

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет електроніки та інформаційних технологій

Кафедра електроніки,  
загальної та прикладної фізики

Кваліфікаційна робота бакалавра  
**НАНОТРУБКИ ЯК МАТЕРІАЛИ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ: МЕТОДИ  
ОДЕРЖАННЯ, ЗАСТОСУВАННЯ**

Студент групи ЕП-61

О. М. Куц

Науковий керівник,

к.ф.-м.н., доцент

Н. І. Шумакова

Завідувач кафедри ЕЗПФ

д-р фіз.-мат. наук, професор

І. Ю. Проценко

Суми – 2020

## РЕФЕРАТ

Об'єктом дослідження кваліфікаційної роботи є вуглецеві та неуглецеві нанотрубки.

Мета кваліфікаційної роботи полягає в узагальненні відомих науково-дослідних робіт по методам отримання, фізичним властивостям та перспективам застосування нанотрубок.

В першому розділі міститься загальна інформація щодо історії відкриття нанотрубок, їх типів, класифікацій та структури. В другому розділі описуються різні методи одержання вуглецевих та неуглецевих нанотрубок. В третьому розділі розповідається про області застосування нанотрубок в електроніці.

Розглянуто декілька методів одержання вуглецевих нанотрубок, більш ефективним і якісним є каталітичний метод, а найбільш поширеним та простим - електродуговий метод. Відмітимо, що великою проблемою в процесі отримання нанотрубок є управління процесом їх зростання.

Робота викладена на 33 сторінках, у тому числі включає 13 рисунків, 2 таблиці, список цитованої літератури із 17 джерел.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** НАНОТРУБКИ; ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ; НЕВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ; НІТРИД-БОРНІ НАНОТРУБКИ; ЕЛЕКТРОНІКА.

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП.....</b>	<b>5</b>
<b>РОЗДІЛ 1. НАНОТРУБКИ. ЗАГАЛЬНА ІНФОРМАЦІЯ .....</b>	<b>6</b>
1.1 Історія відкриття нанотрубок.....	6
1.2 Визначення нанотрубок та їх типи.....	6
1.3 Класифікація вуглецевих нанотрубок.....	7
1.4 Структура вуглецевих нанотрубок.....	9
<b>РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ НАНОТРУБОК.....</b>	<b>13</b>
2.1. Електродуговий метод.....	13
2.2. Каталітичний метод (cvd - chemical vapor deposition).....	15
2.3. Інші методи отримання вуглецевих нанотрубок.....	17
2.4. Методи одержання неуглецевих нанотрубок.....	20
<b>РОЗДІЛ 3. ЗАСТОСУВАННЯ НАНОТРУБОК В ЕЛЕКТРОНІЦІ .....</b>	<b>25</b>
3.1. Створення польових транзисторів.....	27
3.2. Створення сенсорів.....	29
3.3. Автоелектронна емісія і СВЧ-технології.....	30
3.4. Застосування в оптиці та фотоніці.....	30
3.5. Енергоефективні технології.....	31
<b>ВИСНОВКИ.....</b>	<b>32</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....</b>	<b>33</b>

## ВСТУП

Нанотрубки мають перспективи використання в багатьох областях сучасної техніки, але їх найбільш ефективно застосування пов'язано з розробками в різних розділах сучасної електроніки. Так, на їх основі зібрані транзистори, нанопроводи, найекономічніший логічний вентиль, самий щільний масив для створення радіаторів та виробництва електродів, нанотрубки - ефективний термостійкий міжфазовий матеріал. Сенсацією останнього часу стало створення комп'ютера на основі вуглецевих нанотрубок. Схоже, вони починають витісняти з електроніки традиційний кремній.

Нанотрубки (НТ) мають малі розміри (область нанометрів), які можна задавати в різних межах, в залежності від умов синтезу. Їм властива електропровідність, механічна міцність і хімічна стабільність. Всі ці властивості дозволяють вважати нанотрубки основою майбутніх елементів наноелектроніки.

Важливим для застосування в електроніці властивістю НТ є те, що, згідно з розрахунками, електронні властивості, а також хіральність («скрученність» атомарної решітки) ідеальної структури НТ змінюється при впровадженні в одношарову нанотрубку як дефекту пари п'ятикутник-семикутник. При розгляді структури (8,0) / (7,1) розрахунки показали, що трубка з хіральністю (8,0) - це напівпровідник з шириною забороненої зони 1,2 еВ, а трубка з хіральністю (7,1) - є напівметал з нульовою шириною забороненої зони. Це дозволяє створювати на базі НТ електронні прилади (діоди, транзистори, резистори), подібні традиційним кремнієвим.

Вуглецеві нанотрубки мають безліч унікальних корисних властивостей, що дозволяють ефективно використовувати їх в області електроніки. Фундаментальні дослідження триватимуть, принаймі, в найближче десятиліття.

Мета кваліфікаційної роботи полягає в узагальненні відомих науково-дослідних робіт по методам отримання, фізичним властивостям та перспективам застосування нанотрубок.

## РОЗДІЛ 1. НАНОТРУБКИ. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ

### 1.1. Історія відкриття нанотрубок

Вперше можливість утворення наночастинок у вигляді трубок була виявлена для вуглецю. В даний час подібні структури отримані з нітриду бору, карбіду кремнію, оксидів перехідних металів і деяких інших з'єднань. Діаметр нанотрубок варіюється від одного до декількох десятків нанометрів, а довжина досягає декількох мікрон [1].

У 1991 році відбулося не лише відкриття Крото, Саллі та Керлом фулеренів, а й відкриття Кретчменом ще більш складного вуглецевого каркасного об'єкта циліндричної форми під назвою вуглецева нанотрубка (ВНТ). Зазначимо, що це чисто експериментальне відкриття, оскільки теоретики його не передбачали. Візуально структуру ВНТ можна подати так. Беремо графітову сітку і склеюємо її в циліндр [1].

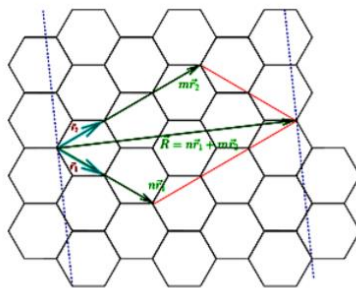


Рисунок 1.1 - Згортання графітової сітки в одностінну вуглецеву нанотрубку [1].

### 1.2. Визначення нанотрубок та їх типи

Нанотрубка, інакше тубулярна наноструктура; нанотубулен (англ. nanotube) - топологічна форма наночастинок у вигляді порожнього наностержня [2].

- Вуглецеві нанотрубки - циліндричні кристали, що складаються з одних лише атомів вуглецю. Зовні виглядають як згорнута в циліндр графітова площина. Завдяки тому, що питома провідність порівнянна з провідністю металу, а максимальна щільність струму - в десятки разів вище, ніж у металу, вуглецеві нанотрубки розглядаються як заміна металевих провідникам в мікросхемах нових поколінь.
- Невуглецеві нанотрубки або неорганічні нанотрубки - порожниста квазіодномірна структура діаметром від 5 до 100 нм на основі неорганічних речовин і матеріалів [2].

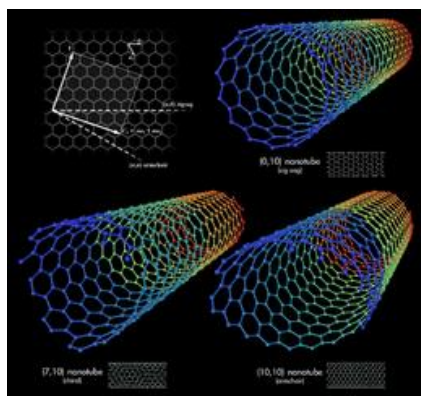


Рисунок 1.2 - Типи нанотрубок [7].

### 1.3. Класифікація вуглецевих нанотрубок

Основна класифікація нанотрубок проводиться за кількістю складових їх шарів [3].

Одношарові нанотрубки (single-walled nanotubes, SNWTs) - найпростіший вид нанотрубок. Більшість з них мають діаметр близько 1 нм при довжині, яка може бути в багато тисяч разів більше. Структуру одношарових нанотрубок можна уявити як «обгортання» гексагональної сітки графіту (графена), основу якої складають шестикутники з розташованими в вершинах кутів атомами вуглецю, в безшовний циліндр. Верхні кінці трубок закриті напівсферичними кришечками,

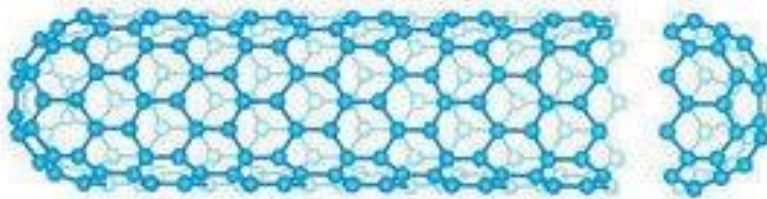


Рисунок 1.3 - Графічне зображення одношарової нанотрубки [3].



Рисунок 1.4 - Графічне зображення багатошарової нанотрубки (модель «матрьошка») [3].

кожен шар яких складений з шести-і п'ятикутників, що нагадують структуру половини молекули фулерену [3].

Багатошарові нанотрубки (multi-walled nanotubes, MWNTs) складаються з декількох шарів графена, складених у формі трубки. Відстань між шарами одно 0.34 нм, тобто таке ж, як і між шарами в кристалічному графіті [3].

Існують дві моделі, які використовуються для опису їх структури. Багатошарові нанотрубки можуть являти собою кілька одношарових нанотрубок, вкладених одна в іншу (так звана «матрьошка»). В іншому випадку, один «лист» графена обертається кілька разів навколо себе, що схоже на прокрутку пергаменту або газети (модель «пергаменту») [3].

#### **1.4. Структура вуглецевих нанотрубок**

На кінцях закритої одностінної ВНТ (ОВНТ), крім шестикутних елементів, типових для графіту, є також і п'ятикутні. ВНТ можуть бути порожнинними або заповненими ланцюжками ендифулеренів. ВНТ – це унікальний елемент електроніки майбутнього. Залежно від геометрії ВНТ (це називається «хіральністю») електричні властивості можуть змінюватися в  $10^5$  разів (від н/п до металу) [1].

Існують три форми НТ (рис. 1.5): ахіральні типу «крісло» (дві сторони кожного шестикутника орієнтовані перпендикулярно до осі НТ), ахіральні типу «зигзаг» (дві сторони кожного шестикутника орієнтовані паралельно осі НТ) і хіральні або спіралеподібні (кожна пара сторін шестикутників розміщена до осі НТ під кутом, відмінним від 0 й  $90^\circ$ ) [1].

Ідеальна нанотрубка, природно, не утворює швів при згортанні й закінчується півсферами фулерену які, крім шестикутників, включають п'ять п'ятикутників [1].



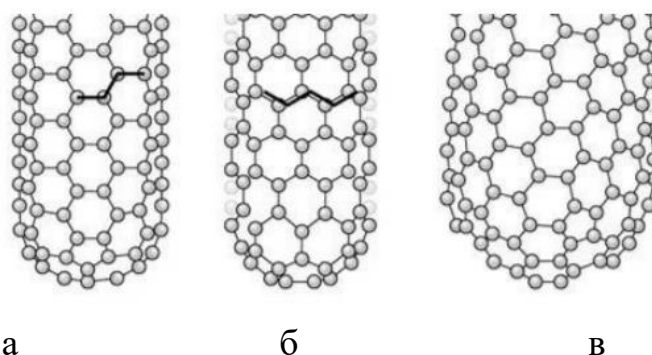


Рисунок 1.5 - Вуглецева НТ типу «крісло» (а), типу «зигзаг» (б), хіральна (в) [1].

Хіральність нанотрубок позначається числами  $(m, n)$ , що зазначають координати шестикутника, які при згортанні площини графіту повинен збігтися із шестикутником, розміщеним на початку координат. Деякі з таких шестикутників позначені на рисунку 1.6. Інший спосіб позначення хіральності пов'язаний із позначенням кута згортання. Індокси хіральності одностінної нанотрубки однозначно визначають за її діаметром  $D$ :

$$D = \frac{\sqrt{3}d_0}{\pi} \cdot \sqrt{n^2 + m^2 + nm}, \quad (1.1)$$

де  $d_0 = 0,142$  нм – відстань між сусідніми атомами вуглецю в графітовій площині.

Зв'язок між індексами хіральності й кутом згортання такий:

$$\sin \alpha = \frac{m\sqrt{3}}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}. \quad (2.1)$$

Одностінні нанотрубки (ОНТ) – це замкнені сітки, побудовані з квазі- $sp^2$  - гібридизованих вуглецевих атомів. Сітки складаються з гексагональних комірок на бічній поверхні циліндра й пентагональних і гексагональних комірок на торцевих

півсферах. Діаметр одностінних НТ становить 0,7–5,0 нм, а довжина 1–500 мкм. Вуглецеві одностінні НТ характеризуються відносно вузьким розподілом за діаметром, що контрастує з активованим вугіллям, у якого розміри макро-, мезо- і мікропор розрізняються сотнями разів. Одностінні нанотрубки типів «крісло» і «зигзаг» мають різні фізичні властивості. У нанотрубки типу «крісло» з хіральністю (10,10) два із С-С зв'язків орієнтовані паралельно поздовжній осі нанотрубки і вони мають металічну провідність. Подібні трубки утворюються згорнутими в джгути з діаметром 5–20 мкм, які ще згорнуті в клубки і заплутані. Нанотрубки зі структурою типу «зигзаг» мають напівпровідникові властивості [1].

ВНТ можуть бути закритими і відкритими, а також прямими або спіральними, одно-, двостінними або багатостінними, причому кількість стін теоретично не обмежене, але звичайно не перевищує декількох десятків (рис. 1.6) [1].

Відстані між сусідніми стінками близькі до міжшарової відстані в графіті (0,34 нм), тому найменший діаметр вуглецевих НТ становить  $\sim 0,7$  нм [1].

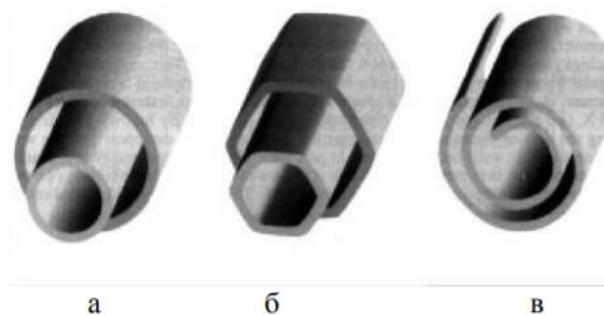


Рисунок 1.6 - Моделі поперечних структур багатостінних нанотрубок: а – матрьошка; б – шестикутна призма; в – сувій [1].

Наноструктуровані матеріали підрозділяють на дві великі групи: матеріали, що складаються з нанотрубок на 95 - 100%, і нанокомпозити, в основі яких міститься до 5% нанотрубок. До матеріалів першої групи відносяться «монолітні» структури з нанотрубок. Це покриття, плівки та нанопapір, які отримують або в ході

синтезу трубок, або з їх дисперсій (колоїдних розчинів). Варто зазначити, що вони не набули широкого поширення в сучасній промисловості [2].

До другої групи - матеріалами з домішкою нанотрубок - відносять нанокompозити, головним чином, полімерні. Вони користуються більшою популярністю, ніж перші. Введення навіть невеликої кількості вуглецевих нанотрубок до складу помітно змінює властивості полімерів, підвищує теплопровідність, покращує механічні характеристики, хімічну і термічну стійкість виробів на їх основі [2].

Сьогодні використання матеріалів з вуглецевих нанотрубок або містять вуглецеві нанотрубки стало новим сектором економіки. Згідно з аналітичним звітом, опублікованим в квітні 2016 року компанією MarketsandMarkets, ринок нанотрубок досяг 3,3 мільярда доларів, а його щорічне зростання - 12,4% [3].

## РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ НАНОТРУБОК

Перші нанотрубки проводилися в дуговому розряді. На сьогоднішній день широко використовується так звані CVD-методи (Chemical Vapor Deposition), зокрема, каталітичний піроліз містять вуглець матеріалів і інші способи. Великою проблемою в процесі отримання нанотрубок є управління процесом їх зростання. Зазвичай при синтезі утворюються одно- і багат шарові нанотрубки і аморфний вуглець. Причому нанотрубки, як правило, зібрані в пучки [4].

### 2.1. Електродуговий метод

В даний час найбільш поширеним є метод термічного розпилення графітових електродів високої чистоти в плазмі дугового розряду. Процес утворення нанотрубок здійснюється в камері, заповненій гелієм під тиском близько 500 торр. При горінні плазми гелію відбувається інтенсивне термічне випаровування анода, при цьому на торцевій поверхні катода утворюється осад, в якому присутні нанотрубки вуглецю [4].

Анод представляє собою графітовий стрижень діаметром  $\sim 6$  мм, діаметр графітового катода  $\sim 9$  мм. Оскільки в процесі електродугового випаровування відбувається розпорошення анода, то анод довше катода. У дугового розряду між анодом катодом підтримується напруга 20-25 В, постійний струм дуги зазвичай вибирається і діапазоні 50 - 100 А. При відстані між катодом і анодом 1 мм загоряється електрична дуга з утворенням плазми гелію в міжелектродному області [4].

Температура плазми гелію досягає  $\sim 4000$  К. У результаті відбувається розпорошення анодного графітового стержня зі швидкістю кілька міліметрів в секунду. Продукти розпилення осідають на катоді і ні стінках камери і вигляді фуллеренової сажі з нанотрубками. Як показують спостереження, виконані за -

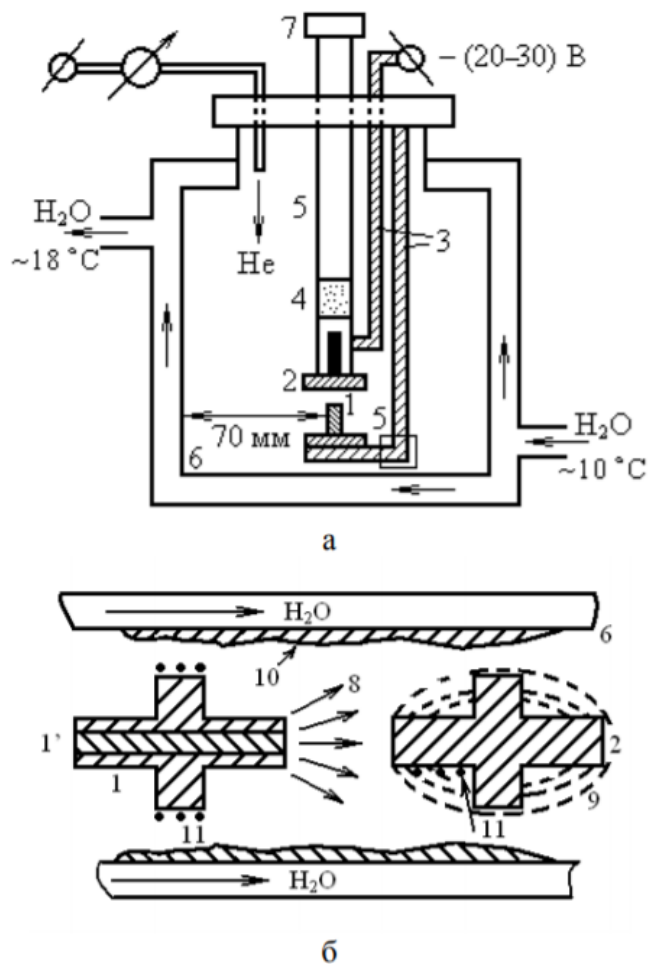


Рисунок 2.1 - Загальний вигляд реактора для електродугового синтезу (а) та взаємне розміщення анода і катода (б): 1, 1' – анод із каталізатором; 2 – катод; 3 – струмовводи; 4 – ізолятор; 5 – Мо-тримачі; 6 – стінка реактора; 7 – кроковий двигун; 8 – міжелектродний простір; 9 – «комірець» біля катода; 10 – сажа з ВНТ; 11 – «депозит» [1].

допомогою скануючого електронного мікроскопа, що утворюються багат шарові нанотрубки довжиною до 40 мкм осідають на катоді перпендикулярно його плоскій поверхні і зібрані в циліндричні пучки і нитки діаметром  $\sim 50$  мкм. Ці пучки і нитки регулярним чином покривають поверхню катода, утворюючи стільникову структуру, простір між пучками заповнене сумішшю неупорядкованих наночастинок, також містить нанотрубки. В оптимальних умовах вихід нанотрубок з прикатодної сажі досягає 60% [4].

Для збільшення якості одержуваних ВНТ був запропонований електродуговий спосіб синтезу в рідкому азоті [14].

За результатами досліджень встановлено безліч факторів, що впливають на стабільність протікання електродугового процесу синтезу нанотрубок. Це - напруга, сила і щільність струму, температура плазми, загальний тиск в системі, властивості і швидкість подачі інертного газу, розміри реакційної камери, тривалість синтезу, наявність і геометрія охолоджувальних пристроїв, природа і чистота матеріалу електродів, співвідношення їх геометричних розмірів, а також ряд параметрів, яким важко дати кількісну оцінку, наприклад швидкість охолодження вуглецевих парів, геометрія частинок металевого каталізатора та ін [14].

Велика кількість керуючих параметрів, високі температури синтезу, погана вивченість механізмів процесу зростання ВНТ в електричній дузі і труднощі організації безперервного синтезу ставить під сумнів можливість організації виробництва даним методом в промислових масштабах. Даний метод є економічно виправданим при синтезі бездефектних ВНТ в малих кількостях. Основні споживачі даного матеріалу є підприємства наноелектроніки та наукові центри [14].

## **2.2. Каталітичний метод (cvd - chemical vapor deposition)**

Каталітичний метод заснований на використанні процесу розкладання вуглеводнів (ацетилену, метану і ін.) в присутності каталізаторів. Каталізатор, який

представляє собою дрібнодисперсний металевий порошок (Ni, Co, Cu, Fe), заповнює керамічний тигель, укладений в кварцову трубку завдовжки 60 см, внутрішнім діаметром 4 мм. Кварцова трубка поміщається в піч, в якій підтримується температура 700-1000 0С [4].

Суміш ацетилену  $C_2H_2$  і азоту  $N_2$  в співвідношенні 1:10 прокачується через трубку протягом декількох годин. В результаті каталітичного розпаду ацетилену виходить кілька типів вуглецевих структур: аморфний шар вуглецю на поверхні каталізатора; нитки аморфного вуглецю; металеві частинки, укладені в оболонку з графітових шарів і нанотрубки. Вихід нанотрубок залежить від типу каталізатора. Наприклад, при використанні  $Zn$  він значно вище, ніж при використанні  $Fe$  [4].

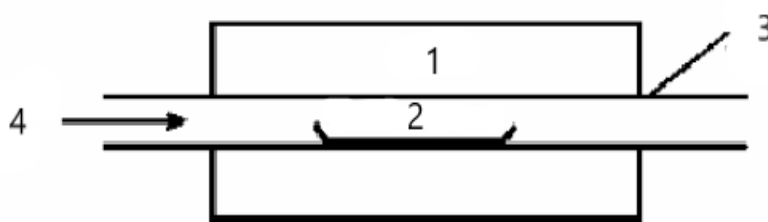


Рисунок 2.2 - Установка для отримання вуглецевих нанотрубок каталітичним методом: 1 – піч; 2 – каталізатор; 3 – кварцева трубка; 4 – потік газу. [4]

Відмінною особливістю даного методу синтезу є широке розмаїття модифікацій і високу якість одержуваних нанотрубок. Крім одношарових і багатошарових трубок різного діаметру спостерігалися багатошарові нанотрубки, які мають від 8 до 10 графітових шарів, з внутрішнім діаметром 3-10 нм, зовнішнім діаметром 15-25 нм і довжиною до 30 мкм. Поряд з прямими нанотрубками присутні близько 10% спіральних трубок різного радіусу і кроку спіралі. Найменший радіус спіралі становить  $\sim 8$  нм [4].

### 2.3. Інші методи отримання вуглецевих нанотрубок

Конденсаційний метод: метод заснований на термічному розпиленні графіту у вакуумі 10-8 торр. Висока температура розпилення (до 3000 ° C) досягається в результаті резистивного нагрівання при пропусненні струму через графітову стрічку. Сажа з нанотрубками конденсується на охолоджену водою підкладку з високоупорядкованого піролітичного графіту [4].

Метод лазерного випаровування: метод заснований на розпиленні графіту під впливом імпульсного лазерного випромінювання в потоці інертного (He чи Ar) газу. Сажа з нанотрубками осідає на охолоджену водою мідну підкладку [4].

Піролітичний метод: заснований на піролізі (розкладанні) бензолу в потоці водню. Піроліз бензолу відбувається при 1000 ° C. Сажа з нанотрубками осідає на графітовому стержні [4].

Отже, зазначимо, що весь час проводять пошук нових методів синтезу НТ. До таких можна віднести метод, що базується на надшвидкому нагріванні парів етанолу [4].

Виробництво ВНТ в даний час вже налагоджено і для багатьох додатків вони стали незамінними компонентами кінцевої продукції [4].

Серед переваг вуглецевих нанотрубок можна відзначити: безліч унікальних і по-справжньому корисних властивостей, які можна застосовувати в області впровадження енергоефективних рішень, фотоніки, електроніки, і інших додатків; це наноматеріал, який володіє високим коефіцієнтом міцності, чудовою тепло- і електропровідністю, вогнестійкістю; поліпшення властивостей інших матеріалів при впровадженні в них невеликої кількості вуглецевих нанотрубок; вуглецеві нанотрубки з відкритим кінцем проявляють капілярний ефект, тобто вони можуть втягувати в себе розплавлені метали і інші рідкі речовини нанотрубки поєднують в собі властивості твердого тіла і молекул, що відкриває значні перспективи [11].



Таблиця 2.1 – Порівняння найбільш поширених технологій отримання ВНТ

<b>Опис, характеристика</b>	<b>Електродуговий розряд</b>	<b>Каталітичний метод (cvd)</b>	<b>Лазерна абляція</b>
Відкривачі технології	Іджіма, Еббесен, Аджаян, NEC, Японія (1992)	Ендо, Університет Шінсу, Японія (1993)	Смоллі, Університет Райса (1995)
Опис технології	Сильний струм між електродами продукує випаровування графітових електродів і призведе до утворення плазмових парів вуглецю	Використовується газорозрядна плазма для розкладу реакційного газу з подальшим формування ВНТ на каталітичній підкладці	Відбувається абляція графіту за допомогою інтенсивних лазерних імпульсів
Джерело вуглеця	Тверді графітові стержні	CO, CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Тверді графітові стержні
Діаметр одношарових ВНТ	0,6-1,4 нм	0,6-1,4 нм	1-2 нм
Довжина одношарових ВНТ	1-10 мкм	До 20 см	5-20 нм
Діаметр багат шарових ВНТ	1-10 нм	10-240 нм	Синтез занадто дорогий

Продовж. табл. 2.1

Переваги	Легкий спосіб для отримання одношарових ВНТ з незначною кількістю браку. Багатошарові ВНТ можна виробляти без каталізаторів. Недорогий метод	Простий процес. Дозволяє отримувати багатошарові ВНТ з невеликою кількістю домішок і заданим діаметром. Технологія придатна для промислового застосування	Дозволяє отримати одношарові ВНТ з невеликою кількістю домішок, гарний контроль над дефектами та діаметром
Недоліки	Короткі трубки з випадковими розмірами. Велика кількість контамінантів: сажа, фулерени, графеми та аморфний вуглець. Енерговитратний метод	Багатошарові ВНТ є основним продуктом з великою кількістю дефектів	Необхідні дорогі лазери
Продуктивність (за добу)	Менше 10 г	Менше 1 кг	Менше 1 г

Серед недоліків вуглецевих нанотрубок можна відзначити: вуглецеві нанотрубки на даний момент не виробляються в промислових масштабах, тому їх серійне застосування обмежене; вартість виробництва вуглецевих нанотрубок висока, що також обмежує їх застосування. Проте, вчені посилено працюють над зниженням собівартості їх виробництва; необхідність вдосконалення технологій виробництва для створення вуглецевих нанотрубок з точно заданими властивостями [11].

#### **2.4. Методи одержання неуглецевих нанотрубок**

Перші неуглецеві нанотрубки на основі WS<sub>2</sub> були отримані в 1992 році. В даний час синтезовані нанотрубки на основі оксидів і сульфідів d-елементів (WS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, VO<sub>x</sub>, CuO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> і т. Д.), А також нітридів (BN) [7].

Неуглецеві нанотрубки можуть бути отримані з використанням темплатного методу, осадження з газової фази, а також в результаті гідротермальної обробки і т.д. [7].

З використанням зовнішнього темплату (Рис. 2.3). На основі мезопористого оксиду алюмінію, полікарбонатних мембран і ін. Можуть бути отримані тубулярні структури різного складу, проте стінка таких нанотрубок не монокристалічна [7].

З використанням гідротермальної обробки можуть бути отримані багатостінні оксидні і сульфідні нанотрубки, модель освіти яких можна представити схемою 3D → 2D → 1D. Наприклад, тривимірний кристал TiO<sub>2</sub>, реагуючи з розчином луку, утворює ламінарними двовимірну структуру (2D), яка згинається, щоб поєднати ненасичені зв'язку крайових атомів [8].

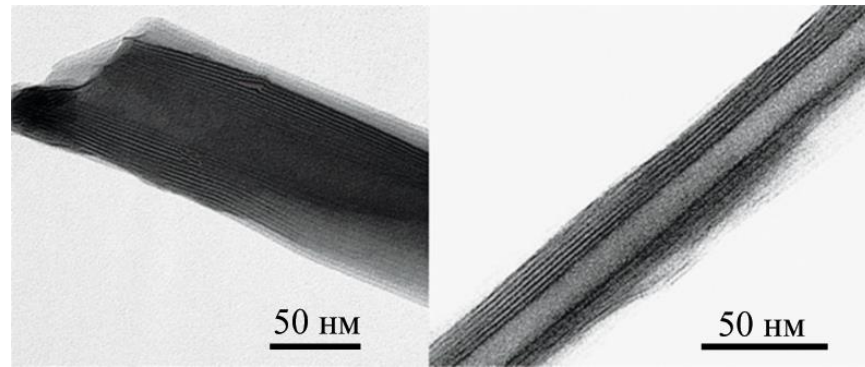


Рисунок 2.3 - Нанотрубка на основі оксиду ванадію, отримана гідротермальною обробкою кристалічного оксиду ванадію з гексадеціламіном-1, використаним в якості молекулярного темплату [7].

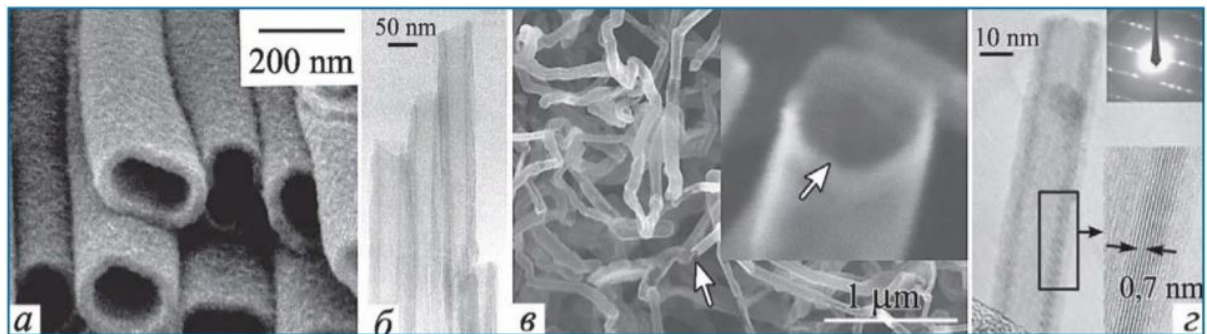


Рисунок 2.4 - Різноманітність морфологічних модифікацій оксидних нанотрубок: а -  $\text{TiO}_2$ , б -  $\text{VO}_x$ , в -  $\text{ZnO}$ , г -  $\text{MnO}_2$  [8].

При подальшому закручуванні утворюється структура у формі сувою або трубки, утворена вставленими один в одного концентричними циліндрами (форма «матрьошки»). Зазвичай продукт являє собою суміш обох форм нанотубуленів [8].

На відміну від вуглецевих нанотрубок, кінці нанотубуленів завжди відкриті, що обумовлено механізмом їх утворення [8].

Освіта нанотубулярних структур може спостерігатися також при анодному окисленні ряду металів в присутності реагентів, здатних до селективного розчинення оксидної плівки. Після швидкого початкового освіти оксидного шару на поверхні металу процеси утворення оксиду і його розчинення (травлення) починають протікати з порівнянною швидкістю. При цьому найбільш інтенсивне травлення відбувається поблизу дефектів і неоднорідностей оксидної плівки; швидкість травлення оксиду на вістрі утворюється значно вище, ніж в її гирлі, що і призводить в результаті до утворення системи циліндричних пір, пронизуючи в ряді випадків оксидну плівку на всю її товщину [8].

Нанотрубки з нітриду бору по суті є структурними аналогами вуглецевих нанотрубок. Нітрид бору в природі не існує, його отримують синтетичним шляхом. Одна з модифікацій нітриду бору по структурі схожа з графітом - недарма нітрид бору називають «білим графітом». У обох матеріалів - гексагональна кристалічна решітка, де шість атомів розташовані ніби по кутах бджолиних сот. Але нітрид бору, на відміну від вуглецю, складається з двох різних елементів, бору і азоту, вони чергуються в кристалічній решітці і по горизонталі і по вертикалі. Між двома елементами з різними зарядами існує частковий іонний зв'язок, так що матеріал володіє зовсім іншими властивостями, ніж графіт [9].

Вуглецеві трубки руйнуються при температурі близько 500-600 ° С, а нанотрубки з нітриду бору «стоять» і при 1000-1100 ° С. Нанотрубки з нітриду бору прямі, еластичні, їх розташуванням легше керувати, домагаючись рівномірної і відповідно більш міцної текстури матеріалу [9].

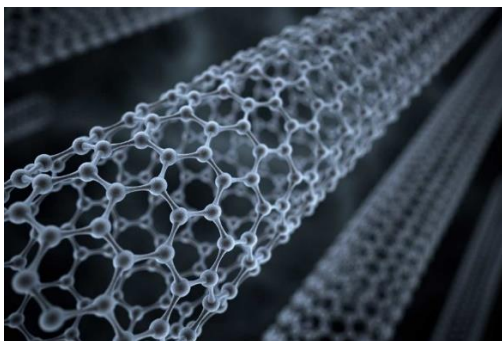


Рисунок 2.5 - Нітрид-борні нанотрубки [9].

Вуглецеві трубки чорні, як вугілля, а нанотрубки з нітриду бору білі і оптично прозорі, завдяки чому їх можна використовувати в оптиці. Бор-азотна структура визначає ще одну особливість: нанотрубки з нітриду бору мають високі електроізоляційні і теплопровідні властивості одночасно - унікальне поєднання характеристик, яке може знайти найрізноманітніше застосування в електроніці [9].

Пошук оптимального методу синтезу нітрид-борних нанотрубок зайняв у лабораторії більше 10 років. Дослідники провели багато проб і експериментів, підсумком яких став метод індукційного нагріву. Токи високої частоти нагрівають розташований в центрі індукційної котушки тигель, де знаходяться оксид заліза або оксид олова, оксид магнію і бор. Знизу в піч подається потік нейтрального газу, аргону або азоту, який грає роль «носія»: захоплює і піднімає вгору продукти, що утворюються в тиглі. Зверху в піч закачується реакційний газ аміак. В результаті ланцюга хімічних реакцій утворюються вода і крапельки рідкого магнію, які служать каталізатором формування нанотрубок нітриду бору [9].

Також є новий хімічний метод синтезу НТ, заснований на реакціях заміщення атомами азоту і (або) бору атомів вуглецю в складі вуглецевих НТ. Вихідними речовинами служили вуглецеві трубки, отримані по одній з відомих технологій. Цим методом отримано великий набір бор-вуглецевих ( $B_xC_{1-x}$ ), бор-вуглець-азотних ( $B_xC_{1-x}yNy$ ) і бор-азотних (BN) багатошарових і одношарових НТ, а також їх зв'язки [12].

Відомий спосіб отримання нанотрубок нітриду бору, що складається в створенні електричної дуги між мідним катодом і анодом, що представляє собою вольфрамову трубку діаметром 6,3 мм, в яку вставлений стрижень діаметром 3,17 мм з пресованого гексагонального нітриду бору. Електроди знаходяться в атмосфері гелію при тиску близько 0,9 бар. Між електродами створюється постійний струм величиною від 50 до 140 А при різниці потенціалів 30 В. Через деякий час ток вимикають. Після охолодження електродів на мідному катоді збирають темно-сірий порошок, в якому знаходяться поодинокі нанотрубки нітриду бору діаметром до 8 нм і довжиною понад 200 нм. Недоліком цього способу є низький вихід нанотрубок і велика кількість домішкових фаз, зокрема, вольфраму [12].

Відомий спосіб отримання нанотрубок нітриду бору, який полягає в тому, що у високотемпературну аргон-азотну плазму подають реагент, що містить бор, при загальному тиску в реакторі від 1 до 10 Па. В результаті утворюються нанотрубки нітриду бору з великим виходом. Недоліком цього способу є те, що нанотрубки виходять сильно агломеровані, у вигляді паутинообразного матеріалу, що робить неможливим їх використання в якості зміцнюючої нанофази в полімерних або металевих матеріалах [12].

### РОЗДІЛ 3. ЗАСТОСУВАННЯ НАНОТРУБОК В ЕЛЕКТРОНІЦІ

Оголошено безліч способів застосування вуглецевих нанотрубок в електроніці, але тільки невелика частина з них можуть виявитися реалізованими. В останні два роки найбільший інтерес викликає використання ВНТ в якості термостійкого межфазного матеріалу, а також їх застосування в прозорих провідниках [1].

Актуальність спроб впровадження ВНТ в електроніці пояснюється зростанням потреби в заміні індію в тепловідведення, використовуваних в центральних процесорах, графічних процесорах і в (автомобільних) транзисторах великої потужності, так як ціна на цей метал росте, а запаси його зменшуються. Як термостійкого межфазного матеріалу для виготовлення надяскравих світлодіодів ВНТ перевершують як срібломісткий клей, так і інші сполуки на основі металів [1].

Із ВНТ можна виготовляти високоефективні холодні катоди, плоскі дисплеї, основою яких буде матриця із ВНТ (розмір елемента зображення – 1 мкм), пристрої для запису та зчитування інформації щільністю 250 Гбіт/см<sup>2</sup>. Сучасні методи дозволяють одержувати не лише одиночні НТ, а й упорядковані пучки (снопи), колонії і триси. НТ мають дуже високу міцність як на розтягання, так і згинання. Модуль Юнга ОВНТ має величину 1–5 ТПа, що в 10 разів більше, ніж у сталі. НТ вже використовуються як голки для атомно-силових мікроскопів, якими можна підхоплювати атоми або молекули і переносити їх із місця на місце. Незвичайні їх електричні властивості роблять НТ одним із основних матеріалів наноелектроніки [1].

Сфери, способи та можливості застосування нанотрубок численні і широкі. Навіть беручи до уваги те, що більша частина результатів останніх досліджень може бути невідомою громадськості, вже зараз можна передбачити, що нанотрубки із часом стануть універсальним матеріалом для побудови багатьох об'єктів [1].



Таблиця 3.1 – Порівняння властивостей вуглецевих та нітрид-борних нанотрубок

<b>Властивості</b>	<b>Вуглецеві нанотрубки</b>	<b>Нітрид-борні нанотрубки</b>
Відстані між шарами	0,34 нанометра	0,33 нанометра
З'єднання	Складається з ковалентно пов'язаних атомів вуглецю.	Оскільки нітрид бору - це з'єднання з перенесенням заряду, між ними перерозподіляються електрони отже, з'єднання стає частково іонним.
Провідність	Завжди бувають або металом, або вузькозонним напівпровідником.	Завжди бувають тільки діелектриками.
Форма	Вигнуті, переплетені, і з ними дуже незручно працювати.	Прямі, еластичні, їх розташуванням легше керувати, домагаючись рівномірної і відповідно більш міцної текстури матеріалу.
Механічні властивості	Дуже міцні. Вуглецева трубка міцніша за сталь в 100 разів, тобто на розрив нанотрубка дає близько 100 ГПа. Завжди рвуться багат шарово.	Дуже міцні. Нітрид бору дає близько 30-40 ГПа на розтягнення. Завжди рвуться багат шарово. Вимагає набагато більшу (в 4-5 разів) силу для розриву.

Продовж. табл. 3.1

Хімічні властивості	Вуглець горить при окисленні на повітрі при 400-500 °С. Дуже легко взаємодіє з усіма наявними кислотами, і його дуже легко спалити хімічно і термічно.	Витримує окислення на повітрі до 900-1000 °С, він дуже термічно стійкий. Хімічно пасивний, він слабо реагує з кислотами, з розчинами, і тому він дуже стабільний хімічно.
Теплопровідність	Теплопровідність можна порівняти з теплопровідністю алмазів, яка є рекордною на Землі, її значення може досягати величини в 3000 Вт / (м*К). Такий матеріал при нагріванні з одного боку, миттєво стає гарячим з іншого боку.	
Оптичні властивості	Чорні, як вугілля.	Білі і оптично прозорі.

[16]

### 3.1. Створення польових транзисторів

Можливо, основним застосуванням ВНТ в електроніці є створення польових транзисторів з нижнім затвором на основі окремих одношарових вуглецевих нанотрубках (SWNT-FET). Висока рухливість носіїв зарядів в ВНТ робить їх потенційними кандидатами для використання в високочастотних транзисторах [5].

Подальші завдання щодо вдосконалення даної технології включають контроль хіральності і діаметра, підвищення виходу діючих механізмів, підвищення відтворюваності контакту, забезпечення напівпровідних властивостей ВНТ, поліпшення однорідності пристроїв, контроль за їх позиціонуванням і розробку процесу, який може бути розширений до масового виробництва [5].

Незважаючи на можливість досягнення високих робочих частот, використання польових транзисторів на основі ВНТ в звичайних інтегральних схемах залишається малоімовірним в найближчому майбутньому. Дійсно, потен-

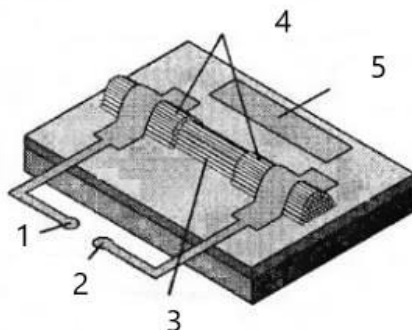


Рисунок 3.1 – Схема нанотранзистора на вуглецевій нанотрубці: 1 – стік; 2 – витік; 3 – діючі нанотрубки; 4 – оберігаючі нанотрубки; 5 – затвор [5].

ційні поліпшення в характеристиках порівняно зі звичайними напівпровідниками не компенсують необхідні величезні зусилля на рівні використовуваних матеріалів для вирішення проблем селективного розміщення і мінливості нанотрубок. З іншого боку, коли вуглецеві нанотрубки порівнюють з органічними матеріалами в області гнучкої електроніки, переваги перших за всіма характеристиками величезні. Низька рухливість в органічних речовинах (як правило, в діапазоні  $10^{-3} - 10$   $\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{с}$ ) перешкоджає їх використанню при високих частотах [5].

ВНТ мають безліч унікальних і дійсно корисних властивостей для застосування в галузі електроніки, фотоніки, впровадження енергоефективних рішень і інших додатків. Фундаментальні дослідження ВНТ триватимуть, принаймні, в найближчі кілька років, особливо в області квантових ефектів і супутніх явищ. Одночасно вже добре вивчені високоякісні одностінні ВНТ ставатимуть все більш доступними. Хоча успішне застосування ВНТ можливо практично для будь-яких додатків в різних галузях промисловості, потрібно значний обсяг інвестицій в розвиток технологій для досягнення ними комерційної привабливості [5].

Основні перешкоди на шляху впровадження ВНТ пов'язані з організацією промислового виробництва. Відсутня стандартний метод отримання дешевих ВНТ із заздалегідь визначеними властивостями - надійністю, відтворюваністю, однорідністю і чистотою. Проте, виробництво ВНТ в даний час вже налагоджено і для багатьох додатків вони стали незамінними компонентами кінцевої продукції [5].

### 3.2. Створення сенсорів

Використання ВНТ для сенсорів є одним з найбільш цікавих їх застосувань в електроніці. І одностінні, і багатостінні нанотрубки (як модифіковані під конкретні застосування, так і універсальні) були досліджені як окремі об'єкти і як частина функціональних систем. У літературі представлено опис великої кількості прототипів і способів створення газових, електрохімічних і біологічних сенсорів, і навіть приладів, заснованих на польовому ефекті, що дозволяють детектувати екстремально малі концентрації NO<sub>2</sub> [5].

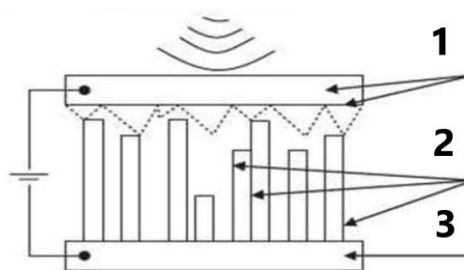


Рисунок 3.2 - Схема сенсора на основі масиву вуглецевих нанотрубок: 1 – зубчастий електрод із кремнію, вкривий платиною; 2 – «ліс» із вуглецевих нанотрубок; 3 – підкладка [5].

Ультратонкі плівки з одностінних нанотрубок на сьогоднішній момент можуть стати найбільш відповідною основою для електронних сенсорів з точки зору широти шкали і можуть бути виготовлені на основі різних підходів,

включаючи діелектрофорез, пряме вирощування методом CVD і передачу через розчин, наприклад, введення в полімерне покриття [5].

### **3.3. Автоелектронна емісія і СВЧ-технології**

Завдяки хорошій електропровідності, хімічній інертності, фізичної міцності, ВНТ можуть використовуватися в багатьох технологіях, пов'язаних з автоелектронною емісією і служити основою для створення НВЧ-генераторів, Рентгенівських інструментів і т.д. В даний час йде пошук матеріалів з високими можливостями налаштувань та дуже низькими втратами в СВЧ-діапазоні в зв'язку зі зростаючою кількістю додатків, що вимагають подібних характеристик (мобільні телефони, дистанційне зондування, глобальні навігаційні супутникові системи і т.д.) [13].

Слід зазначити, що останні дослідження показали, що ВНТ можуть виступати в якості поліпшених джерел електронів для мікроскопії. Емісійні характеристики ВНТ є дуже перспективними за всіма основними параметрами процесу. Однак, ще належить зробити багато для оптимізації відтворюваності [13].

### **3.4. Застосування в оптиці та фотоніці**

Підбір діаметру нанотрубок може легко забезпечити оптичне поглинання в широкому спектральному діапазоні. Одношарові ВНТ проявляють сильну нелінійність насичує поглинання, отже вони стають прозорими при досить інтенсивному світлі і можуть бути використані для різних додатків в області фотоніки, наприклад, в комутаторах, маршрутизаторах і для регенерації оптичних сигналів або формування ультра-коротких лазерних імпульсів. ВНТ також мають субпікосекундні часи релаксації і тому ідеально підходять для надшвидкої фотоніки. Насичувані поглиначі з ВНТ можуть бути отримані шляхом дешевої

рідкої хімії і легко інтегровані в полімерні фотонні системи. Це робить насичувані поглиначі на основі ВНТ дуже привабливими в порівнянні з існуючою технологією, яка використовує напівпровідникові насичувані поглиначі на множинних квантових ямах (MQW - multiple quantum wells) [5].

Уже продемонстрована можливість використання окремих багатошарових ВНТ як флуоресцентних антен, чия поведінка повністю відповідає загальноприйнятій теорії радіоантен. Можливі додатки для оптичних антен включають оптичну комутацію, перетворення енергії і пропускання світла [5].

### **3.5. Енергоефективні технології**

Вуглецеві нанотрубки можуть бути використані для заміни пористого вуглецю в складі електрод-біполярних пластин в паливних елементах на мембранах протонного обміну, які зазвичай виготовляються з металу або графіту / вуглецевої сажі. Використання ВНТ збільшує провідність і площа поверхні електродів, а це означає, що необхідна кількість платинового каталізатора може бути зменшено. ВНТ також використовуються в якості поверхонь великої площі для накопичення заряду і як основа для розміщення наночасток в декількох типах сонячних елементів [10].

Ведуться роботи по використанню ВНТ для додатків в області енергозберігаючого освітлення. Використання ВНТ як електронних емітерів для стимулювання люмінофорів досліджується науковими групами по всьому світу. Китайські дослідники роблять акцент на заміну металевих ниток на вуглецеві нанотрубки / волокна. Вже виготовлено зразки ламп на основі вуглецевих нанотрубок з використанням ВНТ- ниток і плівок, вивчені їх люмінесцентні властивості, включаючи ефективність освітлення, відношення напруги до струму і термічну стабільність [10].

## ВИСНОВКИ

1. Розглянуто фізичні процеси, що покладені в принцип дії методів одержання вуглецевих та неуглецевих нанотрубок. З'ясовано, що вуглецеві нанотрубки мають безліч унікальних і по-справжньому корисних властивостей, які можна застосовувати в області впровадження енергоефективних рішень, фотоніки, електроніки та інших додатків; це наноматеріал, який володіє високим коефіцієнтом міцності, чудовою тепло- і електропровідністю, вогнестійкістю.
2. Проведено порівняльний аналіз властивостей вуглецевих та нітрид-борних нанотрубок. Відмітимо їх чудові механічні властивості. Вуглецева нанотрубка міцніша за сталь в 100 разів, тобто на розрив нанотрубка дає близько 100 ГПа. Нітрид-борна нанотрубка дає близько 30-40 ГПа на розтягнення та вимагає набагато більшу (в 4-5 разів) силу для розриву.
3. Розглянуті різні методи одержання вуглецевих та неуглецевих нанотрубок. Складено порівняльну таблицю характеристик найбільш поширених технологій отримання нанотрубок та визначено переваги і недоліки кожного з них. Більш простим та продуктивним є каталітичний метод, за допомогою цього методу можна отримувати нанотрубки довжиною до 20 см, в той час, як за допомогою електродугового методу довжина нанотрубки досягає від 1 до 10 мкм. Також ефективним є метод лазерної абляції, він дозволяє отримати одношарові ВНТ з невеликою кількістю домішок та забезпечує гарний контроль над дефектами і діаметром, але недоліком цього методу є необхідність в дорогих лазерах.
4. Нанотрубки мають перспективи використання в багатьох областях сучасної техніки, але їх найбільш ефективно застосування пов'язано з розробками в різних розділах сучасної електроніки. Так, на їх основі зібрані транзистори, нанопроводи, сенсори та багато ін. Нанотрубки із часом стануть універсальним матеріалом для побудови багатьох об'єктів. Схоже, вони починають витісняти з електроніки традиційний кремній.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Проценко І. Ю. Наноматеріали і нанотехнології в електроніці : підручник / І. Ю. Проценко, Н. І. Шумакова. – Суми : Сумський державний університет, 2017. – 151 с.
2. Азаренков М. О., Неклюдов І. М., Береснев В. М., Воєводін В. М., Погребняк О. Д., Ковтун Г. П., Соболев О. В., Удовицький В. Г., Литовченко С. В., Турбін П. В., Чишкала В. О. Наноматеріали і нанотехнології. – Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2014. – 316 с.
3. Peter J. F. Harris Carbon Nanotube Science Synthesis, Properties and Applications. – UK : University of Reading, 2015. – 315 с.
4. <https://www.lkmportal.com/enc/nanotrubki> Дата доступу 26.04.20
5. <http://www.cleandex.ru/articles/2017/12/10/nanotubes-carbon> Дата доступу 26.04.20
6. <https://studfile.net/preview/4519356/page:3/> Дата доступу 26.04.20
7. <https://www.startbase.ru/knowledge/articles/6> Дата доступу 26.04.20
8. [http://www.nanoindustry.su/files/article\\_pdf/2/article\\_2373\\_385.pdf](http://www.nanoindustry.su/files/article_pdf/2/article_2373_385.pdf) Дата доступу 26.04.20
9. [https://ru.wikipedia.org/wiki/Неорганічна\\_нанотрубка](https://ru.wikipedia.org/wiki/Неорганічна_нанотрубка) Дата доступу 26.04.20
10. [http://files.pilotlz.ru/dvd/nano/disk/!n\\_world/dop\\_mat/k\\_06/15.pdf](http://files.pilotlz.ru/dvd/nano/disk/!n_world/dop_mat/k_06/15.pdf) Дата доступу 26.04.20
11. <https://www.nkj.ru/archive/articles/23599/> Дата доступу 26.04.20
12. <https://findpatent.ru/patent/261/2614012.html> Дата доступу 26.04.20
13. <https://electrosam.ru/glavnaja/jelektrotehnika/uglerodnye-nanotrubki/> Дата доступу 27.04.20
14. [https://otherreferats.allbest.ru/physics/00354740\\_0.html](https://otherreferats.allbest.ru/physics/00354740_0.html) Дата доступу 27.04.20
15. <https://monographies.ru/ru/book/section?id=7055> Дата доступу 27.04.20
16. <https://postnauka.ru/faq/39530> Дата доступу 26.05.20



17. Трофимов Н. А. Технологии на основе нанотрубок: промышленное применение и рынок продукции // Наука за рубежом. - Институт проблем развития науки РАН. – 2012. - №11. – 25 с.