

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

Кафедра електроніки,  
загальної та прикладної фізики

Кваліфікаційна робота магістра  
**Структурні та електрофізичні властивості матеріалів на основі карбону**  
спеціальності 171 Електроніка

Здобувач вищої освіти гр. ЕП.м-01н

О. М. Куц

Науковий керівник,  
к.ф-м.н., доцент

Н. І. Шумакова

Завідувач кафедри ЕЗПФ  
д-р ф-м. н., професор

І. Ю. Проценко

Суми – 2022

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ФАКУЛЬТЕТ ЕЛЕКТРОНІКИ ТА ІНФОРМАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ  
Кафедра електроніки, загальної та прикладної фізики  
Спеціальність 171 – Електроніка, освітньо-наукова програма  
«Електронні інформаційні системи»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Зав. кафедри

ЕЗПФ



І.Ю. Проценко

«02» травня 2022 року

## **ЗАВДАННЯ**

**НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ МАГІСТРА**

**Куца Олександра Миколайовича**

Тема роботи Структурні та електрофізичні властивості матеріалів на основі карбону

затверджена наказом по університету від «18» квітня 2022 р., № 0270-VI

2. Термін здачі студентом закінченої роботи 17 травня 2022 року

3. Вихідні дані до роботи (актуальність, мета) Великий науковий і прикладний інтерес дослідників до наноматеріалів пов'язаний з їх унікальними властивостями. Наноматеріали на основі карбону мають безліч унікальних і корисних властивостей для застосування в галузі електроніки, фотоніки, впровадження енергоефективних рішень і інших додатків. Це обумовлює їх перспективне використання в ряді галузей: як армуючі добавок в композиційних матеріалах, як добавка в метали для одержання над

провідникових матеріалів, як носій каталізаторів та ін. Мета кваліфікаційної роботи магістра полягає в узагальненні відомих науково-дослідних робіт по методам отримання, фізичним властивостям та перспективам застосування наноматеріалів.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, що належить їх розробити)

1. Загальна класифікація наноматеріалів на основі карбону (огляд літературних даних).
2. Структурні та електрофізичні властивості наноматеріалів.
3. Застосування матеріалів на основі карбону в електроніці.
4. Висновки.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

Слайди № 1-2 – Актуальність і мета роботи. Загальна інформація.

Слайди № 3-6 – Структурні та електрофізичні властивості.

Слайди № 7-10 – Застосування наноматеріалів.

Слайд № 11 – Висновки.

6. Дата видачі завдання 02.05.2022 р.

## КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№	Назва етапів виконання кваліфікаційної роботи	Термін виконання етапів роботи	Примітка
1.	Аналіз літературних даних	до 02.05.2022 р.	<i>вик.</i>
2.	Проведення експерименту, моделювання, розрахунків, обробка результатів	до 12.05.2022 р.	<i>вик.</i>
4.	Оформлення тексту кваліфікаційної роботи.	до 17.05.2022 р.	<i>вик.</i>
5.	Попередній захист роботи	24.05.2022 р., онлайн	<i>вик.</i>
6.	Захист роботи в екзаменаційній комісії	26.05.2022 р., онлайн	<i>вик.</i>

Здобувач вищої освіти

Куц О.М.

Науковий керівник

Шумакова Н.І.

## РЕФЕРАТ

Об'єктом дослідження кваліфікаційної роботи є наноматеріали на основі карбону.

Мета кваліфікаційної роботи полягає в узагальненні відомих науково-дослідних робіт по методам отримання, структурним та електрофізичним властивостям і перспективам застосування матеріалів на основі карбону.

В першому розділі міститься загальна характеристика щодо наноматеріалів на основі карбону, їх типів, класифікацій та структури. В другому розділі описуються структурні та електрофізичні властивості матеріалів на основі карбону. В третьому розділі розповідається про області застосування наноматеріалів в електроніці.

Розглянуто структурні та електрофізичні властивості наноматеріалів, найбільш поширеними та прогресивними в дослідженні алотропними модифікаціями карбону є графен, фулерени та нанотрубки. Відмітимо унікальні властивості наноматеріалів завдяки, яким їх потенціал використання знаходить місце майже у всіх сферах життєдіяльності.

Робота викладена на 29 сторінках, у тому числі включає 12 рисунків, 2 таблиці, список цитованої літератури із 19 джерел.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** КАРБОН; ВУГЛЕЦЬ; НАНОТРУБКИ; ГРАФЕН; ФУЛЕРЕНИ; ЕЛЕКТРОНІКА.

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП.....</b>	<b>4</b>
<b>РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОМАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ КАРБОНУ .....</b>	<b>5</b>
1.1 Основні модифікації карбону.....	5
1.2 Графен.....	6
1.3 Фулерени.....	9
1.4 Нанотрубки.....	13
<b>РОЗДІЛ 2. СТРУКТУРНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ КАРБОНУ.....</b>	<b>16</b>
2.1 Структурні властивості.....	16
2.2 Електрофізичні властивості.....	18
<b>РОЗДІЛ 3. ЗАСТОСУВАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ КАРБОНУ.....</b>	<b>22</b>
<b>ВИСНОВКИ.....</b>	<b>29</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....</b>	<b>30</b>

## ВСТУП

Вуглець - особливий елемент, може з'єднуватися з великою кількістю елементів і утворювати молекули різноманітного складу і будови.

У вуглеця «немає рівних» серед елементів хімічної системи завдяки своїм незвичним властивостям. Він може бути діаманетиком або парамагнетиком, напівпровідником або металом, одночасно дуже твердим і м'яким матеріалом, має одну з найвищих теплопровідностей. Настільки особливі властивості матеріалів на основі карбону «приковують» увагу великої кількості дослідників і можуть застосовуватися в багатьох процесах та приладах.

Відкриття фулеренів, гіперфулеренів, нанотрубок, графену і т.д. спонукає дослідників та науковців до детального вивчення перспектив застосування наноматеріалів в процесах життєдіяльності людини. Вуглецеві наноструктури демонструють різноманітні наноефекти на основі яких (графен, фулерени і нанотрубки) можливе створення багатьох матеріалів і пристроїв. Дуже великий потенціал використання мають нанотрубки, вони перевершують інші наноструктури за багатьма факторами.

Зважаючи на великий науково-технічний інтерес до нанопродукції, вона ще не здобула масового поширення в Україні через те, що має високі ціни і недостатній рівень якості, що в свою чергу вимагає великих обсягів фінансування.

Мета кваліфікаційної роботи полягає в узагальненні відомих науково-дослідних робіт по структурним і електрофізичним властивостям та застосуванням наноматеріалів на основі карбону.

# РОЗДІЛ 1

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОМАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ КАРБОНУ

### 1.1 Основні модифікації карбону

Речовини під назвою вуглець не існує, але вона має декілька алотропних модифікацій у залежності від типу гібридизації ( $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$ ), які мають особисті назви. Алотропні модифікації карбону за властивостями сильно відрізняються один від одного, за твердістю, прозорістю, агрегатним станом, ціною. Гібридизація орбіталей являє собою суперпозицію різних але близьких по енергії орбіталей атома, за винятком одного і того ж числа нових гібридних орбіталей, близьких до енергії. Гібридизація атомних орбіталей відбувається із підтвердженням ковалентних зв'язків між атомами [1].

Гібридизація  $sp^3$  відбувається при змішуванні однієї  $s$ -і трьох  $p$ -орбіталей. Приклад  $sp^3$ -гібридизації являє собою кристалоподібний алмазний тип.  $sp^2$ -гібридизація відбувається при змішуванні однієї  $s$ -і двох  $p$ -орбіталей. Негібридна  $p$ -атомна орбіталь перпендикулярна до площини і, як правило, беручи участь у встановлених  $\pi$ -зв'язках.  $sp^2$ -гібридизація та графітовий шток.  $sp$ -гібридизація відбувається при змішуванні однієї  $s$ - та однієї  $p$ -орбіталей. Дві інші негібридні  $p$ -орбіталі розташовані у взаємно перпендикулярних площинах. Стрижнем  $sp$ -гібридизації є карбін або велика кількість полімерів. Основні типи гібридизації менш схожі на прояви. Для конкретної молекули конкретного кристала співвідношення між атомними орбіталями на складі молекулярних орбіталей та між хімічними зв'язками визначається конкретними квантово-хімічними розподілами та симетрією хімічних структур. [1].

Алотропія лежить в основі одного і того ж хімічного елемента у двох і простіших, різних дискурсах буденності та домінування, - звідси і назва алотропних



модифікацій або форм. Явище алотропії обрамляється або іншим запасом найпростіших мовних молекул (запасна алотропія), або методом розміщення атомів молекул у кристалічній структурі (формова алотропія). Розглянемо алотропні модифікації вуглецевого волокна, які викличуть значний інтерес із погляду його стагнації в електроніці. [1].

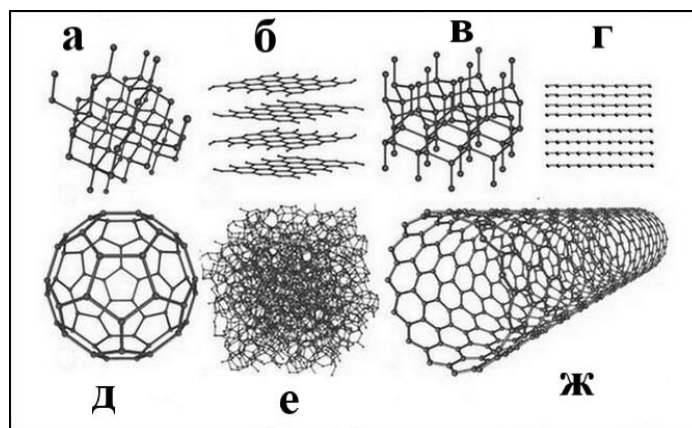


Рисунок 1.1 - Алотропні модифікації вуглецю: а – алмаз; б – графен; в – графіт; г – карбін; д – фулерени; е – технічний вуглець; ж – вуглецеві нанотрубки. Адаптовано з роботи [2]

## 1.2 Графен

Графен являє собою двовимірну гексагональну кристалічну решітку з 1 атома, тому шар атомів вуглецю знаходиться в структурі графіту (рис. 1.2). Без підтримки графен має звичку до усадки, але він також може стати стабільним на підкладці. А. К. Гейму та К. С. Новосьолову у 2010 р. було присуджено Нобелівську премію з фізики за «великі досягнення у двовимірному матеріалі — графені», яка була присуджена у 2004 р. [2].

При синтезі графену виникають складнощі в тому, щоб отримати один шар атомів вуглецю [2].

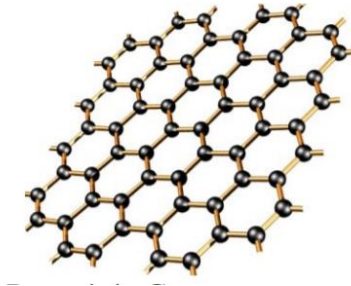


Рисунок 1.2 - Схематичне зображення графену. Адаптовано з роботи [2]

Після приклеювання скотчу до поверхні графіту та зняття його на новій серії відбиток у мене будуть монокульки з атомів вуглецю, тобто графен. Цей метод видалення графена називається липким швом або методом мікромеханічного різання, але такий метод не підходить для промислового виробництва. Одним із способів виготовлення є термічне згинання карбїду кремнію (SiC) при температурах, близьких до 3070 К, що робить процес енергоємним і вимагає спеціальних жароміцних матеріалів. Можливе також використання методу радіочастотного плазмохімічного осадження з газової фази або осадження при температурі високого тиску (для великоплощадного осадження). Завдяки тому, що графен добре видно, створення тієї ж комп'ютерної бази буде, схоже на друк інших документів на струменевому принтері. Саму ж ідею до створення графенових схем пропагували наступники з університету Кембриджу (Великобританія). Але пошук ідеального технологічного процесу отримання графену ще продовжується. [3].

Завдяки своїм унікальним властивостям графен може набути широкого використання при створенні нових матеріалів інноваційної електроніки, тому що він – найтонший об'єкт, який був коли-небудь отриманий, має високу міцність, пружність і теплопровідність, оптичну прозорість, добре проводить електричний струм, а носіями заряду в ньому є безмасові ферміони Дірака. Графеновий цикл у найближчому майбутньому може стати основою наноелектроніки, як тільки йтиметься про зміну електроніки кремнію: потенціал підвищення «продуктивності» кремнію вже вичерпаний, тому зміни виглядають достатньо перспективно.

Використання графена як основного матеріалу для транзисторів та інших напівпровідникових пристроїв може мати великий потенціал для заміни кремнієвих технологій. Потенціал та перспективи розвитку графену допомагають завойовувати повагу таких брендів електронних продуктів, як Intel, Samsung, та IBM. [3].

Вуглець – це найпровідніший матеріал з тонкою і пружною структурою, особливо у вигляді графена та інших типів нанотрубок. Використання таких типів для надання електронним компонентам великого потенціалу, як суперконденсатори, на величезній поверхні дозволяє заощадити велику кількість енергії з невеликого обсягу. Автори виростили нанотрубки на графенових шарах (рис. 1.3), які кріпляться за допомогою семи атомів, виявивши новий гібридний матеріал – безшовний провідник. Цей гібрид може стати оптимальним матеріалом для різних енергозберігаючих пристроїв та приладів в електроніці. [3].

Новоутворення нанотрубок може досягати до 120 мкм у висоту, причому площа поверхні виростає ще більше (рис. 1.3 б) [3].

У біологічних дослідженнях напівпрозорі мікроскопії може використовуватись графен як підкладка [3].

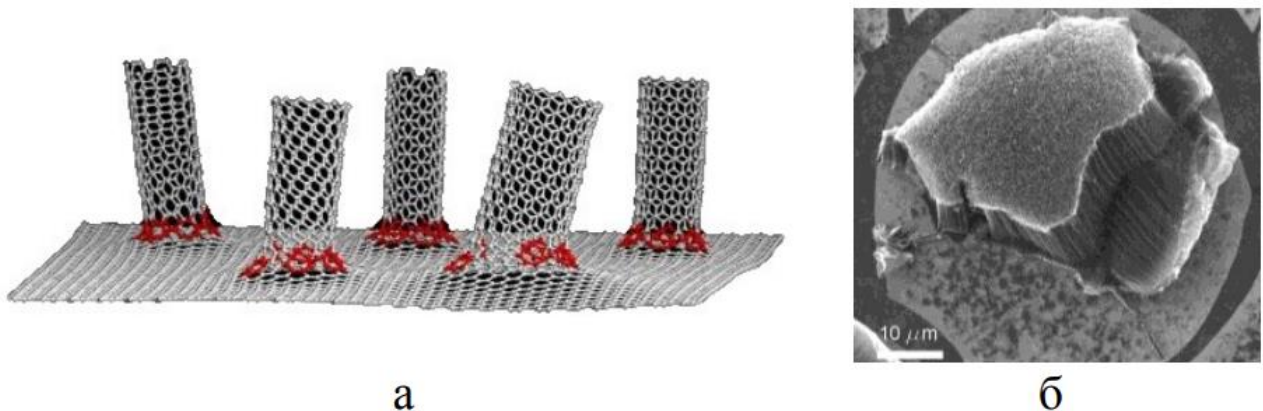


Рисунок 1.3 - Схематичне (а) та електронно-мікроскопічне (б) зображення нанотрубок вирощених на шарі графену з використанням безшовної технології. Адаптовано з роботи [3]

### 1.3 Фулерени

У 1985 році група співробітників - Роберт Керл, Гарольд Крото, Річард Смолл, Хіт і О'Брайєн (у 1996 році Нобелівська премія з хімії) показала піки з максимальною амплітудою, які були схожі на кластери з 60 і 70 атомів карбону. Вони припустили, що піки відповідають молекулам  $C_{60}$  і  $C_{70}$ , і припустили, що молекула  $C_{60}$  має форму ікосаедра. Для молекули  $C_{70}$  запропонована структура з більш закрученою формою еліпсоїдальної симетрії. Таким чином, назва фулеренів була прибрана, а молекула  $C_{60}$ , бакмінстерфулерен, стала найбільш розробленою, за дорученням американського архітектора Річарда Бакмінстера Фуллера, який застосовував для утворення купола у п'ять-шість разів, як основні структурні елементи молекулярного каркасу [4].

Фулерени (бакболи, футбольні м'ячі) є молекулярними напівоболонками, що належать до класу алотропних форм вуглецю і мають форму опуклих закриті багатокутниками, які утворені парю трьох координованих атомів вуглецю (рис. 1.4) [4].

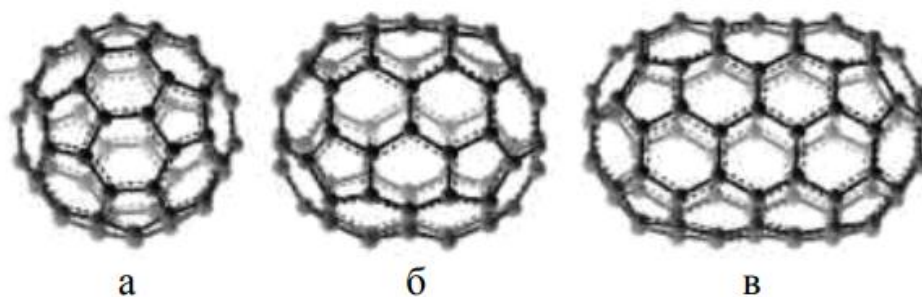


Рисунок 1.4 - Зовнішній вигляд фулеренів: а –  $C_{60}$ , б –  $C_{70}$ , в –  $C_{90}$ . Адаптовано з роботи [4]

В фулеренів атоми вуглецю розміщені на вершинах правильних шестикутників та п'ятикутників, з яких формується поверхня еліпсоїда. Найбільш симетричний і повно вивчений – фулерен  $C_{60}$ , в якого вуглецеві атоми утворюють ікосаедр, що з

складається із двадцяти шестикутників і дванадцяти п'ятикутників, що нагадує футбольний м'яч. Сполуки, які складаються менше ніж з шістдесяті атомів карбону є нестійкими. Діаметр молекули  $C_{60} = 0,3512$  нм. У молекулі  $C_{60}$  атоми карбону зв'язані між собою ковалентним зв'язком, і мають два типи: подвійний ( $C=C$ ) – сторона між двома шестикутниками ( $0,144 \pm 0,001$  нм) та одинарний ( $C-C$ ) – сторона між 5 і 6 кутником ( $0,139 \pm 0,001$  нм). 5-кутники між собою не з'єднуються, а шестикутники дещо відрізняються від правильних [4].

Фулерен  $C_{60}$  чорного кольору, в середовищі може бути стійкий до 1200 К, густина досягає значення  $1,69$  г/см<sup>3</sup> (графіт –  $2,3$  г/см<sup>3</sup>, алмаз –  $3,5$  г/см<sup>3</sup>), ширина забороненої зони дорівнює  $1,5$  еВ, має низьку теплопровідність, нерозчиняється у воді.  $C_{60}$  з обробкою високим тиском досягає високих значень твердості, у кілька разів більше твердості алмазу [4].

Другим за поширеністю є фулерен  $C_{70}$ , що відрізняється від  $C_{60}$  вставкою з десяти атомів карбону в область  $C_{60}$ , молекула  $C_{70}$  стає витягнутою і згадує на форму м'яча гри в регбі. Складається із двадцяти п'яти шестикутників і дванадцяти п'ятикутників [4].

Фулерени незмінні у воді і розчиняються в органічних розчинниках. Встановлено, що фулерени  $C_{60}$  і  $C_{70}$  слабо розподілені в полярних розчинниках (спирти, ацетон та ін.). Через зміну температури вміст фулеренів зменшується [4].

$C_{60}$  при кристалізації із розчину або газової фази утворюють молекулярний кристал під назвою фулерит ( $a = 1,417$  нм, гексагональну ОЦК (рис. 1.5) [5].

Кристалічна будова м'яка і може бути схожою на графіт при стисненні. Між молекулами фулерену в кристалі існує слабкий ван-дер-ваальсовий зв'язок, а це означає, що в нейтральній молекулі є негативний заряд електронів і позитивний заряд ядра розподілені в просторі. В результаті молекули можуть поляризуватися одна за одною, що призведе до зсуву поблизу центру простору позитивного та негативного зарядів, які стимулюють їх у взаємодію. [5].

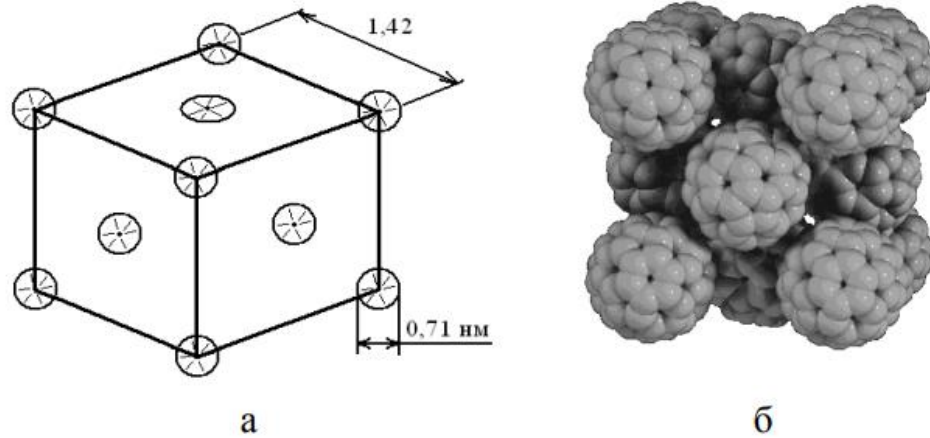


Рисунок 1.5 - Кристалічна ґратка фулериту: а – схематичне зображення; б – об’ємний вигляд. Адаптовано з роботи [5]

Фулерит - напівпровідниковий матеріал з шириною забороненої зони як у фулерену і застосовується в оптоелектронних приладах, оскільки реагує на видиме світло [5].

Фулерени хімічно нейтральні і можуть тільки вступати в реакцію. Деякі атоми металу (La, Gd, Be, Ca) і благородні гази (He, Ne, Ar, Kr, Xe) можуть бути розміщені в середині молекули C<sub>60</sub> з одним або кількома атомами або молекулами в середині. Синтезовані ендофулерени є сегнетоелектричними, парамагнітними та діамагнітними, що робить їх корисними в електроніці. [5].

Найбільш ефективний спосіб отримання фулеренів ґрунтується на термічному розкладанні графіту. Найбільш зручний і широко розповсюджений метод екстракції фулеренів з продуктів термічного розкладання графіту (фулереновмісної сажі) [6].

Поєднання фулеренів із металами називається фулеридами. В результаті взаємодії металу із вуглецевим каркасом, метал має позитивний заряд та зміщений відносно центру фулерену [6].

Гіперфулерени – високосиметричні фулерени C<sub>240</sub>, C<sub>540</sub>, C<sub>960</sub>, які містять всередині себе більш дрібні фулерени C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, та інші. [6].

Таблиця 1.1 - Порівняння модифікацій вуглецю

	<b>Алмаз</b>	<b>Графен</b>	<b>Фулерен</b>
<b>Будова</b>	Атомна кубічна решітка, ковалентний неполярний зв'язок	Вуглецева плівка товщиною один атом, у якій атоми вуглецю вибудовані у формі правильних шестикутників	C <sub>60</sub> , C <sub>70</sub> , молекули утворюють сферу
<b>Властивості</b>	Твердість	Прозорий матеріал. Висока теплопровідність, електропровідність та стійкість. Достатня еластичність і гнучкість	Хімічно стійкий, твердий
<b>Застосування</b>	Алмазні різці, напилки	Транзистори, мікросхеми, сонячні панелі	Надтверді матеріали

#### 1.4 Нанотрубоки

Вперше наночастиноки у вигляді трубок виявили для вуглецю. В наш час такі структури отримані з нітриду бору, оксидів перехідних металів та інших сполук. Діаметр нанотрубок варіюється від 1 до десятків нанометрів, а довжина може бути близько декількох мікрон [1].

У 1991 році відбулося відкриття фулеренів, а також відкриття Кречменом вуглецевого каркасного об'єкта циліндричної форми, яка називається вуглецева нанотрубка (ВНТ). Відмітимо, що це було випадковим відкриттям, дослідники його не очікували. Структуру вуглецевої нанотрубки можна уявити, як склеювання графітової сітки в циліндр [1].

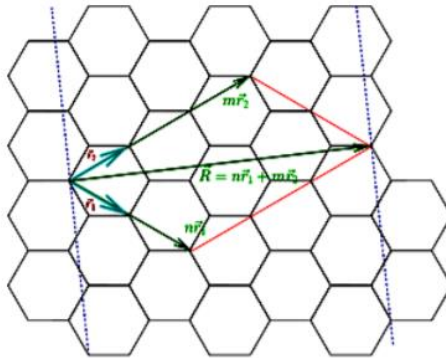


Рисунок 1.6 - Згортання графітової сітки в одностінну вуглецеву нанотрубку.  
Адаптовано з роботи [1]

Нанотрубка має вигляд порожнього наностержня. ВНТ - циліндричні кристали, які складаються лише з атомів карбону. Виглядають як згорнута в циліндр графітова площина. Внаслідок того, що питома провідність схожа з металевою, а максимальна щільність струму - в десятки разів вище, ВНТ можуть стати заміною провідникам в мікросхемах майбутнього. Невуглецеві нанотрубки - порожниста структура діаметром від п'яти до ста нм на основі неорганічних речовин [7].

Класифікація нанотрубок відбувається за кількістю шарів. Одношарові нанотрубки простіший вид нанотрубок, в основному мають діаметр близько одного нм, а довжину в багато разів більше. Структура таких трубок виглядає як «обгортання» сітки графіту, з шестикутниками розміщеними на вершинах кутів атомами карбону, в циліндр. Верхні частини нанотрубок закупорені кришечками, з 6 та 5-кутників, які схожі на структуру молекули фулерену [7].



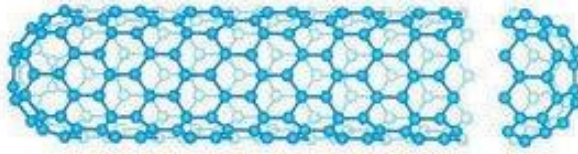


Рисунок 1.7 - Графічне зображення одношарової нанотрубки. Адаптовано з роботи [7]

Багатошарові нанотрубки зазвичай складаються з багатьох шарів графена, скомпановані у формі трубки. Відстань між шарами така ж сама як і в кристалічному графіті, що дорівнює 0.34 нм. Мають місце 2 моделі, котрі застосовуються для опису структури трубок. Кілька одношарових нанотрубок, вкладених одна в іншу (так звана «матрьошка») формують багатошарові нанотрубки. В іншій моделі «лист» графена прокручується кілька разів навколо себе (модель «пергаменту») [7].

Вуглецеві нанотрубки – це особливий елемент електроніки наступного покоління. Залежно від геометрії вуглецевої нанотрубки («хіральністю») електричні властивості можуть змінюватися від напівпровідника до металу [8].

Є три форми нанотрубок (рис. 1.8): типу «крісло», типу «зигзаг» і хіральні або спіралеподібні. Нанотрубка без дефектів, не створює швів при згортанні й завершуються півсферами фулерену, які включають до себе шести та п'ятикутники. [8].

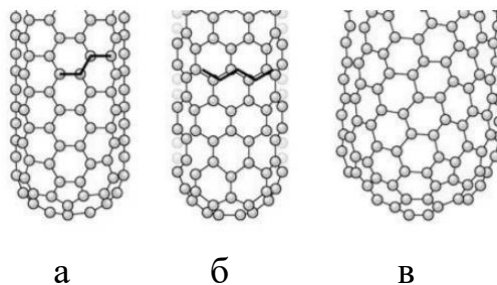


Рисунок 1.8 - Вуглецева НТ типу «крісло» (а), типу «зигзаг» (б), хіральна (в). Адаптовано з роботи [8]

Числами  $m$  і  $n$  позначається хіральність нанотрубок, які вказують координати шестикутника, котрий при згортанні графіту повинен відповідати шестикутнику, розміщеним на початку координат. Альтернативний спосіб позначення хіральності пов'язаний з кутом згортання. Індокси хіральності НТ 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 атомами вуглецю.

Зв'язок між індоксами хіральності й кутом згортання можна представити так:

$$\sin \alpha = \frac{m\sqrt{3}}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}. \quad (1.2)$$

## РОЗДІЛ 2

### СТРУКТУРНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ КАРБОНУ

#### 2.1 Структурні властивості

Вуглець має місце у великій кількості алотропних модифікацій з усілякими фізичними властивостями. Розмаїття модифікацій зумовлено здатністю вуглецю утворювати хімічні зв'язки різного типу. Численні алотропні модифікації вуглецю мають відмінні властивості [9].

Алмаз є напівпровідником, майже ізолятором, тому має низький рівень теплопровідності. В наслідок широкої забороненої зони, алмаз не здатний поглинати видиме світло, можливе незначне поглинання завдяки домішкам. Навпроти алмазу графіт має непоганий рівень електро і теплопровідності. Також йому є своєрідним металевий блиск. В нормальних умовах термодинамічно стійкий тільки графіт, а алмаз навпаки. При температурі вище 1200 К алмаз починає синтезуватися в графіт, вище 2100 К зміни відбуваються щосекунди. При нормальному тиску вуглець видозмінюється при 3780 К. Рідкий вуглець існує при певних зовнішніх параметрах. Перехід графіту в алмаз відбувається при умовах температури в 3000 К і тиску 11—12 ГПа [9].

При тиску понад 60 ГПа утворюється щільна модифікація, яка має металеву провідність. Завдяки високим тискам та низьким температурам (1200 К) з графіту синтезується видозміна вуглецю з кристалічною ґраткою — лонсдейліт ( $a = 0,252$  нм,  $c = 0,412$  нм), показник густини  $3,51$  г/см<sup>3</sup>, такий самий, як в алмазі [9].

Електронні орбіталі атома карбона мають розбіжну геометрію, в залежності від ступеня гібридизації електронних орбіталей. Мають місце 3 головних геометрії атома карбону:

- Тетраєдрична виникає при змішуванні 1s та 3p електронів ( $sp^3$  гібридизація). Атом карбону перебуває в центрі тетраєдра, зв'язаний 4 еквівалентними  $\sigma$ -зв'язками з атомами карбону у вершинах тетраєдра. Така геометрія атома характерна алотропним модифікаціям – вуглецю, алмазу та лонсдейліт. Наприклад в метані вуглець орудує такою гібридизацією.
- Тригональна виникає при перемішуванні 1s і 2p електронів ( $sp^2$  гібридизація). Атом карбону володіє трьома  $\sigma$ -зв'язками, розміщеними в площині під кутом  $120^\circ$  один до одного. p-орбіталь перебуває перпендикулярно площині  $\sigma$ -зв'язків, застосовується для створення  $\pi$ -зв'язків з іншими атомами. Такою геометрією вуглецю володіють графіт та фенол тощо.
- Діагональна виникає при перемішуванні 1s і 1p електронів ( $sp$ -гібридизація). За таких умов 2 електронні хмари витягнуті уздовж одного напрямку і мають вигляд несиметричних гантелей. 2 додаткових p-електрона надають  $\pi$ -зв'язки. Такою геометрією наділений особливий видозмін вуглецю – карбін [9].

Дослідники з інститута Ноттінгема у 2010 році синтезували сполуку, в якій 4 зв'язки атома карбону знаходились в одній площині. Раніше до таких результатів дійшов науковець Пауль фон Шлейер, але йому не вдалося синтезувати речовину [10].

## 2.2 Електрофізичні властивості

Особливості наноструктурного стану речовини найбільш помітно виявляються щодо розподілених наночастинок, що їх розмір можна як фізичний параметр поруч із складом, температурою і тиском. Мають місце три головних причини незвичності структури та властивостей наноматеріалів: перешкода дії деяких законів фізики, через невелику кількість атомів малого розміру, високе збільшення питомої поверхневої енергії та складні умови синтезу [10].

Через ці причини наноструктурні матеріали є одним із форм нерівноважного стану речовини, в якому можуть бути втілені нестабільні структури (наприклад, не

спільні і тому не зрозумілі з уявлень класичної теорії просторових груп симетрії фулерени та нанотрубки), високотемпературні фази (алмаз, кубічний оксид циркон), структурна, концентраційна або фазова неоднорідності по радіусу наночастки та інші. Теоретичні оцінки атомної будови окремих наночастинок нікелю та золота відповідно з 736 та з 1047 атомів показали, що стійкому стану відповідає модель, що відрізняється від масивного кристала. У малій частинці вздовж кожного напрямку міжатомні відстані монотонно змінюються від центру до поверхні, тому максимальне стиснення (до кількох відсотків) здійснюється в поверхневих шарах. За висунутими критеріями Ландау - наноматеріали посідають проміжне положення між кристалами та аморфними речовинами [10].

Особливості структури обумовлюють особливості властивостей ультрадисперсних (нано-) матеріалів, які часто своєрідні, а іноді унікальні, що можна широко використовувати практично. Властивості наносистем зумовлюються властивостями особистих наночастинок та їх взаємодією. Перші підпорядковані елементним та фазовим складом, атомної будови (форм впорядкування), дефектності, морфології, розміру та кількості кристалітів. Протилежні обумовлюються розміром частинок, їх поверхневою енергією та концентрацією. Що один, що другий проявляють розмірну залежність, а в деяких випадках можуть виникати квантові розмірні ефекти [11].

Узагальнюючи численні розрахункові та експериментальні дані, можна відзначити, що відмінність властивостей наноматеріалів у порівнянні з властивостями аналогічних крупнокристалічних матеріалів виявляється таким чином (табл. 2.2).

До головних властивостей вуглецевих нанотрубок прираховують здатність змінювати тип провідності – від напівпровідника до металу та здібність до надпровідності за певних умов; чималу площу поверхні; високу механічну міцність, як на стискання так і на розрив; гнучкість; сприйнятність з біологічними тканинами; анізотропну теплопровідність; термостабільність; здатність наповнювати вуглецеві

нанотрубки всякими матеріалами; можливість випромінювати потік електронів за дуже маленької напруги.

Таблиця 2.2 - Властивості наноматеріалів

<b>Механічні</b>	підвищення твердості (через дефіцит дефектів) в об'єднанні з високою пластичністю, підвищенні межі плинності, зменшенні порога холодноламкості.
<b>Електричні</b>	розмірна необхідність роботи виходу електронів та електроопору, напівпровідникова природа провідності найменших частинок металів.
<b>Магнітні</b>	суперпарамагнетизм (частинка менше 1 домену), найвища коерцитивна сила в монодоменних частках, гігантський магнітоопір.
<b>Термічні</b>	зниження температур Дебая, плавлення, фазових переходів, спікання на 15-20 % з посиленням коефіцієнта термічного розширення та теплоємності.
<b>Оптичні</b>	перетворення електромагнітних спектрів випромінювання та поглинання, збільшене розсіювання, вмінні реалізації «чорного тіла».
<b>Хімічні</b>	підвищення розчинності до 20-25% у кислотах, зменшення температур хімічних реакцій, недостатність «індукційного» періоду.

Мають місце НТ з високою електронною провідністю, що здатні перевищувати показники купруму та аргентуму, з іншої сторони вони напівпровідники із шириною забороненої зони від 0,1 до 2,0 еВ [11].

Регулюючи їх зонною структурою, можна виробити різні електронні пристрої. Науковцями були створені голки із вуглецевих нанотрубок для скануючої зондової

мікроскопії з великою роздільною здатністю: 2–6 нм у площині зразка та 0,2–0,3 нм по вертикалі. Одержані голки із нанотрубок стійкі до силового впливу, можливого при підпусканні голки до зразка і проскануванні поверхні, в невеликій кількості голок простежувалось подвоєне вістря. На основі вуглецевих нанотрубок можна утворювати плоскі дисплеї, основою яких буде матриця із вуглецевих нанотрубок, (з розміром зображення – 1 мкм), холодні катоди, прилади для запису та зчитування інформації з підвищеною густиною. Новітні методи дають право синтезувати не тільки окремі нанотрубки, але й їх пучки та троси. Вони мають успіх застосування, як голки для атомно-силових мікроскопів, які здатні підхоплювати атоми або молекули і переносити їх в різні місця. ВНТ відкрились, як дуже міцний матеріал на розтяг, згинання та вигинання [12].

Демонструючи результати експериментів можна відмітити модуль Юнга вуглецевих нанотрубок, який досягає величин в кілька ТПа, що набагато більше, ніж у сталі. Якщо в наступних роках вдасться синтезувати ВНТ необмеженої довжини, то такі пучки дуже малої товщини, здатні будуть витримувати навантаження в сотні кілограм [12].

### РОЗДІЛ 3

## ЗАСТОСУВАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ КАРБОНУ

Відомо багато способів застосування ВНТ в електроніці, але невелика кількість зможуть бути реалізованими. В останні роки великий інтерес спонукає використання вуглецевих нанотрубок в якості термостійкого міжфазного матеріалу, а також використання в прозорих провідниках [1].

Спроби впровадження вуглецевих нанотрубок в електроніці можна пояснити збільшенням потреб продуктивності тепловідведення, застосовуваних в центральних та графічних процесорах, а також в транзисторах найвищої потужності, так як доступні аналоги матеріалів зменшуються і відповідно зростають в ціні. Для виготовлення дуже яскравих світлодіодів вуглецеві нанотрубки перевищують всі доступні на даний час матеріали [1].

На основі вуглецевих нанотрубок можна утворювати плоскі дисплеї, основою яких буде матриця із вуглецевих нанотрубок, (з розміром зображення – 1 мкм), холодні катоди, прилади для запису та зчитування інформації з підвищеною густиною. Новітні методи дають право синтезувати не тільки окремі нанотрубки, але й їх пучки та троси. Вони мають успіх застосування, як голки для атомно-силових мікроскопів, які здатні підхоплювати атоми або молекули і переносити їх в різні місця. Особливі електричні властивості нанотрубок провокують їм перспективне майбутнє в наноелектроніці [1].

На даний час дуже численні можливості застосування НТ. Зважаючи на те, що велика частина результатів досліджень в останні роки може бути невідомою для суспільства, вже зараз можна передвістити, що НТ будуть незамінним матеріалом для багатьох об'єктів, приладів та пристроїв [1].



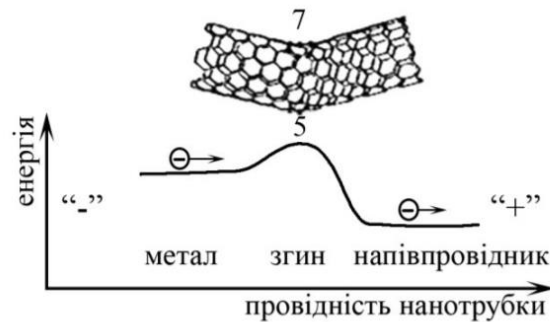


Рисунок 3.1 - Зміна типу провідності нанотрубки внаслідок її деформації шляхом впровадження в графітову сітку п'яти і семикутника. Адаптовано з роботи [13]

Завдяки своїм незвичним властивостям НТ виявляють величезне застосування в мікроелектроніці. Наприклад, зігнута нанотрубка за електричними властивостями схожа на діод. Якщо у НТ підмінити один із 6 на 5-кутник, а з іншого боку ввести 7-кутник, то на кінцях НТ буде встановлюватись різний тип провідності [13].

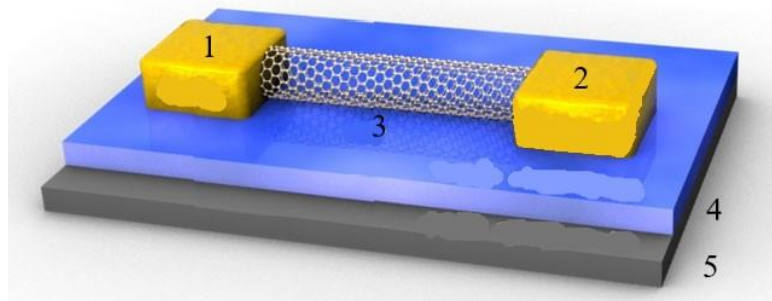


Рисунок 3.2 – Схема нанотранзистора на вуглецевій нанотрубці: 1 – стік; 2 – витік; 3 – діючі нанотрубки; 4 – діелектрик затвора; 5 – електрод затвора.

Адаптовано з роботи [14]

Одним із головних використань вуглецевих нанотрубок в електроніці є створення польових транзисторів на основі ВНТ з одним шаром атомів вуглецю. Завдяки високій рухливості носіїв зарядів в нанотрубках перспективне їх застосування в транзисторах [14].

Вуглецеві нанотрубки надіяні великою кількістю корисних властивостей для використання в галузях електроніки, фотоніки, енергетики тощо. Дослідження вуглецевих нанотрубок продовжуватимуться найближчому майбутньому, насамперед в додатках квантових ефектів та супутніх явищ. В наш час вже гарно дослідженні якісні одностінні вуглецеві нанотрубки, тому вони стають більш доступними. Хоча успішне застосування вуглецевих нанотрубок імовірно для будь-яких додатків в галузях промисловості, потрібний належний обсяг фінансів для досягнення ними промислового застосування [15].

Головні перешкоди впровадження вуглецевих нанотрубок зв'язані з організацією виробництва. Недоступні стандартні методи отримання вуглецевих нанотрубок із визначеними властивостями – надійністю та чистотою. Однак, виробництво вуглецевих нанотрубок в наш час вже настроїно і для багатьох напрямів вони стали незамінними компонентами [15].

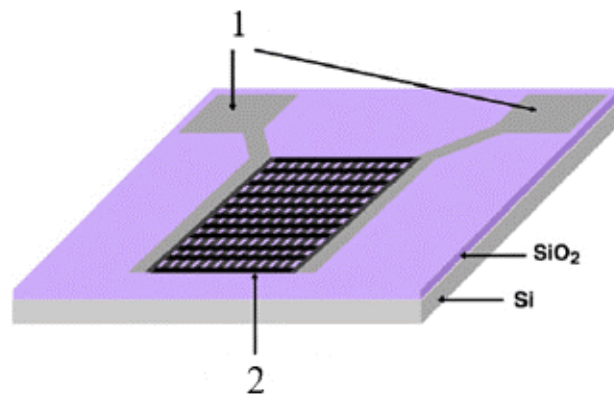


Рисунок 3.3 - Схема сенсору на основі вуглецевих нанотрубок: 1 – електроди із хрому; 2 – вуглецеві нанотрубки; (Si, SiO<sub>2</sub>) – кремнієва та діоксид-кремнієва підкладки. Адаптовано з роботи [16]

Застосування вуглецевих нанотрубок для сенсорів є найбільш досліджуваним їх використанням в електроніці. Різні види НТ були досліджені як окремо як і частина систем. Знайдено багато описів прототипів і способів створення газових, електрохімічних і біологічних сенсорів. [16].

Дуже тонкі плівки з одностінних НТ на сьогодні можуть бути самою головною основою для електронних сенсорів, характеризуючи широту шкали. Вони можуть бути вироблені з різних підходів, зазначаючи діелектрофорез, пряме вирощування методом CVD і передачу через розчин [17].

В наступні роки фулерени очікує великий прогрес з точки зору нових класів напівпровідникових матеріалів. Розвиток в цьому напрямку вже дозволив винайти надпровідні структури, які схожі на польовий транзистор. Молекулярний кристал є напівпровідником з шириною забороненої зони - 1,5 eV, а його властивості багато в чому схожі на властивості інших напівпровідників. Велика кількість досліджень була пов'язана з питаннями застосування фулеренів іноваційного матеріалу для діодів, транзисторів, фотоелементів тощо. Головною перевагою порівняно з кремнієм є малий час фотовідгуку (наносекунди). А недоліком встановлено вплив кисню на провідність плівок, отже виникає необхідність у захисних покриттях. Для цього краще застосовувати молекулу фулерену як самостійний пристрій або як підсилювальний елемент. [17].

Фулерени застосовують, як каталізатори при процесі синтезу алмазів. Фазовий перехід від графіту до алмазу відбувається при високих температурі і тисці, однак результати засвідчують, що додавання невеликої кількості фулеренів до графіту значно знижує показники переходу, і на виході спостерігається більша кількість алмазів за менший проміжок часу. Фулерени створюють посередки кристалізації, на яких відбувається значний ріст кристалів алмазів, при цьому джерелом вуглецю залишається графіт [17].

Фулерени використовують для створення новітніх матеріалів з незвичними властивостями для застосування в будівництві та при створенні засобів захисту: матеріали з тканини професійного призначення, на основі полімерних молекул, видозміненими фулеренами; радіозахисні матеріали на основі графітів, видозміненими фулеренами; дуже міцні насадки і покриття для професійного інструменту [18].

Перспективним напрямком використання графену вважається створення швидких графенових транзисторів і процесорів на їх основі. Сучасний польовий транзистор на основі графену був розроблений вченими Великобританського університету, в склад яких входили професори Гейм і Новосьолов (рис. 1.3). Транзистор складається з двох шарів графену розділеним шаром діелектричного матеріалу. Вдався тунельний діод, електрони якого проходять крізь шар діелектрика за допомогою тунельного ефекту. При прикладанні графенової плівки помітні великі зміни величини енергетичного бар'єра тунелювання електронів. В підсумку чого получився вертикальний польовий транзистор, який має здатність працювати при кімнатних температурах, що в найближчі роки зможе підвищити ступінь інтеграції електронної техніки. Факти вчених свідчать про створення графенових транзисторів, котрі можуть працювати при частотах 100-300 ГГц, з рухливістю носіїв заряду при низьких температурах [18].

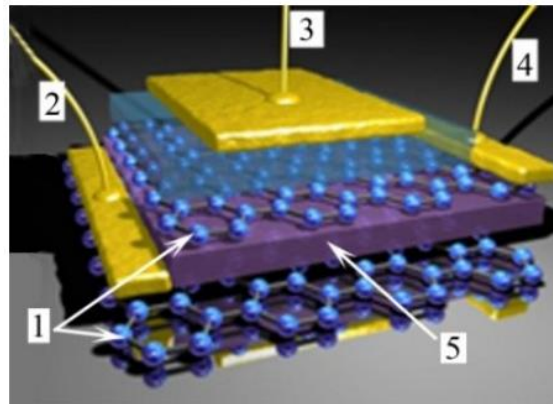


Рисунок 3.4 - Схематичне зображення вертикального польового транзистору на основі графену: 1 – шари графену; 2 – стік; 3 – керувальний електрод; 4 – витік; 5 – відокремлювальний шар діелектрика (BN або MoS<sub>2</sub>). Адаптовано з роботи [18]

Важливий критерій при виборі куленепробивних матеріалів для бронежилетів – маса. В ідеалі обладунки не повинні знижувати рухливість власника. Інженери зі США створили новий тип надлегкого матеріалу, який назвали "нановолоконним килимом". Його унікальні властивості перевершують сталь та кевлар [18].

В основі нової розробки - крихітні циліндри з вуглецю завтовшки один атом. Ці карбонові нанотрубки застосовуються сьогодні в цілій низці галузей, від мікроелектроніки до біомедицини. У даному випадку фахівці з Університету штату Вісконсін обрали багатостінний різновид нанотрубок і поєднали їх з кевларовими нановолокнами. Задум полягав у тому, щоб оптимізувати здатність матеріалів до поглинання ударного впливу [18].

Автори винаходу випробували його, стріляючи мікроскопічними кулями, що рухаються з різною швидкістю від 100 м/с до 1 км/с під дією лазера. І з'ясували, що розсіювання енергії після удару снаряда, що летить із певними надзвуковими швидкостями, зросло майже на 100% [18].

Експерименти показали, що новий матеріал краще захищає від швидкісних ударів ніж кевларова тканина або сталеві пластини. Його можна застосовувати для виробництва не тільки бронежилетів, але й інших легких куленепробивних костюмів, а також захищати їм космічні апарати від ударів каміння та сміття [18].

Вченим з компанії Graphene Manufacturing Group (Австралія) вдалося винайти графенові акумулятори з додаванням молекул алюмінію, котрі заряджаються набагато швидше, ніж загальновідомі в даний час, а розряджаються в кілька разів повільніше [19].

Вчені називають переваги такого акумулятора, новий тип батарей безпечніший, бо не зумовлює неконтрольований перегрів, май більший рівень екологічності та легше утилізується. Компанія планує впровадити на ринок графенові акумулятори на початку наступного року, а вихід модифікованих батарей для електромобілів планують на початок 2024 року [19].

Нові батареї працюють за допомогою атомів алюмінію інтегрованих в отвори графенових пластин. Керівник проекту підкреслює, що невдовзі почнеться масове виробництво графенових батарей. За розмірами вони будуть сумісні з будь-якими вже існуючими пристроями та електромобілями [19].

## ВИСНОВКИ

1. Розглянуто структурні та електрофізичні властивості наноматеріалів, найбільш поширеними та прогресивними в дослідженні алотропними модифікаціями карбону є графен, фулерени та нанотрубки. Відмітимо унікальні властивості наноматеріалів завдяки, яким їх потенціал використання знаходить місце майже у всіх сферах життєдіяльності.
2. Проаналізовано властивості графену. Товщина графену 1 атом - це найтонший матеріал який коли-небудь був отриманий. Графен має надзвичайно високу щільність електричного струму (у мільйон разів більше, ніж у міді) та рекордну рухливість носіїв зарядів (у 1000 разів більша, ніж у кремнію). Він приблизно в 200 разів міцніший за сталь. Володіючи гнучкістю та еластичністю легко піддається формуванню та адаптується до різних ситуацій.
3. Визначено, що найпоширеніший фулерен C<sub>60</sub> має чорний колір, в інертному середовищі стійкий до 1200 К, густина складає 1,69 г/см<sup>3</sup> (у графіту – 2,3 г/см<sup>3</sup>, алмазу – 3,5 г/см<sup>3</sup>), ширина забороненої зони 1,5 eV, має низьку теплопровідність та нерозчинний у воді. C<sub>60</sub> після обробки високим тиском має високі значення твердості, у декілька разів більші твердості алмазу.
4. Встановлено, що унікальним з наноматеріалів є вуглецеві нанотрубки, відмітимо їх механічні властивості. Вуглецева нанотрубка міцніша за сталь в 100 разів, тобто на розрив нанотрубка дає близько 100 ГПа., має високу гнучкість та еластичність. Змінює електричні властивості в залежності від діаметру трубок, перехід від металу до напівпровідника. Значення теплопровідності може досягати величини в 3000 Вт / (м\*К). Відрізняються належною адгезією до різних підкладок, хімічною інертністю.
5. На основі наноматеріалів можливе створення різноманітних приладів з особливими характеристиками. Багато з можливих варіантів практичного застосування даних матеріалів вже реалізовані. За цими матеріалами майбутнє покоління електронних приладів.

## 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. Green Nanomaterials: Processing, Properties, and Applications Shakeel Ahmed, Wazed Ali - 2020
3. Peter J. F. Harris Carbon Nanotube Science Synthesis, Properties and Applications. – UK : University of Reading, 2015. – 315 с.
4. Characterization of Nanomaterials: Advances and Key Technologies Sneha Mohan Bhagyaraj, Samuel Oluwatobi Oluwafemi, Nandakumar Kalarikkal - 2018
5. Carbon Nanotubes: Current Progress of their Polymer Composites Mohamed Berber, Inas Hazzaa Hafez - 2016
6. Картель М. Т. Сучасний світ нано-карбону: поверхня вуглецевих наноструктур як фактор їх реакційної здатності : лекція / Київ : Національний університет «Києво-Могилянська академія», 2019. – 68 с.
7. Технологія функціональних і нанопокриттів (частина 2) - Навчальний посібник : Донбаська державна машинобудівна академія / Краматорськ – 2019. – 125 с.
8. Ткач О. П. Наноматеріали і нанотехнології в приладобудуванні – Навчальний посібник : Сумський державний університет / Суми – 2014. – 127 с.
9. M. Fischetti, W.G. Vandenberghe. Advanced Physics of Electron Transport in Semiconductors and Nanostructures. – Springer International Publishing Switzerland, 2016. – 481 с.
10. Кириленко Л. В. Розвиток нанотехнологій та виготовлення наноматеріалів в Україні: анотація – Технічний центр Національної академії наук України, 2019
11. <https://www.uzhnu.edu.ua/uk/infocentre/get/24349> Дата доступу 10.05.2022
12. <https://kznh.kpi.ua/images/31032020/karbon.pdf> Дата доступу 10.05.2022
13. Литвин В.А. Наноструктурні системи і матеріали: збірник задач – Черкаси: Вид. від. ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2014. – 152 с.

14. <https://m.hightech.plus/2022/03/01/iz-nanotrubok-sozdan-legkii-material-krepche-kevlara-i-stali> Дата доступа 10.05.2022
15. <https://studfile.net/preview/7836177/page:15/> Дата доступа 10.05.2022
16. <http://graphite-pro.com/technology/carbon> Дата доступа 10.05.2022
17. <https://nplus1.ru/material/2017/10/23/carbon-atom> Дата доступа 10.05.2022
18. <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=4842/> Дата доступа 10.05.2022
19. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359835X19300739> Дата доступа 10.05.2022