госхимиздат, 1947. — С. 440.
- [4] *Кожитов Л.В., Запороцкова И.В., Козлов В.В.*, Перспективные наноматериалы на основе углерода // NBI-technologies. — 2010.
- [5] *Сидоров Л.Н., Иоффе И.Н.*, Эндоэдральные фуллерены // Соросовский образовательный журнал, 2001. — № 8. — С. 31.
- [6] *Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R.*, Nature. — 1990. — № 354. — V. 347.
- [7] *Wada Y., Tsukada M., Fujihira M., Matsushige K., Ogawa T.*, Prospects and Problems of Single Molecule Information Devices // Jpn. J. Appl. Phys. — 2000. — Vol. 39. — Р. 3835-3849.
- [8] *Вуль А.Я.*, Материалы электронной техники. — 1999. — № 3. — С. 4.
- [9] *Чернозатонский Л.А., Сорокин П.Б.*, Углеродные нанотрубки: от фундаментальных исследований к нанотехнологиям / Под ред. Бубнова Ю.Н. — М.: Наука, 2007. — С. 154-174.
- [10] *Geim A.K., Novoselov K.S.*, The rise of graphene // Nature materials. — Vol. 81
- [11] *Schwierz F.*, Graphene transistors // Nat. Nanotech. — 2010. — Vol. 5. — Р. 487.
- [12] *Bae S., Kim H., Lee Y., Xu X., Park J., Zheng Y., Balakrishnan J., Lei T., Kim H.R., Song Y.I., Kim Y., Kim K.S., Özyilmaz B., Ahn J., Hong B.H., Iijima S.*, Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes // Nat. Nanotech. — 2010. — Vol. 5. — Р. 574-578.
- [13] *Schedin F., Geim A.K., Morozov S.V., Hill E.W., Blake P., Katsnelson M.I. & Novoselov K.S.*, Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene // Nature. — 2007. — Р. 652–655.
- [14] *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.*, Фуллерены и структуры углерода // Успехи физических наук. — 1995. — Т. 165. — № 9.

- [15] *Бабков В.В., Мохов В.Н., Капитонов С.М., Комохов П.Г.*, Структурообразование и разрушение цементных бетонов // ГУЛ «Уфимский полиграфкомбинат». — 2002. — С. 376.
- [16] *Ларин В.*, Рамановский анализатор графена: анализ характеристик углеродных наноматериалов // CZL: Лаборатория будущего [электронный ресурс]
- [17] *Матнишян А.А.*, Получение, структура и свойства полупроводниковых пленок на основе ацетиленовых полимеров // Успехи химии. — 1988. — Т.57, №4. — С. 656-683.
- [18] *Рахимов А.И., Рахимова Н.А., Бабкин В.А., Титова Е.С.*, Синтез, структура, физико-химические свойства и применение полиацетилена // Вестник Казанского технологического университета. — 2014.
- [19] *Коршак В.В., Касаточкин В.И., Сладков А.М., Кудрявцев Ю.П.* О синтезе и свойствах полиацетилена. // Докл. АН СССР. — 1961. — Т. 136. — С. 1342.
- [20] *Сладков А.М., Касаточкин В.И., Коршак В.В.*, Диплом на открытие № 107. Бюлл. изобрет. — 1972. — № 6.
- [21] *Dandreaux G.F., Galuin M.E., Wnek G.E.*//J. Phys. 1983. V. 44. P. 3-135; *Tripathy S.K., Rubner M., Emma T. et al*//Ibid. 1983. V. 44. P. С. 33—37.
- [22] *Karymov M.A., Kruchinin A.A., Tarantov Yu.A., Balova I.A., Remisova L.A., Sukhodolov N.G., Yanklovich A.I.*, Lengmuir-Blodgett Film Based Membrane for DNA-Probe Biosensor. // V Conference «Eurosensors». — 1991. — Rome, Italy. Book of Abstracts. — P. 237.
- [23] *Балова И.А., Ремизова Л.А., Макарычева В.Ф., Румянцева Е.Г., Фаворская И.А.*, Синтез длинноцепных диацетиленовых соединений. // ЖОрХ. — 1991. — Т. 27(1). — С. 64-66.
- [24] *Белов П.С.*, Основы технологии нефтехимического синтеза. — М.: Химия, 1982. — С. 280.
- [25] *Марихин В.А., Гук Е.Г., Мясникова Л.П.*, Новый подход к реализации потенциально высокой проводимости полидиацетилена // Физика твердого тела. — 1997. — Т. 39. — № 4. — С. 774-777.
- [26] *Gaydon A.G.* Symposium on combustion: Prepr. Pittsburg. — 1950. — P. 324.
- [27] *Wachi F.M., Gilmartin D.E.*, Carbon. — 1970. — Vol. 8. — P. 141-154.

- [28] *Eastmond R., Johnson T.R., Walton D.R.M.*, Tetrahedron. — 1972. — Vol. 28. — № 17. — P. 4601-4616.
- [29] *Glaser C.* Ann. Chem. — 1870.
- [30] *Whittaker A.G.*, Pat. 7733394USA. — 1973.
- [31] *Касаточкин В.И., Казаков М.Е., Савранский В.В., Набатников А.П., Радимов. Н.П.*, Докл. АН СССР. — 1971. — Т. 205. — С. 1104-1105.
- [32] *Kasatochkin V.I., Korshak V.V., Kudryavtsev Yu.P., Sladkov A.M.*, Carbon. — 1973. — Vol. 11. — № 1. — P. 70-72.
- [33] *Кудрявцев Ю.П., Сладков А.М., Асеев Ю.Г.*, Докл. АН СССР. — 1964. — Т. 158. — № 2. — С. 389-392.
- [34] *Власов А.В., Кудрявцев Ю.П., Малахова Л.И.*, Высокомолекулярные соединения. — 1968. — Т. 10. — № 2. — С. 97-99.
- [35] *Федосеев Д.В., Дерягин Б.В., Варнин В.П., Внуков С.П.*, Докл. АН СССР. — 1976. — Т. 228. — № 2. — С. 371-374.
- [36] *Мыльников В.С., Сладков А.М., Кудрявцев Ю.П., Лунева Л.К., Коршак В.В., Теренин А.Н.*, Докл. АН СССР. — 1962. — Т. 144. — № 4. — С. 840-843.
- [37] *Рабинович И.Б., Лебедев Б.В., Сладков А.М., Кудрявцев Ю.П., Мартыненко Л.Я., Коршак В.В.*, Докл. АН СССР. — 1966. — Т. 168. — № 3. — С. 599-602.
- [38] *Тарасов В.В.* ЖФХ. — 1950. — Т. 24. — № 1. — С. 111-128.
- [39] *Касаточкин В.И., Казаков М.Е., Кудрявцев Ю.П., Сладков А.М., Коршак В.В.*, Докл. АН СССР. — 1968. — Т. 183. — № 1. — С. 109-111.
- [40] *Касаточкин В.И., Коршак В.В., Кудрявцев Ю.П., Сладков А.М., Элизен В.М.*, Докл. АН СССР. — 1974. — Т. 214. — № 3. — С. 587-589.
- [41] *Сладков А.М.*, Карбин – третья аллотропная форма углерода. — М.: Наука. — 1947. — С. 52.