

17. LJETNA ŠKOLA MLADIH FIZIČARA, Jelsa, 17. - 23. lipnja 2001.

Nanocjevčice ugljika: izazov za 21. stoljeće*

*László Forró¹, Physics Department, EPF-Lausanne, Lausanne, Švicarska,
vanjski suradnik Instituta za fiziku, Zagreb*

Uvod

Fizika kondenzirane materije posljednjeg desetljeća 20. stoljeća obilježena je oživljavanjem pažnje usmjerene na materijale zasnovane na ugljiku. Uz konvencionalne oblike ugljika kao što su grafit i dijamant, otkriveni su i novi oblici ugljika: fulereni, nanocjevčice ugljika (nano = reda veličine 0, 000000001), lukovi ugljika i druge strukture kao što su nanostošci i nanorogovi ugljika. Iako su već 1985. Kroto², Smalley i suradnici [1] otkrili *pramajku* svih fulerena³, molekulu C₆₀, pojačana istraživanja u ovom području su započela razvojem masovne proizvodnje fulerena koju su započeli Kratchner i Huffman [2]. Veliko oduševljenje u istraživanju fulerena započelo je otkrićem "visokotemperaturne" supravodljivosti 1991., na temperaturi čak iznad 30 K [3]. Ovo je snažno motiviralo kemičare i fizičare da osvježe naše znanje o raznim oblicima ugljika. Iste godine S. Ijima otkriva višestjenčane nanocjevčice ugljika (multiwall carbon nanotubes-MWNT) [4], koje su na početku bile samo "nusprodukt" istraživanja fulerena. Godine 1993. sintetizirane su jednostjenčane nanocjevčice ugljika (single wall carbon nanotubes-SWNT), strukture promjera 1.4 nm i dugačke nekoliko mikrona [5]. U početku, dok sintetiziranje i pročišćavanje ovih struktura nisu bili dovoljno razrađeni, istraživanje se sastojalo uglavnom od "fotografiranja", tj. dobivanja spektakularnih slika pomoću visoko razlučive transmisijske elektronske mikroskopije (high resolution transmission electron microscopy-HRTEM). Oko 1994. neki od problema vezanih uz pročišćavanje su razriješeni i počinje proučavanje fizičkih svojstava. U današnje vrijeme,

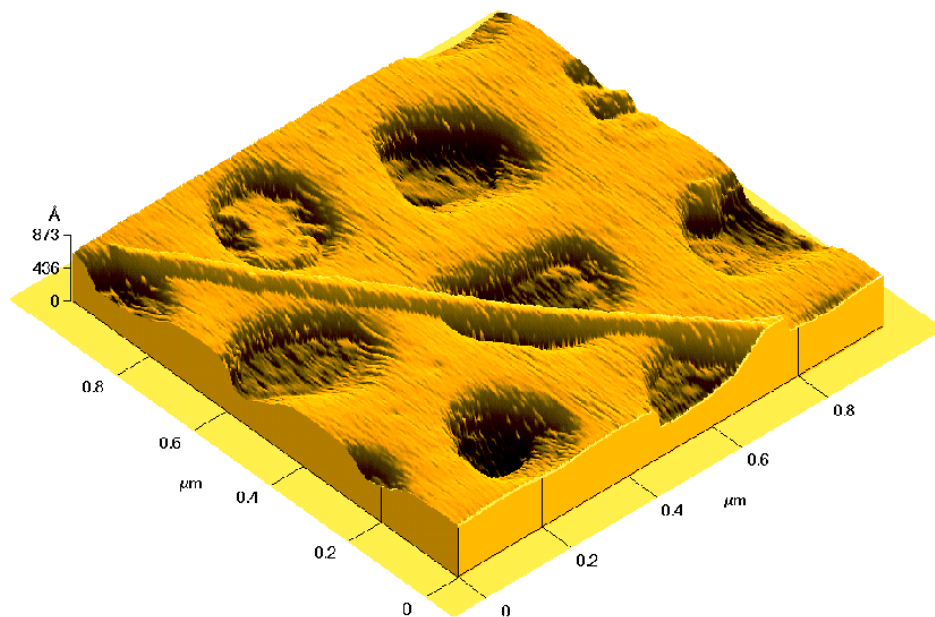
* Članak tiska u 150.broju Matematičko-fizičkog lista.

¹ Autor se bavi ispitivanjem elektronske spinske rezonancije, optičkom spektroskopijom, mjerenjima električnih transportnih svojstava fulerena, nanocjevčica, kvazijednodimenzionalnih organskih i anorganskih vodiča u okviru više međunarodnih projekata. Trenutno dva zagrebačka studenta Slaven Garaj i Andraš Kiš izrađuju svoje doktorske radove pod njegovim voditeljstvom (više o autoru vidi <http://igapc.30.epfl.ch/forro>).

² H. Kroto i suradnici dobili su 1996. g. Nobelovu nagradu za otkriće molekule C₆₀

³ O molekulama C₆₀ odnosno fulerenima može se dodatno pročitati u člancima objavljenim u MFL-u br. 2, 93/94 i br.1, 98/99.

nanocjevčice ugljika su pokretači mnogih istraživanja⁴. Ovo područje obuhvaća nekoliko važnih svojstava u temeljnim istraživanjima, što uključuje i njihovu kemiju, transport, elektronička, elastična svojstva i elektronsku emisiju (field emission). Nadalje, područje mogućih primjena je jako izazovno. Neke od njih su: vlaknasti materijali (velika čvrstoća te kemijska i termička stabilnost); kvantne žice, emiteri poljem (velike površine za potpuno ravne ekrane), nanoalati-mikroskopi s atomskom rezolucijom (scanning tunneling microscopy (STM), atomic force microscopy (AFM), magnetic force microscopy (MFM), scanning near field optical microscopy (SNOM) vrhovi, chemical/biological force microscope vrhovi, nanorezači, nanoškarice).



*Trodimenzionalna slika nanocjevčice ugljika koja leži na keramičkom filtru. Dobivena je pomoću mikroskopa s atomskom silom. Ova konfiguracija je korištena za mjerenje mehaničkih svojstava pojedinačnih nanocjevčica. Slika je preuzeta iz članka J. P. Salvetat, G.A.D. Briggs, J.M. Bonard, R. R. Basca, A. J. Kulik, T. Stöckli, N. A. Burnham i L. Forró, Phys. Rev. Lett. **82** (5) 944 (1999).*

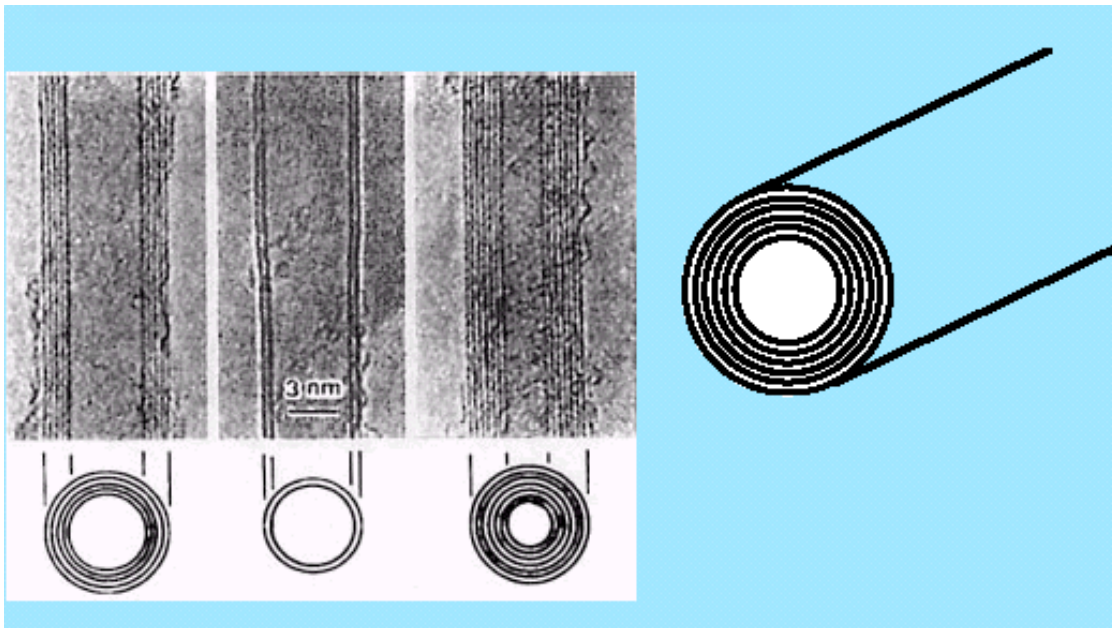
U ovom kratkom članku izložiti ću ove materijale koji će zasigurno vladati fizikom kondenzirane materije i nanotehnologijom na početku 21. stoljeća. Pokušat ću

⁴ Vidi stranice <http://www.rdg.ac.uk/~scscharip/tubes.htm>

prikazati nekoliko spektakularnih rezultata i pokazati koji su novi smjerovi u ovom području fizike. Nadam se da će ovaj prikaz biti koristan za moje mlade i buduće kolege.

Materijali

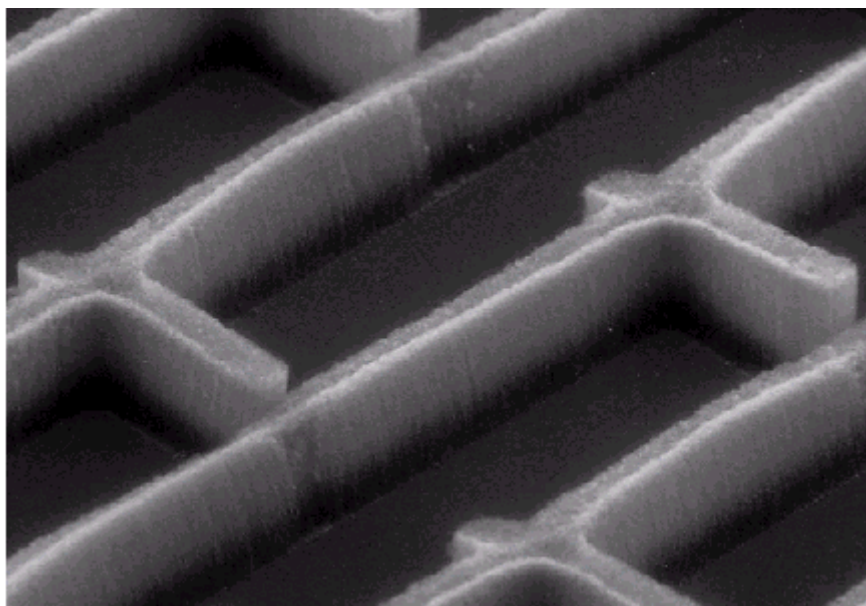
Priroda stvara nanocjevčice, ali još uvijek ne znamo točno kako. Sumio Iijima u NEC laboratoriju za temeljna istraživanja u Tsukubi, Japanu, bio je prilično iznenađen kada je 1991. otkrio ove divovske molekule proučavajući elektronskim mikroskopom čađu koja je nastala prilikom izboja istosmjernom strujom između elektroda od ugljika [4]. Ono što je Iijima pronašao bile su nanocjevčice koje su se sastojale od nekoliko jednostjenčanih nanocjevčica koncentrično poslaganih kao kod ruskih babuški (slika 1). Ove višeljušćane nanocjevčice imaju vanjske promjere od tipično 10-50 nm i sada ih se naziva višestjenčanim nanocjevčicama ugljika. Kasnije su također otkrivene SWNT zajedno s efikasnom metodom za njihovu proizvodnju [5].



Danas se nanocjevčice mogu efikasno dobiti i katalitičkim rastavljanjem plina koji sadrži ugljikovodike. Ovaj proces ima dvije velike prednosti, nauštrb veće nesavršenosti struktura. Kao prvo, nanocjevčice se dobivaju na nižoj temperaturi. Katalizator (npr. željezo) se pak može oblikovati u različite strukture na podlogama, što omogućuje rast npr. "nanočetki" koje se sastoje od gusto poslaganih, vertikalno poravnanih nanocjevčica (slika 2). Trenutno se mogu sintetizirati nanocjevčice duljine do iznad 100 μm . Istovremeno se mogu dobiti i npr. nanoopruge (slika 3)

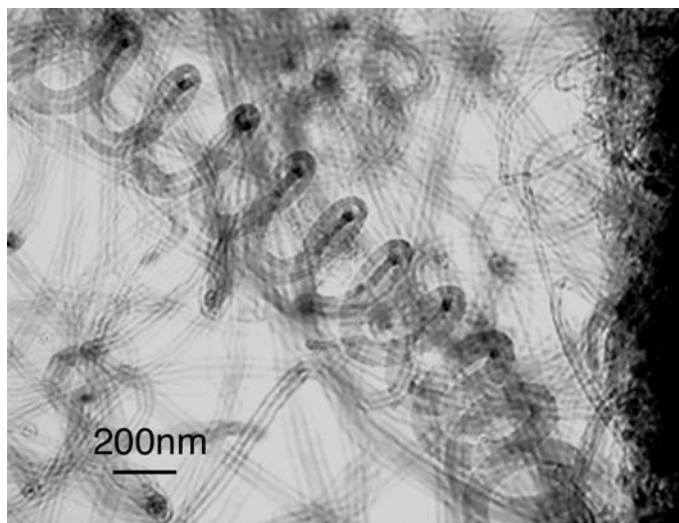
Slika 1. TEM slika na kojoj je Iijima otkrio nanocjevčice ugljika [4].

Ovdje se koncentriram uglavnom na višestjenčane nanocjevčice ugljika iz jednostavnog razloga što sam više uključen u njihovo sintetiziranje i proučavanje i iz razloga što se trenutno bolje može kontrolirati njihova čistoća. Ove nanocjevčice su npr.



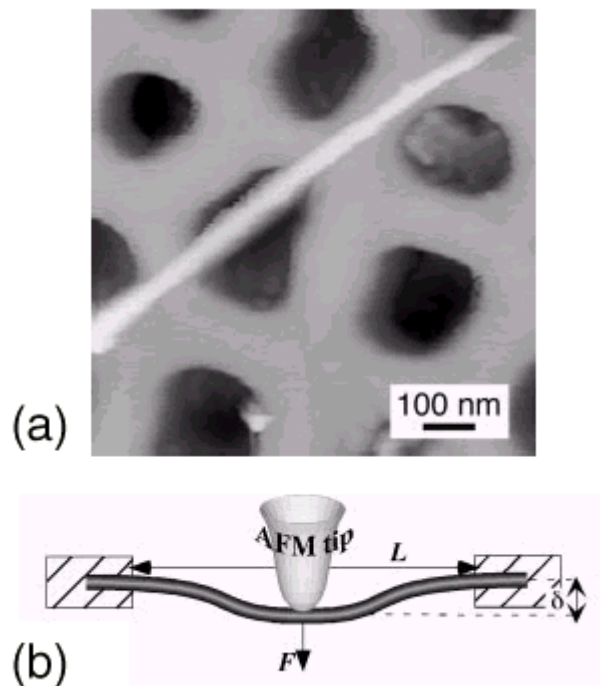
Slika 2. SEM slika uređenog sloja nanocjevčica ugljika na uređenoj podlozi.

već korištene kao oštri vrhovi u “scanning probe” mikroskopiji i kao elektronski emiteri. Električna i mehanička svojstva su proučena. U nastavku namjeravam izložiti neke od ovih eksperimenata. Iako jednostjenčane nanocjevčice čine osnovni oblik ovih molekula, višestjenčane nanocjevčice omogućavaju pručavanje prijelaza od pojedinačne molekule do makroskopskog kristala. Potonji je grafit, čija se struktura sastoji od pojedinačnih slojeva grafena. Višestjenčana nanocjevčica je ustvari mezoskopska struktura, negdje između jednostjenčanih nanocjevčica i grafita.



Slika 3. TEM slika helikoidalne nanocjevčice ugljika (popularno zvane "telefonska žica").

Atomi ugljika u sloju grafita (grafenu) tvore sačastu rešetku u kojoj je svaki atom kemijski vezan s tri susjedna atoma. Grafit je jedan od materijala s najvećim Youngovim modulom elastičnosti, naravno, u slučaju za mehaničko naprezanje unutar pojedinačne ravnine. Zbog toga se priželjkuje upotreba nanocjevčica u vlaknastim materijalima. U našem laboratoriju smo razradili jednostavnu metodu za mjerenje elektronskih svojstava pojedinih nanocjevčica ugljika. Ona uključuje taloženje nanocjevčica iz suspenzije u tekućini na ispoliranu membranu za ultrafiltriranje s porama veličine oko 200 nm (slika na naslovnoj strani). Poneke cjevčice leže preko pora. Načini li se u mikroskopu s atomskom silom AFM niz slika pod različitim okomitim opterećenjem može se iz izmjerenog ulegnuća izračunati Youngov modul elastičnosti (slika 4). Za nanocjevčice sintetizirane lučnim izbojem on iznosi $E = 0.8 \text{ TPa}$, dok je za katalitički sintetizirane nađena vrijednost veličine za dva reda manja. Ovaj rezultat pokazuje da samo uređene nanocjevčice posjeduju elastičnost usporedivu s grafitom. Nasuprot tome, katalitički sintetizirane MWNT imaju puno više defekata.



Slika 4. AFM slika nanocjevčice ugljika nataložene na keramičku membranu s veličinom pore oko 200 nm. (Trodimenzionalna slika nanocjevčice na membrani je prikazana na prvoj strani ovitka). Skica b prikazuje princip mjerenja Youngovog modula elastičnosti AFM tehnikom.

Uz njihovu veliku čvrstoću, nanocjevčice pokazuju čudesno ponašanje pod velikim opterećenjima. Za velike sile one se prvo savijaju pod velikim kutovima, zatim se počinju naborati i izvijati. Začudjuće je što su sve te deformacije elastične i u potpunosti nestaju s prestankom opterećenja. Kad bi upotrijebili nanocjevčice kao mehaničke opruge, one bi bile jako krute za malo opterećenje, dok bi za velika opterećenja postale mekane i podložne velikim deformacijama bez oštećenja. Jednoga dana, bi se od nanocjevčica ugljika mogli izrađivati objekti koji bi i nakon velikih deformacija, prestankom opterećenja, poprimili svoj početni oblik.

Elektronska svojstva

Nanocjevčice ugljika su ogromne povezane molekularne žice s duljinom vezanja koja odgovara cijeloj duljini cjevčice. Atom ugljika ima četiri valentna elektrona od kojih tri dijeli sa susjednim atomima, što grafitu daje veliku krutost unutar pojedine ravnine. Četvrti elektron je delokaliziran što omogućuje elektronsko vođenje. Usprkos tome, ispada da pojedinačni sloj grafita (grafen) nije ni poluvodič, ni metal. Grafen je

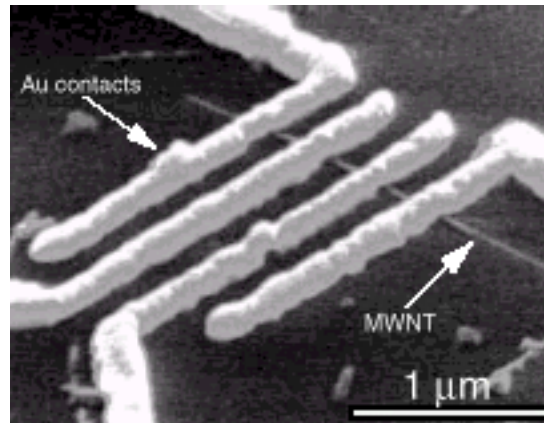
semimetal ili poluvodič s "energetskim procjepom 0" [6]. Ova osobitost čini njegova elektronska stanja jako osjetljivima na rubne uvjete, kao npr. u pojedinačnoj ljuski nanocjevčice ugljika. Stacionarni elektronski val može postojati samo ako je opseg cjevčice višekratnik valne duljine elektrona. Ovaj uvjet otklanja osobitost grafena i pretvara nanocjevčice u "prave" metale ili poluvodiče, ovisno o tome kako je grafen namotan (drugim riječima ovisno o helicitetu) [7].

Postojanje dviju vrsta (elektroniki) nanocjevčica je eksperimentalno potvrđeno u slučaju jednostjenčanih SWNT. Za MWNT se očekuje složenije i bogatije ponašanje zbog moguće dodatne interakcije među elektronima u susjednim ljuskama cjevčice. U teoriji se pretpostavlja da je savršena "metalna" nanocjevčica balistički vodič. Balistički vodič je nakon supravodiča najbolji elektronski vodič o kojem inženjeri mogu sanjati. Elektron koji se preko kontakata ubaci u balističku živu s idealnim kontaktima sa sigurnošću dopijeva na odvodni kontakt. Nema raspršenja u smjeru suprotnom gibanju, što inače vodi na Ohmov zakon. Teorija predviđa ne jedan, već dva propagirajuća vlastita vodiča neovisna o promjeru. Električna vodljivost bi onda trebala biti dvostruko veća od osnovne jedinice vodljivosti σ_0 ($\sigma_0 = 2e^2/h$). Otpornost međutim nije nula, kao za supravodič. Nasuprot klasičnim vodičima i Ohmovom zakonu, otpornost je neovisna o duljini žice.

Elektronska svojstva jednodimenzionalnih vodiča pobudila su veliko zanimanje. Razlog za ovo leži u vrlo bogatom faznom dijagramu i u predviđanju da bi u jednodimenzionalnom (1d) sistemu Coulombska interakcija trebala dovesti do stvaranja jako koreliranog elektronskog plina, zvanog Luttingerova tekućina, umjesto uobičajenih kvazičestica opisanih Fermijevom tekućinom. Još uvijek je predmet rasprave pitanje jesu li su SWNT ili MWST balistički ili difuzni vodiči.

Naše vlastito istraživanje je pokazalo da je proučavanje elektronskog transporta u MWNT u neku ruku slično proučavanju transporta u SWNT velikog promjera uz upotrebu litografski nanešenih kontakata u različitim konfiguracijama (slika 5). Struja uglavnom teče vanjskim cilindrom. Jezgra nanocjevčice služi isključivo kao mehanička potpora vanjskoj, elektronski aktivnoj ljusci. MWNT u ovom slučaju imaju neke specifične prednosti nad SWNT: veći promjer favorizira kontakte manjeg otpora zbog veće kontaktne površine. Njihov veliki promjer omogućava proučavanje efekata kvantne

interferencije u magnetskom polju. Kvantna interferencija je najizraženija u Aharonov-Bohmov efektu⁵ koji ne samo da demonstrira valnu prirodu elektrona već pokazuje da vektorski potencijal, a ne magnetsko polje igra važnu ulogu [8]. Aharonov-Bohmov efekt pokazuje da pojedinačni elektron koji nailazi na petlju ne odabire neku određenu stazu, već se ponaša kao val s amplitudom na obje strane petlje. Dvije staze tvore zatvorenu petlju u magnetskom polju. Iako elektroni nisu "u dodiru" s magnetskim poljem,

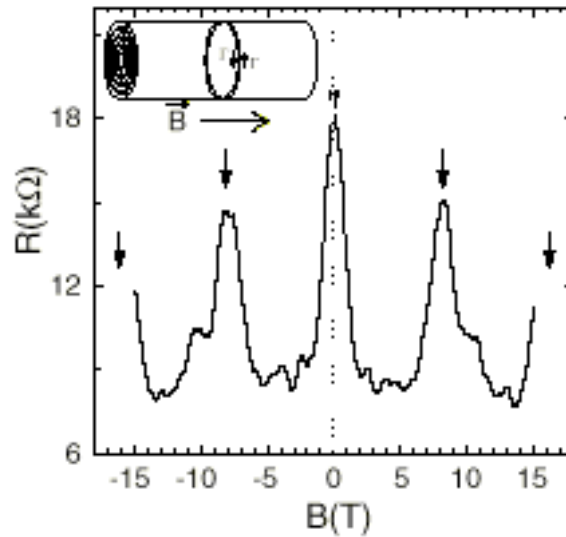


Slika 5. Pojedinačna nanocjevčica s četiri električna kontakta.

interferencijska slika se mijenja periodično s tokom, s periodom koji određuje kvant toka magnetskog polja h/e . Ovo je Aharonov-Bohmov efekt. Zamislamo sada nanocjevčicu ugljika postavljenu u magnetsko polje paralelno osi cjevčice. Pošto su nanocjevčice cilindrični vodiči, elektroni mogu obilaziti cilindar u smjeru kazaljke na satu, ili u suprotnom smjeru. Ove dvije "staze" interferiraju, što rezultira u periodičkom moduliranju električnog otpora s magnetskim tokom kroz unutrašnjost cilindra. U ovom slučaju period iznosi polovicu kvanta toka magnetskog polja. Ovaj efekt je prilično robustan i može se opaziti čak i kada je transport kroz nanocjevčicu difuzivan. Za idealnu balističku nanocjevčicu se očekuje dramatičniji efekt. Da li je nanocjevčica poluvodič ili metal ovisi samo o relativnoj fazi valne funkcije oko cilindra. Pošto magnetski tok mijenja fazu, metalna nanocjevčica bi promjenom toka trebala kontinuirano evoluirati iz

⁵ Y. Aharonov i D. Bohm 1959. god. utvrdili su da promjene u fazi elektronske valne funkcije mogu biti izazvane elektromagnetskim potencijalom.

poluvodiča u metal i obratno. U našem eksperimentu (koji smo izveli u suradnji s Sveučilištem u Baselu), postavili smo jednu izdvojenu MWNT, s kontaktima, paralelno magnetskom polju i mjerili električnu vodljivost u ovisnosti o magnetskom polju i temperaturi. Slika 6 prikazuje glavni rezultat [9]. Vidi se vrh u otpornosti uz magnetsko polje nula. Ovaj vrh se periodično pojavljuje na približno ± 8.5 T, spektakularno demonstrirajući Aharonov-Bohmov efekt.



Slika 6. Velike oscilacije u magnetootporu, poznate kao Aharonov-Bohmov efekt, ukazuju na velik srednji slobodni put nosioca naboja u nanocjevčicama. Magnetsko polje je paralelno osi nanocjevčice, kao što je prikazano na crtežu.

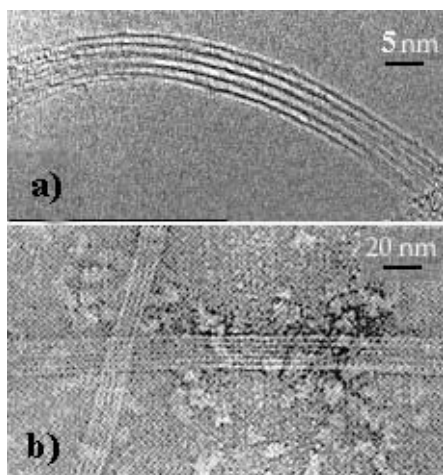
Emiteri zasnovani na nanocjevčicama ugljika

Emisija poljem je uzrokovana tuneliranjem elektrona iz metala u vakuum uslijed jakog električnog polja. Mehanizam tuneliranja je dobro opisan u poznatoj Fowler-Nordheimovoj jednadžbi $I = aE_{ef}^2 \exp(-b/E_{ef})$ gdje je a konstanta povezana s geometrijom, E_{ef} efektivno polje uz vršak elektrode, b konstanta proporcionalna izlaznom radu. Mali promjer i relativno velika duljina nanocjevčica ugljika ove strukture čini jako povoljnim



Slika 7. 4.5 - palčani zaslon u boji temeljen na tehnologiji s nanocjevčicama ugljika i razvijen u Samsungovom Advanced Institute of technology.

za emisiju elektrona poljem. Već za umjerene napone, javlja se na slobodnom kraju nanocjevčica, zbog njihove velike oštine, jako električno polje.



Slika 8. TEM slika snopa pojedinačnih nanocjevčica i mikrocjevčica koje su prisutne u svakoj živoj stanici. Njihova međusobna strukturna sličnost potaknula je mjerenja mehaničkih svojstava mikrocjevčica.

Ovo je prvi ostvario de Heer na našem odjelu 1995. On je odmah uvidio da su ovi emiteri superiorni konvencionalnim izvorima i da mogu naći svoje mjesto u mnogim primjenama, posebice u ravnim ekranima. Zapanjujuće je da je pet godina nakon prve

ideje Samsung konstruirao odgovarajući ekran u boji koji će uskoro biti komercijaliziran (slika 7).

Zaključak

Nanocjevčice ugljika pokazuju bogatstvo fenomena. Neke od njih već dobro razumijemo, dok su ostali još uvijek kontroverzni. Nanocjevčice su velike molekule i dobri vodiči sa širokim rasponom zanimljivih svojstava i s mnogobrojnim primjenama. Budućnost ovog područja je svijetla: nanocjevčice su zanimljiv model za temeljna istraživanja 1d sistema, ali su jednako (ili čak više) privlačne primijenjenom istraživanju i industriji. Pošto su vrlo robustne, mogu poslužiti i kao odličan model za manipulaciju objektima na nanometarskoj skali, što je i skala mnogih bioloških struktura kao što su DNA, mikrocjevčice, proteini. Naša metoda za mjerenje Youngovog modula SWNT je npr. primijenjena na mjerenje na individualnim mikrocjevčicama [10]. Ove strukture su nezamjenjive u diobi stanica (razvlače kromosome) i transportu tvari unutar stanica (služe kao "tračnice"). Promatrajući HRTEM slike SWNT i mikrocjevčice, sličnost postaje očita (slika 8), međutim, mikrocjevčice su "mekše" za četiri reda veličine (70 MPa u odnosu na 1TPa). Eksperimentalni podaci u literaturi se međusobno razlikuju za četiri reda veličine, iako je ovaj podatak jako važan za modeliranje ponašanja stanica. Vjerujemo da će u budućnosti takve analogije, poticati interdisciplinarnu suradnju fizike i medicine.

Literatura

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl & R. E. Smalley Nature 318, 162 (1985).
- [2] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Foristopoulos & D. R. Huffman Nature 347, 354 (1990).
- [3] R.C. Haddon et al., Nature 350, 320 (1991).
- [4] Iijima, S. Nature 354, 56 (1991).
- [5] Bethune, D.S., et al. Nature 363, 605 (1993).
- [6] Za opširan prikaz vidjeti, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P.C. Eklund, Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes (Academic, New York, 1996.).
- [7] C. Dekker Carbon, Physics Today 52, nr.5, 22-28 (May 1999).
- [8] Aharonov, Y., Bohm, D., Phys. Rev. 115, 485 (1959).
- [9] A. Bachtold, C. Strunk, J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, L. Forró, T. Nussbaumer, C. Schönenberger, Nature, 397, 673 (1999).
- [10] N. Thomson, A. Kiš, S. Kasas, A. Kulik, bit će objavljeno.