

Власник документу:  
Бевза Олег Миколайович

ID перевірки:  
1004063762

Дата перевірки:  
16.06.2020 03:15:42 EEST

Тип перевірки:  
Doc vs Internet + Library

Дата звіту:  
16.06.2020 03:26:33 EEST

ID користувача:  
90740

Назва документу: 2020-bachelor-EDD\_Kirik\_Nanotubes\_fch

ID файлу: 1004076732 Кількість сторінок: 31 Кількість слів: 11751 Кількість символів: 85124 Розмір файлу: 114.73 KB

## 8.93% Схожість

Найбільша схожість: 2.01% з джерело <http://untt.com.ua/ua/news/news/oderzhaniy-samiy-shchilniy-masiv-z-nanotrubok>

8.65% Схожість з Інтернет джерелами 63 ..... Page 33

4.25% Текстові збіги по Бібліотеці акаунту 73 ..... Page 33

## 0.41% Цитат

Цитати 2 ..... Page 34

Вилучення переліку посилань вимкнено

## 0% Вилучень

Вилучений текст відсутній

## Підміна символів

Заміна символів 3

Володимир КИРИК

**Пристрій для виробництва нанотрубок****АНОТАЦІЯ**

Дана дипломна робота присвячена вивченню пристрою для виробництва вуглецевих нанотрубок та можливості використання вуглецевих нанотрубок в електронних приладах та електронних системах.

Робота складається з наступних розділів: вступ, аналіз методів виготовлення вуглецевих нанотрубок, методи використання нанотрубок в електроніці, виготовлення транзистору на нанотрубках, огляд пристрою для отримання вуглецевих нанотрубок та заключення. У вступній частині сформульовані короткі відомості про нанотрубки та показана актуальність даної теми досліджень. В аналізі методів виготовлення вуглецевих нанотрубок представлений широкий огляд трьох головних методів отримання даного матеріалу та реалізація отримання різних за характером структур. У виготовленні транзисторів на нанотрубках представлені можливі структури транзистору та їх характеристики. В огляді пристрою знаходяться габарити пристрою та пояснення вибору його структури. В методах використання нанотрубок знаходяться результати досліджень що до реалізації різних приладів на вуглецевих наноструктурах та можливості їх використання.

**SUMMARY**

This thesis is devoted to the acquaintance and study of device for carbon nanotubes manufacturing and the possibilities of their use in electronic and electronic systems.

The work include the following sections: introduction, analysis of production methods, methods of using nanotubes in electronic, producing transistors on nanotubes, review device for nanotubes manufacturing and conclusion. The introduction part formulates brief information about nanotubes and show the relevance of this research topic. The analysis of production methods of carbon nanotubes presents a broad overview of three main methods of getting this material and realization of obtaining different structures. Producing transistors on nanotubes contain possible structures of transistor and their characteristics. Review of device contain sizes of device and explanation of the choice of its structure. The methods of using nanotubes contain the results of research on the implementation of various devices by using carbon nanotubes and possibilities of their use.

**ВСТУП**

Протягом всього періоду розвитку технологій вчені намагались знайти матеріали, які б мали в собі всі необхідні характеристики (висока міцність при низькій вазі, висока хімічна та температурна стійкість) та не потрібно було шукати компроміси.

Вперше про безкомпромісний матеріал, який може застосовуватись в неймовірно великій кількості сфер досліджень та практичного використання стало відомо для всіх в 1992 році і цей матеріал має назву вуглецеві нанотрубки. Вуглецеві нанотрубки - протяжні **циліндричні** структури діаметром від одного

до декількох десятків нанометрів і завдовжки до декількох мікронів, складаються з однієї або декількох згорнутих у трубку гексагональних графітових площин (графенів) і закінчуються зазвичай півсферичною головкою. Відношення довжини до діаметра у нанотрубок сягає 132 000 000: 1, що значно більше, ніж у будь-якого іншого матеріалу [1]. Вони можуть бути одностінними (SWCNT) діаметром менше 1 нанометра (нм) або багатостінними (MWCNT), що складаються з декількох концентрично пов'язаних між собою нанотрубок, діаметром яких досягає понад 100 нм.

Одностінні нанотрубки – найпростіший вид нанотрубок. Більшість з них мають діаметр близько 1 нм при довжині, яка може бути в декілька тисяч разів більшою. Структуру одностінних нанотрубок можна представити як обгортання гексагональної сітки графіту (графену), основу якої складають шестикутники з розміщеними у вершинах кутів атомами вуглецю, в безшовний циліндр. Верхні кінці трубок закриті напівсферичними кришечками, кожен шар яких створений з шести- і п'ятикутників, які нагадують структуру половини молекули фуллерена.

Одностінні нанотрубки використовуються в літій-іонних акумуляторах, вуглепластикових матеріалах, автомобільній промисловості. При використанні одностінних нанотрубок в кислотно-свинцевих акумуляторах можна значно підвищити число циклів перезарядки. Окрім цього, одностінні нанотрубки мають надвисокий коефіцієнт міцності. Для прикладу можна порівняти їх зі сталлю – міцність сталі буде рівною 50 ГПа, а в одностінних нанотрубок цей коефіцієнт рівний 50 ГПа.

Рис. 1. Зображення одностінної нанотрубки

Багатостінні нанотрубки складаються з декількох шарів графену, складених в формі трубки. Відстань між шарами дорівнює 0,34 нм, тобто така ж, як і між шарами в кристалічному графіті.

Існує дві моделі, які використовуються для опису їх структури. Багат шарові нанотрубки можуть уявляти собою декілька одношарових нанотрубок, вкладених одна в одну (так звана «матрьошка»).

В іншому випадку, один «лист» графену обгортається навколо себе, що є схожим на прокрутку пергаменту чи газети (модель «пергаменту»).

Рис. 2. Графічне зображення багат шарової нанотрубки (модель «матрьошка»)

Окрім розподілу нанотрубок за кількістю стінок, є ще характеристики структур, за якими їх можна розподілити:

1. За типом торців вуглецеві нанотрубки бувають:

- відкриті;
- закриті (закінчуються напівсферою, яка може розглядатись як половина молекули фуллерену).

2. За електричними властивостями:

- металічні ( $n - m$  ділиться на 3);
- напівпровідникові (решта  $n$  та  $m$ ).

В числа  $n$  та  $m$  визначають індекс хіральності – відсутність симетрії відносно правої та лівої сторін. Знаючи значення індексів хіральності можна визначити діаметр нанотрубки:

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

Надзвичайну перспективу даного матеріалу можуть довести кількість статей, які були опубліковані за період часу з першої публікації, а точніше – більше 5400 публікацій за останні 4 роки. За рахунок своїх фізичних, механічних та електричних можливостей нанотрубки отримали широке застосування в різних сферах і нижче представлені деякі з них:

– механічне використання. Їх механічна міцність на розрив може бути в 20 разів більшою від сталі. Теплопровідність вуглецевих нанотрубок набагато краща, ніж в алмазу. Також, подібно до графіту вони відрізняються високою хімічною стійкістю та не піддаються впливу високих температур та і кисню, що в результаті робить нанотрубки стійкими до корозії;

– мікроелектроніка (транзистори, нанодроти, прозорі провідні поверхні, паливні елементи);

– нейрокомп'ютерні розробки, оптика (дисплеї та світлодіоди);

– біоінженерія. Шляхом введення парафіну в скручену нитку з нанотрубок вченим вдалось створити штучний м'яз, який був в 85 разів сильніш від людського;

– генератори енергії та двигуни. Нитки з парафіну та вуглецевих нанотрубок можуть поглинати теплову та світлову енергію та перетворювати її в механічну.

Наноматеріали мають унікальні хімічні, фізичні та біологічні властивості. Вуглецеві нанотрубки можуть гнутися, як соломинка, і при цьому розпрямитися без ушкодження, до того ж вони в 20 разів міцніші за сталь [2]. Але ще не до кінця розкриті можливості їх впливу на людський організм та навколишнє середовище. Унікальні властивості роблять використання наноматеріалів майже не обмеженим у широкому спектрі виробництва, але ці ж властивості означають і те, що наноматеріали можуть бути потенційно небезпечними для людського організму.

За результатами минулорічних експериментів було визначено, що довгі багатостінні вуглецеві нанотрубки можуть викликати наслідки подібні до азбестових волокон. У робітників, які займаються добуванням та переробкою азбесту, ймовірність виникнення пухлин та раку легенів в декілька разів більше, ніж у решти людей. Через незначний розмір та вагу вуглецеві нанотрубки проникають в легені з повітрям та залишаються в плеврі. Дрібні частинки діаметром в 3-8 мкм виходять через пори в нрудній клітині, коли як довгі нанотрубки залишаються і виникають паталогії, які призводять до поганих наслідків.

В зв'язку з тим, що це досить нова технологія, то методів отримання вуглецевих нанотрубок не досить багато і це одна з причин, чому варто було б про них дізнатись. Загалом, розвиток методів синтезу нанотрубок просувався

по шляху зниження температур синтезу. Найпершим методом був дуговий розряд, а потім з'явилися ще 2 методи, а саме – абляція графіту та хімічне осадження парів.

### 1 ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ВИГОТОВЛЕННЯ НАНОТРУБОК

В зв'язку з тим, що матеріал як вуглецеві нанотрубки був винайдений відносно недавно, то методів його синтезу досить мало. На даний момент ключовими методами являються метод з використанням дугового розряду, лазерної абляції та хімічне осадження з парової фази. Безперечно, в кожного з методу є як свої переваги, так і недоліки. Протягом цієї частини кожен з методів буде ретельно досліджений і по кожному методу будуть зроблені висновки що до доцільності використання та задоволення відповідних потреб, які були поставлені при виробництві вуглецевих нанотрубок.

#### 1.1 Виготовлення вуглецевих нанотрубок за допомогою дугового розряду

При використанні більшості методів виготовлення вуглецевих нанотрубок при виробництві мають використовуватись вакуумні системи та систему постачання інертного газу, що значно ускладнює методику та вартість виробництва. В свою чергу, дуговий розряд – це економічно ефективна методика синтезу вуглецевих нанотрубок, а час для синтезу також значно менший порівняно з іншими методами.

Дуговий розряд – сутність цього методу заключається в отриманні вуглецевих нанотрубок в плазмі дугового розряду, палаючій в атмосфері гелію, на технологічних установках для отримання фуллеренів. Але в даному методі використовуються інші режими горіння дуги: низька щільність струму дугового розряду, більш високий тиск гелію (~500 Торр) і катоді більшого діаметру.

За використання методу з дуговим розрядом один з графітових електродів (а саме – анод) містить в собі частинки каталізаторів, таких як Fe, Ni, Co або ж рідкоземельні елементи.

На рисунку зображена схема вирощування вуглецевих нанотрубок в дуговому розряді.

Рис. 1.1 – Реактор для вирощування вуглецевих нанотрубок в дуговому розряді

Згідно зображення, реактор дугового розряду складається з циліндру діаметром в 30 см і довжиною близько 1 м. Попередньо перед використанням реактор заповнюється робочим інертним газом, тиск якого складає близько 600 мбар, а струм дуги є більшим 60 А.

Головними умовами синтезу є:

- Поток суміші аргону (60%) та гелію (40%);
- Каталізатор (самим оптимальним каталізатором являється сплав заліза та ітрію);
- Температура в області дуги – 6000 °C.

Матеріалом аноду є довгий графітовий стрижень діаметром від 8 до 10 мм. Катодний стержень набагато коротший, а його діаметр складає зазвичай 9 мм. При появі дугового розряду починається інтенсивне випаровування матеріалу аноду. Частина продуктів випаровування осаджується на стінках камери, а інша

частина залишається на поверхні катода. У випадку, якщо в графітовий анод в якості каталізатора додати метал (наприклад, кобальт, нікель чи інші), то кінцевим продуктом будуть одностінні вуглецеві нанотрубки.

Для вирощування одностінних нанотрубок найкращим каталізатором вважається суміш нікелю та ітрію в пропорції один до одного. Параметрами процесу є розподіл температури в робочій зоні реактору і розподіл концентрації  $C_2$ . Для отримання високих швидкостей вирощування потрібно підтримувати високі градієнти температури на периферії розряду – близько 500 К/мм.

Були використані Ru, Pd, Rh, Os, Ir, і Pt каталізатори, а Pd, Rh і Pt продемонстрували хорошу каталітичну активність із виходом кращої якості одностінних вуглецевих нанотрубок [3]. Таким чином, і зростання, і якість синтезованих вуглецевих нанотрубок залежать від конкретного металевого каталізатора, що використовується в реакційній посудині. Окрім металевих каталізаторів, широко використовуються також оксидні металізатори ( $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$  та  $La_2O_3$ ) в синтезі одностінних вуглецевих нанотрубок. В 2010 році був розроблений ефективний та економічно вигідний метод із використанням деревного вугілля, як основного джерела вуглецю та FeS в ролі каталізатору. Одностінні вуглецеві нанотрубки, діаметром 1,2 нм, рясно синтезувались із використанням цього вугільного субстрату. Метод зменшив вихідні матеріальні витрати приблизно в десятки разів. При випробуванні даного методу також використовувались субстрати бітумінозного вугілля та каталізаторні суміші Ni–Y і в результаті отримувались помірні виходи одностінних вуглецевих нанотрубок діаметром 1,2–1,7 нм. Вуглецеві нанотрубки спостерігались навіть за відсутності металевих каталізаторів, де вуглецевовмісне вугілля було використано в ролі субстрату. Ймовірно, забруднений метал, спочатку присутній у піритовому вугіллі, може діяти як доповнення стороннього каталізатора. Цей метод був широко проаналізований як синтез вуглецевих нанотрубок на основі вугілля за допомогою методу дугового розряду, термічного та плазмового осадження плазми.

Інша група синтезувала одностінні, двухстінні та трьохстінні вуглецеві нанотрубки з асфальтової підкладки - потужне джерело вуглецю, знайдене в природі. В іншому експерименті були використані електрод з нафтового коксу в якості анодного джерела вуглецю, який змішували з порошком Fe (1:2) для синтезу як одностінних вуглецевих нанотрубок (діаметром 1,0–1,6 нм), так і двухстінних (діаметром 3,0–4,4 нм) під  $N_2$ , Він і Ag тиск газу 0,04–0,05 МПа. Перетворення нафтового коксу в одностінні нанотрубки з високою доданою вартістю показало унікальну можливість використовувати інші дешеві джерела вуглецю в ролі вихідних запасів вуглецю. Це може знизити загальну виробничу собівартість як для одностінних, так і двухстінних нанотрубок в комерційних цілях.

Контрольований синтез одностінних нанотрубок, які мають чудові фізико-хімічні властивості, часто є складним завданням. Температура відіграє ключову роль у синтезі, оскільки вона викликає конденсацію металів та атомів вуглецю

між навколишню плазмою та катодним електродом і, таким чином, контролює зміни діаметру нанотрубки в реакційній посудині. Використовуючи аргон із меншою теплопровідністю, були отримані одностінні вуглецеві нанотрубки з меншим діаметром, а саме - 1,2 нм. Діаметр зменшувався на 0,2 нм на кожні 10% збільшення коефіцієнта гелію аргону, коли «C:Ni» та «C:Y» використовувались у співвідношенні 94,8:4 та 94,8:1 відповідно. Тому коливання температури викликає зміну співвідношення Ar:He, що може внести зміни в морфологію нанотрубок. Температура змінює ріст нанотрубки, оскільки це безпосередньо впливає на термін служби каталізаторів. Інший механізм управління морфологією одностінних нанотрубок полягає в регулюванні відстані між анодними і катодними електродами. Цей метод контролює потік і підвищує швидкість розкладання анода з подальшим збільшенням виробництва одностінних нанотрубок. У методі дугового розряду деякі металеві каталізатори, такі як Co, Mo і Ni, використовуються для синтезу одностінних нанотрубок низького діаметру (0,6–1,2) [4]. Застосування таких каталізаторів у методі дугового розряду також виробляються одностінні вуглецеві нанотрубки з подібними ознаками. Їх діаметри значно менші, ніж нормальний діаметр (1,2–1,4 нм) одностінних нанотрубок [5]. Окрім контролю діаметру, окисантні одностінні вуглецеві нанотрубки часто є вибором у галузі оптоелектроніки. Значно покращили метод дугового розряду за допомогою використання чашоподібного катоду, щоб синтезувати високоокиснені одностінні нанотрубки з нижчим рівнем дефектів. Магнітне поле також може застосовуватися для управління діаметром одностінних нанотрубок в камері дугового розряду [5]. Застосував високе магнітне поле [6] (10 T) для управління діаметром одностінних нанотрубок (1,3 нм з та 0,8 нм без магнітних полів) та збільшив швидкість осадження.

Як показано в табл.1.1, використання каталізаторів є необхідним для синтезу як одностінних, так і багатостінних, тоді як багатостінні нанотрубки можна отримати без каталізатора. Три каталізатори, такі як залізо, нікель і кобальт, широко використовуються з іншими промоторами каталізаторів у вигляді бі- або три-металевих наночастинок. Хоча наночастинок заліза є достатніми для виробництва одностінних нанотрубок, додавання сірки виявилось важливим для виробництва багатостінних нанотрубок. Це може бути пов'язано з впливом сірки на розвиток ядра/оболонки на катоді, які можуть мати різні точки плавлення, і це ядро/оболонка могло б сприяти зростанню багатостінних нанотрубок. Гелій та аргон широко використовуються для виробництва одностінних вуглецевих нанотрубок, тоді як водень та аргон популярні для виробництва багатостінних нанотрубок. Але використання чистого водню не є оптимальним, оскільки це є несприятливим для масового виробництва одно/багато-стінних нанотрубок через нестабільність плазми в методі дугового розряду. Гелій, повітря та водень зазвичай використовуються для виробництва багатостінних вуглецевих нанотрубок. Водень є більш придатним, оскільки він є високотеплопровідним і використання водню може

забезпечити великий вихід чистих вуглецевих нанотрубок, оскільки він може зменшити вихід аморфного вуглецю, утворюючи з ними вуглеводень. З таблиці також можна зробити припущення, що використання гелію та аргону підходить для отримання високоякісного та тривалого виробництва вуглецевих нанотрубок. Середній діапазон тиску для виходу нанотрубок становить від 200 до 500 Торр, але залежить від природи газів. Тиск необхідний, щоб забезпечити енергію молекулам газу і виконувати роль стінки для постійного потоку іонів між електродами дугового розряду. Зазвичай, гелій потребує більш високого тиску (близько 500 Торр), ніж чадний газ, аргон та водень. При тиску нижче 300 Торр, вихід виявляється дуже низьким, оскільки щільність іонів знижуватиметься при зниженому тиску, який може дестабілізувати плазму дугового розряду. З іншого боку, за високого тиску більша кількість іонів бере участь у плазмі, тим самим обмежуючи рух парів вуглецю від анода до катода і таким чином зменшується вихід вуглецевих нанотрубок. Середня щільність струму в дуговому розряді від 50 до 200 А. Найвища щільність струму може дати кращий вихід одно/багато-стінних нанотрубок, тоді як найнижча щільність струму може створювати товсті та довгі багатостінні нанотрубки. Однак, немає переконливих доказів того, що регулююча густина струму може створювати високу якість вуглецевих нанотрубок, і, таким чином, існує гостра потреба у розвитку сильної кореляції між оптимальними рівнями струму та утворенням нанотрубок.

Таблиця 1.1

Умови та результати синтезу одностінних вуглецевих нанотрубок

На рисунках 1.2 та 1.3 зображені результати, які були отримані на основі аналізу експериментів за допомогою плазмової емісійної спектроскопії. Були виміряні розподіл температур і концентрації димерів  $C_2$  в плазмі. За результатами дослідження можна зробити висновок, що великий вертикальний градієнт (близько 500 К/мм) швидко встановлюється на відстані 0,5 мм від центру в радіальному напрямку. Концентрація димерів вуглецю  $C_2$  різко зростає від аноду до катода і різко зменшується в радіальному напрямку.

В катодному осадку вміст нанотрубок складає близько 60%. Середня довжина нанотрубок, які утворюються даним методом, складає 40 мкм і ростуть від катода перпендикулярно його поверхні, об'єднуючись в циліндричні пучки діаметром близько 50 мкм.

#### 1.2 Виготовлення вуглецевих нанотрубок за допомогою лазерної абляції

Незважаючи на те, що метод дугового розряду має широку сферу використання за рахунок різноманітності каталізаторів та газових фаз, в ньому залишається проблема синтезу рівномірних та чистих одностінних вуглецевих нанотрубок. В результаті пошуку рішення був винайдений інший спосіб синтезу, який отримав назву імпульсної лазерної абляції. Цей метод [7] здатний виробляти 500 мг одностінних вуглецевих нанотрубок за 5 хв з чистотою аж до 90% [8]. Основний принцип лазерної абляції дуже простий у виконанні. Особливістю цього методу є використання джерела світла, яке є відсутнім за



використання процесу дугового розряду [9]. На початку розробки даного методу була запропонована модель з використанням імпульсного лазерного джерела ND: YAG (гранульований неодимом ітрієвий гранат), який використовується в даному методі синтезу й досі. Установка складається з реакційної камери в кварцовій трубці (діаметром 25 мм і довжиною 1000–1500 мм), встановленою в регульованій за допомогою шарнірів трубній печі чи духовці. Потім цільовий стрижень (чистий графіт для багатостінних нанотрубок, або металева графітова суміш для одностінних нанотрубок) розміщують у зоні середньої високої температури, яка, в більшості випадків, дорівнює 1200 °С. Після цього етапу кварцеву трубку герметизують на нижньому кінці в зоні накачування. Потім інертний або змішаний газовий композит вводиться в кварцеву трубку на верхній стороні. Регулятор тиску на нижній стороні контролюється для подачі потоку газу в трубку. Потім джерело лазера вводиться в кварцеву трубку і розміщується таким чином, що вона фокусується на цільовому стрижні посередині. Лазер випаровує цільовий стрижень і в результаті утворюється багато видів розсіяного вуглецю. Інертний газ або його композитні потоки змінюють вуглецеві види, щоб осадити їх у колектор в нижній частині трубки. Перед тим, як інертний газ вийшов з трубки, він надходить у водоохолоджуваний колектор і відбувається фільтрація для відкладення вуглецевих нанотрубок. Звичні параметри роботи лазера є наступними:

- довжина хвилі коливань - 1064 або 532 нм;
- теплота - 300 мДж;
- частота повторення - 10 Гц;
- максимум половини ширини поля (FWHM) - <10 нс;
- діаметр сфокусованого променя на мішені пляма 3–8 мм.

Рис. 1.4. Функціональна схема установки отримання вуглецевих нанотрубок методом лазерної абеляції

У таблиці відображаються параметри реакції та їх результати, за якими можна зробити висновки що до вибору речовин для збільшення виходу вуглецевих нанотрубок за використання методу лазерної абеляції. Синтез вуглецевих нанотрубок залежить від багатьох параметрів до яких входять:

- склад цільового матеріалу в процесі синтезу;
- типи каталізаторів та їх питоме співвідношення;
- газ та його витрати;
- тиск в робочій зоні;
- температура печі;
- властивості лазера, до яких відносяться тип, довжина хвилі коливань, теплота, повторення, діаметр плями.

Аналізуючи події, відображені в таблиці, можна скласти кілька гіпотез. По-перше, як одностінні, так і багатостінні вуглецеві нанотрубки можна отримати за умови, коли графітовий стрижень, легований каталізатором, і чистий графітовий стрижень використовуються за методом лазерної абеляції. Також доцільно сказати, що метод лазерної абеляції може забезпечити більш високий

вихід одностінних нанотрубок з кращими властивостями та більш вузьким розміром порівняно з одностінними нанотрубками, які були отримані методом дугового розряду. По-друге, найчастіше використовуються каталізатори Ni, Co, Fe та Pt, і дуже часто використовуються промотори, тобто - змішані каталізатори, при використанні яких можна отримати значно більший вихід одностінних вуглецевих нанотрубок. Ефективність каталізатора слідує тенденції Ni>Co>Pt або біметалічного Co/Ni>Co/Pt>Ni/Pt>Co/Cu. Згідно отриманих даних можна зробити висновок, що найвищий вихід можна забезпечити, використовуючи наступні каталізатори - Ni/Y та Ni/Co. По-третє, аргон частіше застосовується в методі лазерної абеляції і він є оптимальним варіантом для виробництва одностінних вуглецевих нанотрубок. По-четверте, більша частина тиску при зниженні падає в межах від 200 до 500 Торр і в зв'язку з цим при значенні тиску менше 200 Торр може вироблятися аморфний вуглець, тоді як при появі більш високої температури можуть з'являтися кристалічні нанотрубки. По-п'яте, вища температура, яка буде більшою за 1000 °С, є сприятливою для виробництва вуглецевих нанотрубок з мінімальними дефектами. Температура менша за 1000 °С може викликати дефекти та в результаті буде значно менший вихід нанотрубок.

Таблиця 1.2

Умови та результати виходу вуглецевих нанотрубок за використання методу лазерної абеляції

За допомогою різних етапів, що обмежують швидкість, та деяких факторів, таких як цільовий матеріал, каталізатори, типи газу, тиск та температура можна регулювати виробництво вуглецевих нанотрубок в методі лазерної абеляції. Значна частина матеріалів може бути використана в якості сировини вуглецю для росту нанотрубок, наприклад, цільовий графітовий стрижень, атоми вуглецю, суспендовані в навколишній атмосфері в реакційній камері. За рахунок цього є можливість налаштувати ріст нанотрубок в реакційній зоні для забезпечення формування чистих та бездефектних нанотрубок. Фуллерен утворюється як проміжний продукт у зоні реакції під час синтезу вуглецевих нанотрубок [10]. Проміжні фуллерени можуть бути змінені на нижчі вуглецеві фрагменти (C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> та ін.) під впливом лазера і фрагменти розпаду вуглецю можуть виступати в якості сировини для подальшого зростання вуглецевих нанотрубок.

Про велику кількість каталізаторів у процесі синтезу нанотрубок відомо недостатньо для подальших досліджень. Подальше дослідження необхідне для розуміння протікання процесу за використання одного з каталізаторів та їх комбінації, які є необхідними для росту нанотрубок [9]. Найбільш частими металевими каталізаторами в методі лазерної абеляції є Ni/Co (0,6/0,6 %) та Ni/Yt (4/1 та 2/0,5 %) [8]. Суміш каталізатора використовується в досить низькій концентрації, оскільки висока концентрація каталізатора вносить значну кількість не бажаних утворень кінцевий продукт, які є не бажаними домішки в одностінних вуглецевих нанотрубок і за рахунок цього чистота кінцевого продукту є нижчою, ніж потребується. Очищення бруднених нанотрубок є

складним, але необхідним етапом для багатьох промислових застосувань, особливо для оптоелектроніки.

Основними факторами, які можуть обмежувати швидкість процесу лазерної абеляції є витрата газу та його тиск. Був вивчений синтез одностінних нанотрубок в середовищі  $N_2$  та  $Ar$  за різних умов. Було визначено, що за вищої температури спостерігається кращий ріст нанотрубок. Як  $Ar$ , так і  $N_2$  продемонстрували подібні ефекти, тоді як  $He$  не дав жодного впливу на ріст та формування нанотрубок. Атмосфера інертного газу, ймовірно, прискорює розширення хвиль та теплопровідність у процесі зростання нанотрубок. При зниженому тиску (близько 100 Торр) аморфне вуглецеве утворення сприяє утворенню одностінних нанотрубок. Одностінні вуглецеві нанотрубки починають формуватися при тиску, який є вищим за 200 Торр. Швидкість утворення нанотрубок сильно зростає при значенні тиску вище 600 Торр.

Оскільки одностінні вуглецеві нанотрубки повинні збиратися з водяної охолодженої камери в процесі лазерної абеляції, то утворення одностінних вуглецевих нанотрубок відбувається в графітовій мішені або ж біля неї в безпосередній близькості від поверхні лазерної атаки. Відповідна температура має підтримуватися в реакційній камері для отримання більшої абеляції мішені лазерним опроміненням. Гарячий плазмовий шлейф утворюється за рахунок високотемпературної абеляції цільового матеріалу, яка підтримує правильний та швидкий ріст одностінних вуглецевих нанотрубок у газовому середовищі [11, 12]. Було проведено дослідження швидкості росту нанотрубок при нормальній температурі духовки. Одностінні нанотрубки, що мають більший діаметр, вироблялися при більш високих температурах. Постійне постачання кластерів гарячого вуглецю може стимулювати та активувати активні ділянки інших фрагментів вуглецю, які повинні злипатися під час синтезу нанотрубок. Оптимальна температурна зона росту для формування одностінних нанотрубок повинна підтримуватися на позначці в 1200 °C. За нижчої температури утворюються нанотрубки з дефектами і стимулюється утворення аморфного вуглецю. Фактичний механізм температури в реакційній камері полягає у полегшенні випаровування цільової вихідної сировини, а також підтримці процесів збирання більш дрібних залишків вуглецю, таких як  $C_2$  і  $C_3$ .

Випаровування цілі реалізується різними лазерами з різною довжиною хвилі або джерелами світла, такими як ND: YAG, УФ-лазери [9, 13, 14]. Лазерна абеляція цільового матеріалу здійснюється за допомогою одно- або двоімпульсних лазерів різної довжини хвилі, а не лазерного променя  $sw-CO_2$  [15]. Хоч ці два методи і потребують майже однакових умов, та ключовою відмінністю між ними є вимога більш високої інтенсивності світла, яка є рівною 100 кВт/см<sup>2</sup>.  $sw-CO_2$  лазер не потребує зовнішньої печі на відміну від імпульсної лазерної системи. Але при цьому не спостерігається значна розбіжність в зростанні вуглецевих нанотрубок у процесі лазерної абеляції. Лазерна система  $sw-CO_2$  майже схожа на метод дугового розряду за сумішами газів та металів в каталізаторах [9]. Цей метод більш ефективний для синтезу

одностінних вуглецевих нанотрубок кімнатної температури за допомогою лазерної імпульсної системи, який вимагає значно вищої температури. Також в методі лазерної абляції був використаний УФ-лазер для випаровування цільового матеріалу на меншій довжині хвилі. Було успішно синтезовано одностінні нанотрбки з діаметром від 15 до 20 нм при 550 °С, де лазерній системі ND: YAG потрібно 850 °С. Між іншим, були синтезовані нанотрубки, за використання сонячної енергії, як економічне джерело світла [13].

Рис. 1.5. Структурна схема для отримання вуглецевих Нанотрубок за використання сонячної енергії

Сонячна енергія потрапляла в балончик Ругех, який був встановлений поверх підставки з водяним охолодженням. Куля діяла як реакційна камера, яка захоплює і концентрує сонячну енергію для підтримки високої температури, яка є необхідною для випаровування цільового матеріалу. Потім матеріал поміщають у графітовий тигель, який складається з графіту та каталізаторів (суміші Ni/Co та Ni/Yt). Потім тигель встановлюють в графітову трубу. Потім трубу з'єднують з латунною бочкою, в якій знаходиться водяне охолодження. Знизу через графітову трубу вводився інертний газ (Ar). Інша труба встановлена для підтримки насоса для регулювання циркуляції та тиску газу. Дзеркало параболічної форми було закріплено на мішені для захоплення сонячного світла. Використовуючи налаштування, можна було зібрати і сконцентрувати температуру близько 3000 K і за рахунок цього можна було отримати 2 кВт за умови чистого неба. Так випаровувався цільовий матеріал для утворення більш дрібних фрагментів вуглецю, які потім проводились через

графітову трубу і осідали у вигляді готового продукту. Матеріал сажі може складатися з одностінних або багастінних вуглецевих нанотрубок, залежно від тиску та потоку газу. Цим методом було синтезовано одностінні нанотрубки діаметром 1,2–1,5 нм та зі швидкістю росту в 100 мг/год. Недоліками даного методу є необхідність гарної погоди та чистого неба, щоб забезпечити оптимальну температуру для зростання вуглецевих нанотрубок.

Окрім основних факторів росту вуглецевих нанотрубок в процесі лазерної абляції повинні, таких як каталізатори, температура, джерело лазера та газ, окрім цього ще й інші параметри, такі як повторення імпульсу, час переривання між двома імпульсами та розмір внутрішньої кварцової трубки, мають бути налаштовані на отримати оптимальну врожайність. Повторення лазерних імпульсів необхідне для локалізації зваженого кластеру вуглецю в реакційній зоні. Також було зроблено два імпульси лазера ND: YAG (перший - при 532 нм, а другий - 1064 нм) із затримкою близько 50 нс. Таким методом було досягнуто більшого виходу одностінних нанотрубок, а саме - 70%.

Була розроблена внутрішня кварцева внутрішня трубка з діаметром 25 мм і зовнішня 56-мм. В ході експерименту пропускали аргоновий газ через внутрішню трубку і було спостережено, що розмір трубки допомагає обмежувати струм в методі лазерної абляції та здатна підтримувати відповідний потік газу для утворення вуглецевих нанотрубок. Було припущено,

що збільшення внутрішнього діаметра трубки може зменшити швидкість росту нанотрубок. Розміщення внутрішньої реакційної трубки перед мішенню відіграє життєво важливу роль у формуванні нанотрубок. Це збільшило можливість отримання виходу одностінних нанотрубок до 50%. Для оптимізації врожаю було розширено 25-мм кварцову трубку до 50 мм. Це призводить до збільшення виходу одностінних нанотрубок на 90%. Можливо, фактична роль відповідного розміру трубки полягає у підтримці однорідного потоку газу та прямолінійного направлення лазера в напрямку до цільового матеріалу, щоб швидко генерувати пляму, не піднімаючись і одночасно зменшуючи цільову область. Крім того, підключення відповідної вузької (~2,5 см), допоможе сконцентрувати лазерне випромінювання, щоб потрапити на цільову поверхню для підтримання відповідної температури для абеляції цілі. Він може зібрати вільні атоми каталізатора, суспендовані в газовій фазі, і обмежити їх для контролю розсіювання мішені. Тому шляхом цільової репаризації, збільшується і забезпечується нова вуглецева сировина для зростання нанотрубок. Вважається, що подальше масштабування оригінального дизайну забезпечить кращий вихід навіть за короткий проміжок часу – від декількох секунд до лічених хвилин.

### 1.3 Отримання вуглецевих нанотрубок методом хімічного осадження з парової фази

Вперше про цей метод було повідомлено в 1952 році, але перші нанотрубки цим методом були синтезовані в 1993 році. В 2007 році учені з США розробили процес вирощування масивів вуглецевих нанотрубок довжиною 18 мм.

Рис. 1.6. Отримання вуглецевих нанотрубок методом хімічного осадження з парової фази

Ріст вуглецевих нанотрубок при використанні даного методу складається з чергування процесів дисоціації-дифузії-осадження елементарного вуглецю, за яким слідує дифузія всередину кластера і ріст вуглецевих нанотрубок. Основними параметрами методу хімічного осадження є: насичення газу-носія реагентами, наявність каталізатору, певного тиску в камері реактору та необхідної температури росту.

В процесі синтезу готують підкладку з шаром металевих частинок каталізатора (використовується залізо, нікель, кобальт та їх комбінації). Металеві наночастинки також можуть бути отримані іншими способами, включаючи відновлення твердих розчинів оксидів. Діаметри нанотрубок, які підлягають вирощуванню, напряму залежать від розміру частинок металу на підкладці. Субстрат нагрівають приблизно до 700 градусів по Цельсію.

Для ініціювання зростання нанотрубок в реактор вводиться 2 гази:

- технологічний, такий як аміак, азот або водень.

- газ, що містить вуглець. До них відносяться ацетилен, етилен, етанол.

Нанотрубки ростуть на ділянках металевого каталізатора; вуглевмісний газ розпадається на поверхні каталізатора, а вуглець транспортується до країв частинок, де з нього утворюються нанотрубки. Частинок каталізатора можуть залишатися на кінчиках зростаючої нанотрубки під час росту або залишатися

біля основи нанотрубки, залежно від адгезії між частинкою каталізатора та підкладкою. Термічно-каталітичне розкладання вуглеводнів стало активною зоною досліджень і може стати перспективним шляхом для масового виробництва вуглецевих нанотрубок.

Для методу хімічного осадження використовують різні температурні умови та реагенти. Нижче представлені більшість з них:

- 1) Метан, ферроцен, насичення за  $T=250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ріст за  $T=850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- 2) Ферроцен, насичення за  $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ріст за  $T=975\text{-}1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- 3) Ксілол, ферроцен, ріст за  $T=750\text{ }^{\circ}\text{C}$ , відпал при  $T=650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- 4)  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , спеціально підготовані частинки наноаліза, ріст за  $T=600\text{-}1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- 5)  $\text{N}_2:\text{C}_2\text{H}_2$  (10:1), ріст за  $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , використовуються різні каталізатори;
- 6) Амінохлоротриазин,  $\text{N}_2$  (10%), ріст за  $T=1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- 7)  $\text{H}_2$ ;  $\text{NH}_3$ ; каталізатор  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ; ріст за  $T=800\text{-}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- 8) Полівінілалкоголь, хлорид міді, ріст за температури  $T=250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- 9)  $\text{Fe-Ni-Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2$ ; ріст за температури  $T=800$  і  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- 10) Каталізатор – сплав  $\text{Fe-Cr-Al}$ ;  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{H}_2$ ; охолодження за  $T=1200\text{-}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- 11) Каталізатор  $\text{Co}$ ;  $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-H}_2$ ; ріст за  $T=800\text{-}900\text{ }^{\circ}\text{C}$  [16].

Щоб збільшити площу поверхні для більш високого виходу каталітичної реакції вуглецевої сировини з частинками металу, то для цього металеві наночастинки змішують з носієм каталізатора, такими як  $\text{MgO}$  або  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ключовою проблемою цього методу синтезу є видалення носія каталізатора за допомогою кислотної обробки, оскільки дана дія може зруйнувати вихідну структуру вуглецевих нанотрубок. Тим не менш, альтернативні носії каталізатора, розчинені у воді, є досить ефективним варіантом для росту нанотрубок.

Якщо плазма, що утворюється при застосуванні сильного електричного поля під час росту (осадження хімічної пари, посиленої плазмою), то в такому випадку ріст нанотрубок буде прямувати в напрямку електричного поля. У зв'язку з цим можна синтезувати вертикально вирівняні вуглецеві нанотрубки шляхом регулювання геометрії реактора. За випадку відсутності плазми орієнтація нанотрубок буде повністю випадковою і буде неможливо визначити наперед їхній напрямок росту. За певних умов реакції, навіть за відсутності плазми, близько розташовані нанотрубки підтримуватимуть вертикальний напрямок росту, що призводить до отримання щільного масиву трубок, що нагадують килим або ліс.

Даний метод є найбільш рентабельним для промислових масштабів, оскільки нанотрубки можуть вирощуватись безпосередньо на потрібному субстраті, тоді як при використанні інших методів нанотрубки мають збиратись. Окрім цього, за допомогою даного методу можна отримувати вертикально

орієнтовні нанотрубки, що, звісно, є значною перевагою в порівнянні з іншими методами.

Рис. 1.7. Структурна схема установки отримання вуглецевих нанотрубок методом хімічного осадження

#### 1.4 Висновки до розділу

Для спрощення процесу виробництва багатостінних вуглецевих нанотрубок найбільше підходить метод дугового розряду, оскільки за його використання каталізаторами не є необхідними в випадку отримання багатостінних нанотрубок. Тим не менш, по завершенню синтезу нанотрубки потрібно зібрати, що ускладнює технологію їх виробництва і в цьому випадку більш оптимальним методом буде хімічне осадження з парової фази, оскільки використовуючи його можна отримати нанотрубки на субстраті, так до того ж вони відразу будуть вертикально орієнтовані. Окрім цього, ключовим фактором будь-якого виробництва є продуктивність.

Обидва попередні методи поступаються методу лазерної абеляції, в якого неймовірно велика продуктивність. За використання даного методу є можливість виробляти 500 мг одностінних вуглецевих нанотрубок всього за 5 хвилин. Так ще й при цьому чистота готового продукту буде складати до 90%. Нажаль, результат залежить від багатьох факторів. Так, наприклад, при підвищенні температури і з використанням гелію, як інертного газу, будь-яка зміна в синтезі нанотрубок буде відсутня і при підвищенні температури синтезу використання даного газу є недоцільним.

## 2 ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ

### 2.1 Вплив температури на ріст

Для дослідження даної теми використаємо 5 пункт зі списку температурних умов та реагентів (розділ 1.3). Ріст виконується в діапазоні температур від 600 до 1050 °C із суміші N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. В якості каталізатору використовувались частинки нанозаліза. Тетраетосилен (10 мл) змішується з етиловим спиртом (10 мл) і 2 М нітрату заліза. При цьому всьому додаються пару капель фтористого водня, який прискорював гідроліз. Дана суміш витримувалась протягом декількох днів за температури 60-100 °C і потім цей каталізатор поміщався в реактор в молібденовому човнику.

Рис. 2.1. Зміна розмірів вуглецевих нанотрубок зі зміною температури росту. (750 °C зліва і 900 °C справа)

За низьких температур росту вуглецевих нанотрубок мали подібну морфологію, але зі збільшенням температури росту згідно рисунку їх діаметр збільшується. Але за високих температур ріст призупиняється.

Рис. 2.2. Вихід вуглецевих нанотрубок в залежності від температури росту

Температура має значний вплив на формування вуглецевих нанотрубок. В залежності від способу росту нанотрубок, температура може змінюватись в діапазоні від 400 °C до 3600 °C. Найбільш оптимальною температурою для росту багатостінних нанотрубок є проміжок 500-1000 °C, а для одностінних нанотрубок потрібна більш висока температура.

Тим не менш, при дотриманні температурного діапазону в 800-1100 °С діаметр та темп росту нанотрубок зростають зі збільшенням температури.

## 2.2 Вплив каталізаторів

В ролі каталізаторів часто використовують нікель, залізо, кобальт, рідше – молібден, магній, ітрій та вольфрам(тим не менш, в більшості випадків ці метали використовують з наночастинками заліза, нікелю та кобальту). Головною причиною вибору цих металів являється хороша кінцева розчинність, що призводить до створення твердих розчинів і преципітатів при перенасиченні сплаву.

Для формування каталізаторів використовують різні методи:

- попереднє напилення металу каталізатору у вигляді тонкої плівки;
- використання рідких каталізаторів.

Каталізатори суттєво впливають на безліч показників кінцевого продукту, такі як кристалічна структура вуглецевих нанотрубок, спіральність, діаметр і темп росту.

В якості каталізаторів використовують ацетати кобальту, нікелю, заліза, а також ацетил ацетонат ванадію та їх суміші. Найбільшу активність проявляють кобальт на алюмінії в якості підкладки. При додаванні заліза вихід готового продукту збільшується.

Рис. 2.3. Зміна морфології вуглецевих нанотрубок при використанні різних каталізаторів (a – кобальт; b – залізо; c – нікель; d – ванадій)

Таблиця 2.1

Вплив каталізатору на вихід і розміри нанотрубок

## 2.3 Вплив матеріалу підкладки

Каталізатор має великий вплив на ріст та якість вуглецевих нанотрубок, але матеріал підкладки має не меншу важливість. Необхідними умовами вибору матеріалу підкладки є термічна та хімічна стабільність у відповідності з умовами синтезу. Є певні вимоги до поверхні і розвитку поверхні, наприклад, її пористості.

Каталізатори на основі заліза виробляють різними методами, але в більшості випадків використовують пропитку або адсорбцію поверхні різних підкладок. Невдалим варіантом буде нанесення заліза на графіт. Цей спосіб дає низьку активність каталізатора і низький вихід нанотрубок, відповідно.

Найбільш оптимальним методом виробництва масивів вуглецевих нанотрубок великої площі і з малою різницею параметрів в даний час є пористі анодні окисли алюмінію. Вони слугують шаблоном, який обмежує і направляє ріст масивів вуглецевих нанотрубок.

Тим не менш, існують проблеми росту анодних оксидів алюмінію. Перш за все, такі трубки не є сумісними як з графеновими шарами, так і з шарами аморфного вуглецю. Вуглецеві нанотрубки, отримані на шаблонах анодних оксидів алюмінію – це надтонкі вуглецеві трубки нанометрового розміру, з діаметром, який мало відрізняється від діаметру вуглецевих трубок, отриманих іншими методами.



Алюмінієва фольга високої чистоти (99,999%) підвергається електрохімічному анодуванню протягом 10 годин при напрузі аноду в 25 В і температурі 10 °С в 3% розчину сірної кислоти. Внаслідок цього виникає анодний оксидний алюмінієвий шаблон товщиною в 40 мкм і з середнім діаметром пор в 30 нм. Зайвий алюміній прибирається насиченим розчином  $\text{HgCl}_2$ . Ріст одностінних вуглецевих нанотрубок був проведений при 800 °С і тиском в 10 Торр протягом 15-23 годин в потоці етанолу або ацетилену. Швидкість потоку складає 80 мл/хв. Отримані вуглецеві нанотрубки охолоджуються до кімнатної температури у вакуумі.

Рис. 2.4. Зображення вуглецевих нанотрубок в скануючому (а) і просвічуючому (б) електронному мікроскопі

На рисунку 2.4 приведені результати росту, отримані скануючим і просвітлюючим електронним мікроскопом LEO 1530 VP. З рисунків видно трубчасту структуру підкладки і хорошу орієнтацію вуглецевих нанотрубок. Товщина стінок нанотрубок, які ростуть протягом 23 годин, більша, ніж у трубок, що ростуть протягом 15.

#### 2.4 Висновки до розділу

На вихід готового продукту впливає велика кількість факторів, такі як температура, каталізатор та матеріал підкладки. Із досліджень можна зробити висновок, що найбільш оптимальна температура росту в методі хімічного осадження з парової фази становить 800 °С (рис. 2.2). Тим не менш, при дотриманні температурного діапазону в 800-1100 °С діаметр та темп росту нанотрубок зростають зі збільшенням температури.

Що до впливу каталізатору, то можна сказати, що вибір ґрунтується на бажаних кінцевих результатах. Окрім цього, використання заліза є оптимальним варіантом, оскільки цей каталізатор дає досить значний вихід готового продукту.

Варто додати, що матеріал підкладки відіграє не меншу роль. Поганим вибором буде нанесення заліза на графіт, а найбільш оптимальним – пористі анодні окисли алюмінію.

#### З ВИКОРИСТАННЯ НАНОТРУБОК В ЕЛЕКТРОНІЦІ

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 витіснити з електроніки традиційний кремній ...

Нанотрубки мають малі розміри, 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.

Рис. 3.1. Типова структура одностінних вуглецевих нанотрубок

Важливим для застосування в електроніці властивістю нанотрубок є те, що, згідно з розрахунками, електронні властивості, а також хіральність («скрученість» атомарної решітки) ідеальної структури нанотрубок 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 нанотрубок електронні прилади (діоди, транзистори, резистори), подібні традиційним кремнієвим.

Рис. 3.2. Нанотрубки з різною хіральністю можуть виступати як напівпровідники, напівметали

Гетеропереходи напівпровідник-напівпровідник з різними значеннями ширини забороненої зони можуть бути отримані таким же чином за допомогою впровадження дефекту. Тому нанотрубку з впровадженням в неї дефектом можна розглядати в якості гетероперехода метал-напівпровідник. На основі цього гетероперехода можна реалізувати напівпровідниковий елемент дуже малих розмірів, менше нинішніх кремнієвих.

Створення нових типів мініатюрних елементів електронних схем на основі нанотрубок - не єдине застосування в електроніці. На їх основі можна створити найтонший вимірювальний інструмент, який використовується, щоб контролювати неоднорідності поверхонь таких схем. В одній з робіт в даному напрямку для дослідження поверхні на нанометровому рівні в якості зонда була використана багат шарова нанотрубка. Використовувати нанотрубки для цієї мети дозволяє їх висока механічна міцність. Це якість підтверджується результатами прямих вимірювань, згідно з якими модуль Юнга в аксіальному напрямку складає близько 7000 ГПа. У той же час сталь і іридій, які зазвичай використовуються для виготовлення таких зондів,

### 3.1 Економічний перемикач

На основі нанотрубок зібрано найбільший економічний перемикач. Дослідники з університету Іллінойсу і університету Міннесоти в США представили прототип мікроелектронного логічного пристрою з рекордно низьким рівнем енергоспоживання. Використання вуглецевих нанотрубок в конструкції логічного перемикача дозволило довести необхідну для роботи пристрою потужність до декількох десятків частот НВТ. Подробиці наведені в статті вчених для журналу Nano Letters.

Рис. 3.3. Логічний інвертор з використанням нанотрубок

Дослідники продемонстрували невелику інтегральну, виконану по КМОП-схемою, побудувавши логічний інвертор на двох транзисторах. Взявши ізолюючу підкладку з оксиду кремнію, вчені розмістили на ній доріжки з золота та оксиду алюмінію, а потім помістили в проміжки між ними вуглецеві нанотрубки для створення транзисторних затворів. За винятком цих елементів увесь інший чіп був виготовлений стандартними методами на кшталт

пошарового атомного осадження, тому, як пишуть автори прототипу, мова йде не про абсолютно новий елементній базі, а про розширення вже існуючої технології.

Вимірювання показали, що пристрій в статичному режимі (тобто при знаходженні в одному з двох станів, «закритому» або «відкритому») споживає близько однієї десятої частки НВТ. Цей показник підтвердився і при випробуванні більш складних логічних пристроїв, що поєднують інвертор з логічними елементами «І» та «АБО». В момент перемикавання, тобто на піку потужності, споживання енергії досягло десяти нВт. Чіп з мільярдом таких елементів витратить близько десяти ват в припущенні, що потужність витрачається тільки на перемикавання логічних елементів і не розсіюється за рахунок електричного опору провідників. (Для порівняння, сучасні кремнієві процесори з мільярдом транзисторів споживають в активній роботі від 10 до 100 Вт, в залежності від робочої частоти.)

На думку дослідників, це дозволяє говорити про практичну реалізованим мікроелектроніки з використанням нанотрубок, причому в рамках найбільш широко використовуваної схемотехніки. КМОП-схеми набули широкого поширення в 90-і роки ХХ століття і зараз на їх основі виконана велика частина комерційних пристроїв. Основними достоїнствами КМОП є низьке енергоспоживання і технологічність виробництва. Описаний в новій роботі прототип дозволяє ще більше знизити енергоспоживання, зберігши при цьому можливість масового виробництва.

### 3.2 Найщільніший масив з нанотрубок

Група фізиків з Кембриджського університету у Великобританії і лабораторій TASC в Італії виростила на вкритій титаном мідної підкладці рекордно щільний «ліс» з вертикально стоять вуглецевих нанотрубок. Такі структури, що нагадують щільні щітки, вчені припускають використовувати при виробництві електродів, а також для виготовлення радіаторів. Подобиці з посиланням на **СТАТТЮ** дослідників в журналі *Applied Physics Letters* **ПРИЗВОДИТЬ** EurekaAlert з посиланням на матеріали Американського фізичного інституту.

Вчені підкреслюють те, що нанотрубки, щільність яких досягає 1,6 грам на кубічний сантиметр, вирощені при порівняно низькій температурі - всього 450 С. Дослідники використовували мідні пластини, які покрили шаром титану з невеликим додаванням кобальту і молібдену. Додавка цих двох елементів дозволила прискорити зростання вуглецевих нанотрубок без нагріву до високих температур: з технологічної точки зору це наближає експериментальну методику до промислового виробництва мікроелектроніки. Крім того, особливий інтерес представляє вирощування саме на провіднику, а не на ізоляторі, оскільки нанотрубки на поверхні металів розглядаються як перспективний матеріал для мікроелектронних пристроїв.

Автори дослідження вважають, що з часом такі мідні пластини, покриті щіткою з нанотрубок, можуть витіснити звичайні мідні контакти. Крім того, вуглецеві нанотрубки добре проводять тепло, тому матеріали, подібні

виготовленим в лабораторії фізиків, можуть знайти застосування при виробництві радіаторів.

Щільність нанотрубок в чистому вигляді зазвичай не вказується, так як цей параметр дуже сильно залежить від товщини стінок (бувають як одно-, так і багат шарові нанотрубки) і співвідношення довжини і діаметру нанотрубок. Застосування на практиці нанотрубок поки що обмежена деякими композитними матеріалами, а також використанням їх в ролі голок для скануючих атомно-силових мікроскопів, але поєднання високої теплопровідності, міцності на розрив і малої маси роблять їх перспективним матеріалом відразу в декількох галузях.

### 3.3 Термостійкий міжфазовий матеріал

Використання вуглецевих нанотрубок в якості термостійкого межфазного матеріалу, а також їх застосування в прозорих провідниках вважається найбільш перспективним. Хоча дослідники і фахівці вважають, що є велика кількість способів застосування вуглецевих нанотрубок в електроніці. Шкода, що реалізувати ці технології на практиці поки що не завжди можливо.

Рис. 3.4. Відведення тепла від Si кристалу за допомогою нанотрубок [17]

Необхідність використання вуглецевих нанотрубок в електроніці пояснюється зростанням ціни на індій і зниженням його запасів. Цей метал використовується в тепловідведення центральних процесорів, графічних процесорів і в (автомобільних) транзисторах великої потужності. Цікаві також використання вуглецевих нанотрубок в якості термостійкого межфазного матеріалу для виготовлення надяскравих світлодіодів. Вуглецеві нанотрубки за своїми унікальними якостями перевершують і сребросодержащий клей, і інші сполуки на основі металів. Плівки з вуглецевих нанотрубок більш міцні до механічних пошкоджень ніж плівки з індій-оловяного оксиду, що є додаткових перевагою їх застосування.

### 3.4 Створення сенсорів

Використання вуглецевих НТ для сенсорів є одним з найбільш цікавих їх застосувань в електроніці. І одностінні, і багатостінні НТ (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>. Ультратонкі плівки з одностінних НТ 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,

Рис. 3.5. Вчені з Технологічного інституту Джорджії створили паперовий бездротовий сенсор на основі вуглецевих нанотрубок

Що стосується застосувань вуглецевих нанотрубок в біотехнологічній галузі, то більшість зосереджено в області біосенсорів, биочипов, контролю дії

та адресної доставки ліків. У найближчі десять років розвиток біосенсорів і застосування в них нанотехнологій дозволить здійснювати проектування і виготовлення мініатюрних аналізаторів для клінічних застосувань, що дозволяють аналізувати кілька параметрів, які не змушуючи хворого вставати з ліжка, з використанням всього 3 мкл крові. Використання квантових точок, самозборки, багатофункціональних наночастинок, наношаблонів і робота на нанорівні, включаючи нанопрінтинг, будуть надавати найбільший вплив на розвиток більш чутливих і швидких методів діагностики, що дозволить поліпшити точність адресної доставки ліків. Високопродуктивний аналіз,

### 3.5 Нанотрубки в ролі анодних матеріалів літєвих акумуляторів

Вуглець та графіт використовуються як матеріали для літій-іонних батарей. Вуглецево-графітові матеріали можуть створювати батареї з ємністю до 372 мА/год, які відповідають хімічній формулі  $\text{LiC}_6$ .

Існують два основні фактори, які створюють перспективи використання вуглецевих нанотрубок:

- висока електровід'ємність нанотрубок в порівнянні з електровід'ємністю вуглецю;
- висока ступінь заповнення місць адсорбції.

Було визначено, що ємність літєвих батарей залежить від кількості шарів багатостінної нанотрубки.

Рис. 3.5. Розрахункова ємність літєвих батарей з нанотрубками

Для трубки з  $n$  кількістю шарів ми маємо:  $\text{C}_6\text{Li}_{(1+5/n)} \rightarrow Q_{th} = 372 \cdot (1+5/n)$  мА/год.

Теоретична залежність ємності літєвих батарей з нанотрубками від кількості шарів приведена на Рис. 3.5. Із розрахунків можна зробити висновки:

- одностінні нанотрубки можуть створювати батареї ємністю в 1000 мА/год за умови, що їх кінці відкриті і трубки насичуються літєм;
- теоретична ємність падає зі збільшенням кількості шарів;

Для відкриття кінців трубок використовувались різні газофазні та хімічні окислюючі процеси.

Також за результатами експерименту стали відомі наступні результати:

- багатостінні вуглецеві нанотрубки можуть створювати батареї ємністю до 190-200 мА/год;
- окислення на повітрі дозволяє підвищити ємність батарей до 310-340 мА/год (за умови, що кінці нанотрубок відкриті);
- хімічне окислення є недостатньо ефективним;

Таким чином, створення літєвих батарей на основі одностінних нанотрубок є досить перспективним напрямком, але потребує дослідження механізмів, які знижують реверсивну ємність.

### 3.6 Закритий та відкритий транзистори на нанотрубці

Відповідно до [закону Мура](#), розміри окремих пристроїв в інтегральній схемі зменшувалися приблизно в два рази на кожні два роки. Це зменшення розміру пристроїв є рушійною силою технологічного прогресу з кінця 20 століття.

Однак, подальше масштабування зіткнулося з серйозними обмеженнями, пов'язаними з технологією виготовлення та роботою пристроїв, оскільки критичний розмір зменшився до діапазону в 22 нм. Межі передбачають тунелювання електронів через короткі канали та тонкі плівки ізолятора, пов'язані з ними струми витоку, пасивне розсіювання потужності, ефекти короткого каналу та зміни структури пристрою. Ці межі можна певною мірою подолати та полегшити подальше зменшення розмірів пристрою шляхом зміни матеріалу каналу в традиційній об'ємній структурі MOSFET за допомогою єдиної вуглецевої нанотрубки або масиву вуглецевих нанотрубок.

Польові нанотранзистори мають менші розміри порівняно із кремнієвими, для яких теоретична межа мініатюризації компонент становить 12 нм, і виготовляють методом нанесення на кремнієву пластину двох електродів (стік і витік транзистора), між якими розміщують нанотрубку, що виконує роль затвора. Швидкодія такого транзистора набагато перевищує швидкодію кремнієвих транзисторів. За деякими оцінками, нанотрубка може працювати на частоті в 1 ТГц, що в сотні разів більше від швидкості сучасних комп'ютерів. В даний час вже створені пристрої на основі нанотрубок, що працюють на частотах до 30 ГГц. Це досягається за рахунок високої рухливості електронів в нанотрубках (в кремнії цей параметр становить  $1400 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$ , а в нанотрубках - близько  $105 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$ ).

Найдавніші методи виготовлення польових транзисторів з вуглецевої нанотрубки передбачали попереднє накладання паралельних смуг металу на підкладці з діоксиду кремнію, а потім нанесення вуглецевих нанотрубок зверху випадковим чином [18]. Напівпровідні вуглецеві нанотрубки, які потрапили на дві металеві смуги, відповідають усім вимогам, необхідним для рудиментарного польового транзистора. Одна металева смуга – це контакт витоку, а інша – контакт стоку. Підкладка для оксиду кремнію може використовуватися як затворний оксид, а додавання металевого контакту на звороті робить напівпровідний УНТ перехідним.

Рис. 3.6. Структурне зображення транзистора на нанотрубках  
(1 – підкладка (Si); 2 – ізолюючий шар; 3 – керуючий затвор; 4 – стік;  
5 – нанотрубка; 6 – витік) [19]

Транзистори на нанотрубках демонструють набагато кращі характеристики порівняно з транзисторами з кремнію. У планарній структурі затвора р-CNTFET здатний виробляти  $\sim 1500 \text{ А/м}$  при переході затвора 0,6 В, в той час як р-MOSFET виробляє  $\sim 500 \text{ А/м}$  при такій же напрузі затвора. Ця перевага поточного струму пов'язана з високою ємністю затвора та покращеною пропускною спроможністю каналу. Оскільки ефективна ємність затвора на одиницю ширини в транзистора на нанотрубках приблизно вдвічі більша ніж в звичайного транзистору. Приблизно вдвічі більша швидкість потоку електронів в транзистора на нанотрубках, ніж в звичайного транзистору. Був виготовлений перший транзистор на нанотрубках на 10 нанометрів, який

перевершував найкращі конкуруючі кремнійові пристрої більш ніж вчетверо (щільністю струму при цьому складала 2,41 мА/мкм при робочій напрузі 0,5 В).

Фірмою IBM виготовлені транзистори на вуглецевих нанотрубках з параметрами, які можуть конкурувати з параметрами Si-польових нанотранзисторів, виготовлених по 20-ти нанометровій технології.

При виготовленні використовувалися операції традиційної Si-технології та вуглецеві нанотрубки з діаметром 1,4 нм, що володіють напівпровідниковими властивостями (s-SWNT). Ці трубки "накидаються" на підкладку сильнолегованого Si, на якій попередньо вирощений термічний окисел завтовшки 150 нм. Матеріал підкладки надалі служить затвором транзистора, а окисид - діелектриком, що ізолює його від каналу транзистора (нанотрубки). Контакти витоку і стоку формуються методом вибуху (lift-off) з Ti і Co. Відстань між контактами становить 1 мкм. Відпал призводить до формування TiC або CoC на поверхні нанотрубки, що забезпечує низький контактний опір. Пасивація поверхні нанотрубок SiO<sub>2</sub> значно знижує щільність пасток. "Накидання" нанотрубок на поверхню є, безумовно, слабким місцем в технології: десь вони потраплять на вирощений термічний окисел Si, а десь і немає. Тому тільки мала частка транзисторів, виготовлених на підкладці, буде працювати як слід. Велика відбраковування не дозволяє створити складну інтегральну схему. І все-таки кращі екземпляри транзисторів продемонстрували задовільні характеристики (рис. 3.7).

Рис. 3.7. схематичне зображення транзистору на нанотрубках від компанії IBM

Так, крутизна надпорогової характеристики отриманих структур (у відкритому стані) і нахил подорогової характеристики (в закритому стані) менше, ніж у MOSFET-транзисторів з довжиною каналу 25 - 100 нм, а гранична напруга трохи вище. Це пов'язано з великою відстанню від затвора до нанотрубки і великою концентрацією заряджених пасток на поверхні нанотрубки, навіть після її пасивації SiO<sub>2</sub>. Крім того, струм транзистора з одного нанотрубки дуже малий навіть для перемикання стану суміжного транзистора в логічній схемі. Щоб збільшити струм, слід використовувати кілька нанотрубок в якості каналу транзистора, що веде до зниження виходу придатних транзисторів. Підставою для конкурентоспроможності служить схожість проблем, зокрема, зростаюча роль поверхні.

### 3. 7 Висновки до розділу

Вуглецеві нанотрубки можуть використовуватися в великій кількості сфер електроніки, починаючи від створення одиночних елементів, закінчуючи системами, які будуть на них базуватись. Опираючись на хіральність нанотрубок, вони будуть мати різні властивості і виходячи з цього можна буде реалізувати ті прилади та системи, які нам будуть потрібні. Так, наприклад, при використанні нанотрубок в батареях можна досягти значно вищої ємності, залишивши ті ж самі габарити і при цьому більшість характеристик будуть значно кращими, ніж за не використання вуглецевих нанотрубок.

Технологія виробництва транзисторів на вуглецевих нанотрубках досить нова і є достатня кількість не вирішених проблем, пов'язаних з поведінкою нанотрубок за різних умов. До основних проблем належать:

- коротка тривалість життя (деградація). Вуглецеві нанотрубки руйнуються протягом декількох днів під впливом кисню.
- Досить низька надійність. В умовах високого електричного поля або температурних градієнтів вуглецеві нанотрубки показали проблеми з надійністю. Тим не менш, багатоканальні транзистори на нанотрубках здатні працювати навіть за умови, коли деякі канали виходять з ладу з незначною зміною електричних властивостей.

Але оскільки проходять дослідження в даній темі, то в ній, безперечно, є великий потенціал. Переваги даного типу транзисторів:

- висока лінійність;
- висока надпровідність;
- висока щільність струму;
- висока рухливість електронів;
- краща порогова напруга.

Процес виробництва транзисторів на основі ВНТ можна значно спростити завдяки технології друку транзисторів фарбою, що складається з вуглецевих нанотрубок. Крім того, можливий синтез Y-подібних нанотрубок, які самі по собі вже можуть виконувати функції транзистора, без будь-яких додаткових елементів. Ідеальною в плані геометрії є циліндрична форма транзистора. Один циліндр, виконує функції каналу провідності, області стоку і витоку, який оточений співвісним порожнистим циліндром з діелектричного матеріалу, а зверху розміщений ще один співвісний металевий циліндр, що виконує функції затвора. Таким чином, у моделі ідеального транзистора передбачено використання поєднання діелектрика з металевим затвором. Ця геометрія дозволяє мінімізувати струми витоку і поліпшити всі характеристики транзистора [20].

Транзистор на нанотрубках є перспективною розробкою. Але потрібно прибрати недоліки, які пов'язані з надійністю. При досить швидкому подоланні наданої проблематики в найближчому часі ми можемо побачити масове виробництво подібних елементів.

#### 4 ПРИСТРІЙ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА НАНОТРУБОК МЕТОДОМ ДУГОВОГО РОЗРЯДУ

##### 4.1 Теоретичні відомості про метод дугового розряду

Дуговий розряд є дуже простою технікою і здатний до масового виробництва як багаточарових нанотрубок, так і одностінних [21]. Дуговий розряд є популярним методом виробництва одностінних вуглецевих нанотрубок, а високоякісні одностінні вуглецеві нанотрубки зазвичай збираються навколо катода для легкого збирання після завершення процесу.



У найбільш поширеній схемі виготовлення лабораторних масштабів дуга постійного струму працює на ширині від 1 до 4 мм між двома графітовими електродами, які зазвичай мають діаметр від 6 до 12 мм і вертикально або горизонтально встановлені у воді, охолоджена камера, наповнена газом гелію при субатмосферному тиску. Газ гелію та постійний струм є важливими параметрами для максимального виходу в процесі [22].

#### 4.2 Установка для методу дугового розряду

На рисунку 4.1 представлена принципова схема апарату дугового розряду постійного струму, що використовується в цій роботі. Зовнішній діаметр і довжина апарату відповідно становлять 243 мм і 472 мм. Товщина стінки камери і довжина апарату складають відповідно 0,3 см і 122,5 см і виготовляються з нержавіючої сталі 304. Камера обгорнута котушкою з мідної труби (Ø 0,25 дюйма) довжиною 28 метрів. Катодна трубка також охолоджується водяною банею і циркуляцією від електричного насоса для уникнення високого градієнта температури. Конструкція камери дозволила легко контролювати відстань зазору між двома електродами кроковим двигуном (модель NEMA23) на одну вісь, що контролюється програмою NC.

Рис. 4.1. Конструкція апарату дугового розряду постійного струму

(1 – вакуумний вихід, 2 – вхід газу, 3 – датчики тиску та вакуумних манометрів, 4 – катодні вхідні та вихідні теплоносії води, 5 – кварцеве вікно, 6 – мідний вал з шаром нікелю, 7 – мідна трубка, винесена з камери, 8 – подача робочого газу 9 – через свинцевий гвинт, 10 – кроковий двигун, 11 – герметична кришка фланця, 12 – камера з нержавіючої сталі, 13 – мідна трубка для водяного охолодження)

Програма високої точності дозволяє компенсувати люфт свинцевого гвинта і, таким чином, дозволяє регулювати точність зазору до допусків мікрометра. Ця конструкція абсолютно відрізняється від інших повідомлених і використовується для збільшення робочого часу та врожайності. Для евакуації камери до близько 1000 МБар використовувався обертовий вакуумний насос. Тоді газ аргону та водню високої чистоти був введений при 200 МБар, 0 МБар, 100 МБар, –200 МБар та –100 МБар. Графітові електроди, використані в цьому дослідженні, виготовлені з графіту високої чистоти. Тоді як газ аргону та водню високої чистоти був введений при 200 МБар, 0 МБар, 100 МБар, –200 МБар та –100 МБар). Її вирізали та обробляли обрешіткою, виготовляючи анод діаметром та довжиною відповідно 8 мм та 80 мм та катод діаметром та довжиною відповідно 25 мм та 20 мм. Струм

постійного струму забезпечувався силовим джерелом живлення типу Seboга 4040 / T-Cell. Сформований дуговий розряд було видно через герметичне кварцове вікно.

Синтез УНТ здійснювали в дуговому розряді постійного струму. У типовому експерименті суміш 1%  $Y_2O_3$ , 4% Ni і 95% мас. використовували як каталізатор. Середні розміри зерна склали 12 мкм, 7,5 мкм та 20 мкм відповідно. Суміш каталізатора змішували з кульковою млиною глинозему протягом 24 годин, після чого поміщали в графітовий отвір анода (просвердлений діаметром 5 мм і глибиною 60 мм) і ущільнювали вручну. Після встановлення електродів у камері затвор було герметично закрито, і евакуація камери за допомогою поворотного насоса розпочалася до досягнення вакууму –1000 мбар. Потім камеру наповнювали аргонним газом і кілька разів відновлювали. Нарешті, Ar (100 МБар) був введений в камеру, щоб служити буферним газом. Стабілізований дуговий розряд формувався регулюванням анода за допомогою програми крокового двигуна NC. Проміжок вимірювали перед запуском джерела живлення, дозволяючи двом електродам торкатися один одного і встановлюючи опорну точку перед реверсуванням, а при включеному живленні - запалюючи її через проміжок приблизно на 0,2 мм. Отримане світіння плазми можна було побачити через кварцове вікно. Дуга зупиняється відключенням живлення. Анодний стрижень постійно витрачається і осідає на верхній поверхні катодного електрода. Він також заповнював підлогу камери, частину сажі, осадженої навколо камери (схожої на тканину), а також на мідному охолодженому катоді. Мале зібране тверде родовище було поміщено в пробірку і досліджено в SEM, що працював на 15 кВ (модель: S-4160, Хітачі, Японія). Сканування XRD збирали на Philips XRD з Cu-K частина сажі осідає навколо камери (схожа на тканину), а також на мідному охолодженому катоді. Мале зібране тверде родовище було поміщено в пробірку і досліджено в SEM, що працював на 15 кВ (модель: S-4160, Хітачі, Японія). Сканування XRD збирали на Philips XRD з Cu-K частина сажі осідає навколо камери (схожа на тканину), а також на мідному охолодженому катоді. Мале зібране тверде родовище було поміщено в пробірку і досліджено в SEM, що працював на 15 кВ (модель: S-4160, Хітачі, Японія). Сканування XRD збирали на Philips XRD з Cu-K випромінювання при довжині хвилі  $\lambda$  (20 ° - 60 °) та швидкості сканування 5 градусів / хв. Дисперсійний

рентгенівський флуоресцентний аналіз (WDXRF) проводився на моделі Siemens SRS 200 для визначення хімічного складу графітових електродів.

#### 4.3 Результати методу синтезу на установці

Зразки УНТ досліджували за допомогою електронного мікроскопа польових викидів (FE-SEM). Типові зображення показані на рис. 4.2. Трубки, де виробляються під час постійного дугового розряду без каталізатора. На рис.4.2а та рис.4.2б показана вуглецева мережа з голками, що мають тенденцію до утворення пучків, які мають відносно великі діаметри труб, порівняно з трубами, виготовленими при використанні каталізатора  $Y_2O_3/Ni/C$ , як показано на рис.4.3а та рис.4.3б. Подальші великі збільшення показано на рис.4.4 показано те, що наночастинки утворюються і є присутніми завдяки використаному каталізатору, і що все агрегується в результаті взаємодій ван дер Ваальса. Крім того, трубки, виготовлені разом з каталізатором, мають рівномірний діаметр і можуть зустрічатися як СВНТ, тоді як трубки, виготовлені без каталізатора, мають тенденцію до нерівномірного діаметра і в основному трапляються як MWNT зі структурними дефектами, такими як перегини та неповно сформовані стінки. Схоже, каталізатор спонукає структуроване накопичення атома вуглецю на наночастинках каталізаторів під час плазмового процесу, тоді як за відсутності каталізатора відбувається випадкове накопичення атомів вуглецю на собі.

Рис. 4.2. Фотографії нанотрубок виготовлених методом дугового розряду

(а, б – без використання каталізаторів; в, г – з використанням каталізаторів)

Рис. 4.3. Фотографії вуглецевих нанотрубок, синтезованих з використанням каталізаторів (1 $Y_2O_3$ , 4Ni, 95C)% від загальної ваги (а – середня довжина трубок 5 – 8 мкм; б – не значне збільшення вказує на певну кількість вуглецю із залишками каталізатора; в, г – великі збільшення вказують на дефекти поверхні із середнім діаметром трубки в 10 нм)

Обробка складається з 0,5 г сажі, озвученої 12 М HCl (200 мл) протягом 30 хв, а потім замочування її протягом ночі. На наступному етапі сажу кип'ятять із зворотним холодильником у 6 М HCl (200 мл) протягом 6 годин, після чого проводили другий етап рефлюксу з 2,8 М HNO<sub>3</sub> (200 мл) також протягом 6 годин, перед тим як відфільтрувати та промити 5 разів водою, поки рН не досяг значення 7. Після цього продукт сушили в сушильній печі при 100 ° C протягом 1 години і після продукт з подальшою окислювальною обробкою, цей процес відбувався при 550 ° C протягом 30 хв. Вихід після очисних обробок при використанні різних тиску сумішей газів високої чистоти 60%Ar - 40% H<sub>2</sub> протягом 5 хв тривалості дуги показаний на рисунку 4.4. Це видно з кривих на рисунку 6, що є помітна різниця в виході приблизно від 100 до 350 МБар газової

суміші, що використовується при використанні каталізатора в препаратах, незалежно від струму, що використовується для дуги. З підвищенням струму дуги збільшується і вихід. Максимальна різниця між виходами з каталізатором і без нього спостерігається близько 250 МБар тиску газу для всіх використовуваних різної щільності струму. Хороший діапазон врожайності для всіх виробничих циклів, здається, становить приблизно від 250 до 400 МБар тиску газу.

Рис. 4.4. Графік виходу вуглецевих нанотрубок з каталізатором і за його відсутності протягом 5 хвилин протікання процесу

#### 4.4 Висновки до розділу

Ця конструкція пристрою отримання нанотрубок абсолютно відрізняється від інших повідомлених і використовується для збільшення робочого часу та врожайності. Даний пристрій здатний компенсувати люфт свинцевого гвинта і, таким чином, дозволяє регулювати точність зазору до допусків мікрометра. В результаті цього, вихід якісного продукту буде значно вищим при витрачанні меншої кількості часу та сировини для синтезу.

#### ВИСНОВКИ

Вуглецеві нанотрубки – неймовірно перспективна пошукова галузь в сфері матеріалів. При їх використанні можна досягти значних результатів в електроніці, приладобудівництві та багатьох інших сферах.

При ознайомленні з різними методами виробництва нанотрубок можна зробити наступні висновки:

- За використання методу хімічного осадження з парової фази нанотрубки можуть вирощуватись безпосередньо на потрібному субстраті. Окрім цього, за допомогою даного методу можна отримувати вертикально орієнтовні нанотрубки. Ці переваги роблять метод найбільш оптимальним для його використання в промислових масштабах. Але при цьому є достатня кількість факторів, які мають значний вплив на кінцевий результат. До них відносяться: температура в синтезі, матеріали каталізаторів та підкладки. В залежності від їх зміни можна отримати бажані результати в необхідній кількості.
- Метод лазерної абляції здатний виробляти 500 мг одностінних вуглецевих нанотрубок за 5 хв з чистотою аж до 90%. Це неймовірний результат, який залежить від багатьох факторів. Так, наприклад, при підвищенні температури за використанням гелію, як інертного газу, будь-яка зміна в синтезі нанотрубок буде відсутня і при підвищенні температури синтезу використання даного газу є недоцільним.
- В методі дугового розряду на результат впливає велика кількість факторів. Наприклад, для синтезу одностінних вуглецевих нанотрубок потрібно використовувати дорогі матеріали в якості каталізатору, тоді як для багатостінних нанотрубок використання каталізаторів є не обов'язковим. Подібна ситуація відноситься і до використання газів. Гелій та аргон широко

використовуються для виробництва одностінних вуглецевих нанотрубок, тоді як водень та аргон популярні для виробництва багатостінних нанотрубок. Але використання чистого водню не є оптимальним, оскільки це є несприятливим для масового виробництва одно/багато – стінних нанотрубок через нестабільність плазми в методі дугового розряду. Гелій, повітря та водень зазвичай використовуються для виробництва багатостінних вуглецевих нанотрубок.

Приведений в дипломному проекті пристрій здатний виробляти значну кількість нанотрубок при меншій витраті сировини. Окрім цього, за використання гелію та аргону цей вихід ще більше зросте.

В подальшому розвитку синтезу вуглецевих нанотрубок можуть використовуватися методи з використанням відновлюваних та природних джерел енергії, що є, безперечно, ще більш ефективним методом для створення не лише нанотрубок, а й решти вуглецевих сполучень.

#### РЕФЕРАТ

**Ключові слова:** вуглецеві нанотрубки, одностінні нанотрубки., багатостінні нанотрубки, багтошарові нанотрубки, дуговий розряд, лазерна абеляція, фізичне осадження з парової фази.

**Короткий зміст роботи:** Дипломна робота присвячена вивченню та дослідженню фізичних методів виробництва вуглецевих нанотрубок.

У вступі представлена інформація про вуглецеві нанотрубки, їх характеристики і показана актуальність даної теми. В першому розділі представлені основні фізичні методи отримання вуглецевих нанотрубок, їх переваги та недоліки та способи покращення. В другому розділі приведений вплив технологічних параметрів на ріст вуглецевих нанотрубок.

#### SUMMARY

##### Device for nanotubes manufacturing

The diploma project of first educational level “Bachelor” by specialty 171 Electronics, specializations Electronic Devices Kyryk Volodymyr Olexandrovich. National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”. Faculty of electronics, Department of Electronic Devices and Systems. Academic group DE-61. – Kyiv: Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, 2020. – p. , ill. , tables.

**Carbon nanotubes (CNTs)** are tubes made of carbon with diameters typically measured in nanometers.

This material first became known in 1992. Carbon nanotubes can be single-walled and multi-walled (SWCNT and MWCNT).

Single-walled nanotubes are the simplest type of nanotubes. Most of them have a diameter of about 1 nm at a length that can be several thousand times greater. The structure of single-walled nanotubes can be represented as the wrapping of a hexagonal graphite (graphene) grid, the basis of which consists of hexagons with carbon atoms placed at the vertices of the corners, in a seamless cylinder. The upper

ends of the tubes are closed by hemispherical caps, each layer of which is made up of hexagons and pentagons that resemble the structure of half a fullerene molecule.

Typical structure of single-walled carbon nanotube (SWCNT)

Multiwalled nanotubes consist of several layers of graphene folded in the form of a tube. The distance between the layers is 0.34 nm, ie the same as between the layers in crystalline graphite.

There are two models that are used to describe their structure. Multilayer nanotubes can be several single-layer nanotubes nested in each other (so-called "matryoshka").

Otherwise, one "sheet" of graphene wraps around itself, which is similar to the scroll of parchment or newspaper (model "parchment").

Structure of multi-walled carbon nanotube ("matryoshka")

In addition to the distribution of nanotubes by the number of walls, there are also characteristics of the structures by which they can be distributed:

1. By type of ends of carbon nanotubes are:

- open;
- closed (ending in a hemisphere, which can be considered as half of a fullerene molecule).

2. By electrical properties:

- metal ( $n - m$  is divisible by 3);
- semiconductor (the remaining  $n$  and  $m$ ).

The numbers  $n$  and  $m$  determine the chirality index - the lack of symmetry relative to the right and left sides. Knowing the values of the chirality indices, you can determine the diameter of the nanotube:

Besides, we have 3 methods synthesis of nanotubes: arc discharge, laser ablation and chemical vapor deposition.

The essence of method arc discharge is allowing to obtain the obtained carbon nanotubes in the plasma of the arc discharge, palating in the helium atmosphere, on technological installations for large fullerenes. But this method uses other modes of arc combustion: low current strength of the arc growth, the value of the height of the helium pressure ( $\sim 500$  Torr) and a similar large diameter.

When using the arc discharge method, one of the graphite electrodes (namely the anode) contains catalyst particles such as Fe, Ni, Co or rare earth elements.

Structure scheme of arc discharge method

The main conditions of synthesis are:

- Flow of a mixture of argon (60%) and helium (40%);
- Catalyst (the most optimal catalyst is an alloy of iron and yttrium);
- The temperature in the arc - 6000 °C.

The anode material is a long graphite rod with a diameter of 8 to 10 mm. The cathode rod is much shorter, and its diameter is usually 9 mm. When an arc discharge occurs, intensive evaporation of the anode material begins. Part of the evaporation products is deposited on the walls of the chamber, and the other part remains on the surface of the cathode. If a metal (for example, cobalt, nickel or others) is added to the graphite anode as a catalyst, the final product will be single-walled carbon nanotubes.

Despite the fact that the method of arc discharge has a wide range of applications due to the variety of catalysts and gas phases, it remains the problem of synthesis of uniform and pure single-walled carbon nanotubes. As a result of the search for a solution, another method of synthesis was invented, which was called pulsed laser ablation. This method is able to produce 500 mg of single-walled carbon nanotubes in 5 minutes with a purity of up to 90%.

Structure scheme for laser ablation method

The usual parameters of the laser are as follows:

- wavelength of oscillations - 1064 or 532 nm;
- repetition frequency - 10 Hz;
- maximum half of the field width (FWHM) - <10 ns;
- the diameter of the focused beam on the target spot is 3-8 mm.

Chemical vapor deposition is the last method of producing carbon nanotubes.

Structure scheme of chemical vapor deposition method

The growth of carbon nanotubes when using this method consists of alternating processes of dissociation-diffusion-deposition of elemental carbon, followed by diffusion into the cluster and the growth of carbon nanotubes. The main parameters of the chemical deposition method are saturation of the carrier gas with reagents, the presence of a catalyst, a certain pressure in the reactor chamber and the required growth temperature.

To initiate the growth of nanotubes, 2 gases are introduced into the reactor:

- technological, such as ammonia, nitrogen or hydrogen.
- gas containing carbon. These include acetylene, ethylene, ethanol.

Carbon nanotubes are widely used in electronics. They are used in the creation of individual elements and in the design of integrated systems.

One of possible ways to use carbon nanotubes in electronic is anode materials of lithium batteries.

Carbon and graphite are used as materials for lithium-ion batteries. Carbon-graphite materials can create batteries with a capacity of up to 372 mA/h, which correspond to the chemical formula  $\text{LiC}_6$ .

There are two main factors that create prospects for the use of carbon nanotubes:

- high electronegativity of nanotubes in comparison with electronegativity of carbon;
- high degree of filling of adsorption sites.

It was determined that the capacity of lithium batteries depends on the number of layers of the multiwall nanotube.

Also based on the results of the experiment, the following results became known:

- multi-walled carbon nanotubes can create batteries with a capacity of up to 190-200 mA / h;
- oxidation in air allows to increase the capacity of batteries to 310-340 mA / h (provided that the ends of the nanotubes are open);
- chemical oxidation is not effective enough;

Thus, the creation of lithium batteries based on single-walled nanotubes is a very promising area, but requires the study of mechanisms that reduce reversible capacity.

Another way to use carbon nanotubes in electronic is to create a transistor based on carbon nanotubes.

The oldest methods of manufacturing field-effect transistors from carbon nanotubes involved pre-application of parallel strips of metal on a substrate of silicon dioxide, and then the application of carbon nanotubes on top randomly. Semiconductor carbon nanotubes trapped in two metal bands meet all the requirements for a rudimentary field-effect transistor. One metal strip is the leakage contact and the other is the drain contact. The silicon oxide substrate can be used as a gate oxide, and the addition of a metal contact on the reverse makes the semiconductor CNT transient.

In the end I would like to add about the device for nanotubes manufacturing and we will consider a device on an example of a method of an arc discharge.

The outer diameter and length of the device are 243 mm and 472 mm, respectively. The wall thickness of the chamber and the length of the apparatus are 0.3 cm and 122.5 cm, respectively, and are made of stainless steel 304. The chamber is wrapped with a coil of copper pipe ( $\varnothing$  0.25 inches) 28 meters long. The cathode ray tube is also cooled by a water bath and circulated by an electric pump to avoid a high temperature gradient. The design of the chamber made it easy to control the distance between the two electrodes by a stepper motor on one axis, controlled by the NC program.

Structure scheme of device for CNT manufacturing  
a – vacuum outlet, b – gas inlet, c – indicators of pressure,  
d – cathode inlet and outlet coolant water, e – sealed quartz window,  
f – high purity copper shaft coating with nickel layer,  
g – high purity copper tube isolated from the chamber,  
h – feed through, i – lead screw, j – stepper motor,  
l – sealed flange cover, m – stainless

This design is completely different from other reported and is used to increase working hours and productivity. A rotary vacuum pump was used to evacuate the chamber to about 1000 MBar. Then high-purity argon and hydrogen gas was introduced at 200 MBar, MBar, 100 MBar, -200 MBar and -100 MBar. The graphite electrodes used in this study are made of high purity graphite. Then an anode with a diameter and a length of 8 mm and 80 mm, respectively, and a cathode with a diameter and a length of 25 mm and 20 mm, respectively.





---

|    |   |                      |  |            |       |
|----|---|----------------------|--|------------|-------|
| 10 | 2020-bachelor-EDD_Osokin_Manipulyator_fch | ID файлу: 1004076725 | Institution: National Technical Univer                               | 62 Джерело | 0.41% |
| 14 | Диплом_Тарасюк                            | ID файлу: 5975922    | Institution: National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytech | 2 Джерело  | 0.2%  |
| 19 | Студентська робота                        | ID файлу: 2000194    | Institution: Lviv Polytechnic National University                    |            | 0.11% |
| 23 | Студентська робота                        | ID файлу: 107835     | Institution: Lviv Polytechnic National University                    | 5 Джерело  | 0.07% |

## Цитати

Цитати 2

1 3.6. Структурне зображення транзистора на нанотрубках (1 – підкладка (Si); 2 – ізолюючий шар; 3 – керуючий затвор; 4 – стік; 5 – нанотрубка; 6 – витік) [19] Транзистори на нанотрубках демонструють набагато кращі характеристики порівняно з транзисторами з кремнію.

2 Carbon nanotubes (CNTs) are tubes made of carbon with diameters typically measured in nanometers.