

Функціональні матеріали для високоенергетичної електроніки

Лекція 14 - 15

Вуглецеві наноматеріали (наноматеріали із карбону). Алотропні модифікації карбону. Алмаз. Карбін. Графен. Властивості фулеренів, їх застосування та методи отримання. Методи отримання фулеренів. Застосування фулеренів.

Нанотрубки. Механізм росту, розділення та очищення нанотрубок.

Властивості нанотрубок та їх застосування

1.Алотропні модифікації карбону

Вуглецеві наноматеріали, до числа яких належать фулерени, фулерити і нанотрубки, активно досліджуються як унікальні об'єкти нанотехнології. Властивості даного виду молекул незвичайні і багато в чому унікальні. До недавнього часу вважалося, що вуглець може існувати лише в трьох формах - у вигляді графіту, алмазу і карбін. Але експериментальні дослідження останніх років похитнули цю впевненість. Карбон (C) або вуглець – хімічний елемент 4-ї групи головної підгрупи 2-го періоду періодичної системи Менделєєва, порядковий номер 6, атомна маса – 12 а. о. м. Карбон є одним із поширених елементів земної кори, складаючи близько 0,1 % її маси. Сполуки вуглецю є основою всіх живих організмів. Вуглець, на думку більшості вчених, має найбільше число алотропних модифікацій (більше 8 вже виявлені). Аллотропні модифікації вуглецю за своїми властивостями найбільш радикально відрізняються одна від одної, від м'якого до твердого, непрозорого до прозорого, абразивного до мастильного, недорогого до дорогого. Ці алотропії включають аморфні аллотропії вуглецю (вугілля, сажа), нанопилі, кристалічні алотропії - нанотрубка, алмаз, фулерени, графіт, лонсдейліт . Алотропні модифікації у

Алотропні модифікації карбону за своїми властивостями найбільш радикально відрізняються один від одного, від м'якого до твердого, непрозорого до прозорого, абразивного до мастильного, недорогого до дорогого.

Гібридизація орбіталей – суперпозиція різних, але близьких за енергією орбіталей цього атома, з виникненням тієї самої кількості числа нових гібридних орбіталей, однакових за енергією. Гібридизація атомних орбіталей відбувається при виникненні ковалентних зв'язків між атомами.

Алотропія (від грец. Аллос - «інший», тропос - «поворот, властивість») - існування двох і більше простих речовин одного і того ж хімічного елемента, різних за будовою і властивостями - так званих алотропних модифікацій або форм

Лонсдейліт — алотропна гексагональна модифікація вуглецю з гомодесмічною кристалічною структурою, в якій атоми С перебувають у sp^3 -гібридизації і зв'язані з іншими чотирма атомами С σ -зв'язками, як і у алмазі, але розташовані дещо інакше. Грати алмазу і лонсдейліта відрізняються способом упаковки. Для лонсдейліта характерна двошаровий упаковка типу (... ABAB ...), де кожний наступний тетраедричний шар повернутий на 60° по відношенню до попереднього. Для алмазу - тришарова упаковка типу (... ABCABC ...), де всі шари побудовані з однакових координаційних тетраедрів.

sp^3 -гібридизація відбувається при змішуванні однієї s - і трьох p -орбіталей (рис. 1. а). Виникає чотири однакові орбіталі, розміщення одна щодо іншої під кутами тетраедрів $109^\circ 28'$. Прикладом sp^3 -гібридизації є кристалічна ґрат-ка типу алмазу.

sp^2 -гібридизація відбувається при змішуванні однієї s - і двох p -орбіталей (рис. 1. б). Утворюється три гібридні орбіталі з осями, розташованими в одній площині й спрямованими до вершин трикутника під кутом 120° . Негібридна p -атомна орбіталь перпендикулярна до площини і, як правило, бере участь в утворенні π -зв'язків. Прикладом sp^2 -гібридизації є графіт.

sp -гібридизація відбувається при змішуванні однієї s - і однієї p -орбіталей (рис. 1. в). Утворюються дві рівноцінні sp -атомні орбіталі, розміщені лінійно під кутом 180° і спрямовані в різні боки від ядра атома. Дві інші негібридні p -орбіталі розміщені у взаємно перпендикулярних площинах. Прикладом sp -гібридизації є карбін або насичені полімери.

Ці основні типи гібридизації є лише наближеним якісним уявленням. Для конкретної молекули чи конкретного кристала співвідношення між атомними орбіталями в складі молекулярних орбіталей та кути між хімічними зв'язками визначаються конкретними квантово-хімічними розрахунками та симетрією хімічних структур.

Алотропія - існування одного й того самого хімічного елемента у вигляді двох і більше простих речовин, різних за будовою і властивостями, - так званих алотропічних (алотропних) модифікацій або форм. Явище алотропії обумовлено або різним складом молекул простої речовини (алотропія складу), або способом розміщення атомів чи молекул у кристалічній ґратці (алотропія форми).

Розглянемо алотропні модифікації карбону, що становлять значний інтерес з точки зору їх застосування в електроніці.

2. Алмаз

Алмаз - кристалічна речовина, прозора, сильно переломлює промені світла, дуже тверда, не проводить електричного струму, погано проводить тепло, $\rho = 3,5 \text{ г/см}^3$; $T_{\text{пл.}} = 3730 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип.}} = 4830 \text{ }^\circ\text{C}$. У структурі алмазу кожний атом вуглецю знаходиться в стані sp^3 -гібридації і має чотирьох сусідів, які розташовані у вершинах правильного тетраедра, весь кристал являє собою тривимірний каркас, з цим пов'язана висока твердість алмазу, найвища серед природних речовин. Кристалізується у вигляді двох поліморфних модифікацій - кубічної і гексагональної (рис. 2). Алмаз - найтвердіша з відомих у природі речовин.

Елементарна комірка просторової кристалічної ґратки алмазу є гранецентрований куб з 4 додатковими атомами, розташованими всередині куба, на $1/4$ великих діагоналей. Розмір ребра елементарної комірки $a_0 = 0,357 \text{ нм}$ (при $T = 250^\circ\text{C}$ і $P = 1 \text{ атм}$). Найкоротша відстань між двома сусідніми атомами $c = 0,154 \text{ нм}$. Атоми вуглецю в структурі алмазу утворюють міцні ковалентні зв'язки з чотирма сусідніми атомами, спрямованими під кутом $109^\circ 28'$ один відносно одного. Теплопровідність чистої міді становить $380\text{-}390 \text{ Вт/(м}\cdot\text{K)}$

Виняткова твердість алмазу (алмазний порошок як відхід при обробці природного алмазу, так і отриманий штучно) набуває застосування у промисловості: його використовують як абразив, для виготовлення ножів, свердел, різців, точильних дисків і тому подібних виробів, тому що вони ріжуть швидше і служать довше. Деякі застосування алмазних матеріалів наведені у табл. 2.

Алмази використовують для створення покриттів, застосовуваних у реактивних літаках і космічних кораблях, включаючи станцію Pioneer, запущену в 1978 році з метою вивчення Венери, яка повинна була витримувати екстремальні температури і умови.

Перспективне використання алмазу в елементах мікрое-лектроніки, особливо у пристроях із потужними струмами і високовольтній електроніці через високі значення пробивної напруги і теплопровідності. При виготовленні напівпровідникових приладів на основі алмазу використовуються легований бором алмаз, що має p -тип провідності, або фосфором – n -тип. Через велику ширину забороненої зони алмазні світлодіоди працюють в ультрафіолетовій області спектра.

Крім того, до високотехнологічних галузей застосування технічних алмазів відносять прецизійну механічну обробку з малими допусками керамічних деталей для аерокосмічної промисловості, радіаторів для електронних ланцюгів, лінз для устаткування лазерного випромінювання; полірування кремнієвих пластин і дисководів; ряд операцій в комп'ютерній промисловості. Алмази, отримані методом CVD, можна застосовувати для виготовлення дуже потужних лазерів. Алмазні комп'ютерні чіпи більш довговічні, тому що вони можуть працювати при температурі до 1000 °C, у той час як кремнієві комп'ютерні чіпи виходять із ладу приблизно при 150 °C. Це означає, що алмазні комп'ютерні чіпи, ймовірно, зможуть працювати на більшій тактовій частоті або швидкості і зможуть перебувати у навколишньому середовищі з високою температурою.

3. Карбін

Про карбін та його властивості відомо небагато, в природі його сліди були зафіксовані в деяких метеоритах та хмарах міжзоряного пилу, а в лабораторних умовах вдалося синтезувати ланцюги карбіну з максимальною довжиною 44 атоми. Карбін представляє собою білий порошок, що складається з ланцюгів з'єднаних атомів вуглецю подвійним або чергуванням потрійного та одинарного зв'

Група вчених на чолі з Мінгджі Луї встановила, що молекули карбіну майже не розтягуються, є гнучкими, міцними $6,0-7,5 \cdot 10^7$ Н·м/кг, що майже вдвічі більше за графен ($4,7-5,5 \cdot 10^7$ Н·м/кг), та хімічно стійкими. Установлено, що при вигинанні ланцюга карбіну, внаслідок появи додаткових напружень між атомами вуглецю, змінюється ширина забороненої зони, і в ньому проявляються напівпровідникові властивості. Використовуючи таку особливість даний матеріал може застосовуватися при виготовленні різних мікроелектромеханічних систем, наприклад датчика положення. Можна створити ефективні сховища для водню, синтезуючи атоми кальцію з карбіном. Подібно до графену карбін має велику питому поверхню, оскільки його товщина становить один атом вуглецю, внаслідок цього він може використовуватися в пристроях збереження електричної енергії - акумуляторних батареях, супер-конденсаторах тощо

Графіт - м'яка речовина сірого кольору зі слабким металевим блиском, добре проводить електричний струм і тепло, має густину $\rho = 2,09-2,23$ г/см³.

Як і в алмазі, у графіті кожен атом вуглецю утворює один з одним чотири зв'язки. Однак ці зв'язки не однакові. Три з них є σ -зв'язками, утвореними в результаті перекривання sp^2 -орбіталей атомів вуглецю. Усі вони розміщуються в одній площині під кутом 120° , утворюючи безперервну плоску сітку, що складається з правильних шестикутників, у кутах яких знаходяться атоми вуглецю. Четвертий π -зв'язок утворюється за рахунок перекривання пелюстків p -орбіталей вище і нижче від площини, у якій розташовані атоми вуглецю (рис. 3). π -зв'язок утворює суцільну електронну хмару по всьому шару атомів вуглецю, як і у випадку металевих зв'язку. Вуглецеві шари графіту пов'язані дуже слабкими силами міжмолекулярної взаємодії. Ці особливості будови графіту й обумовлюють такі його властивості, як електропровідність, шаруватість тощо.

Графіт є сильно анізотропним твердим тілом. Міжплощинна відстань між шарами становить 0,335 нм порівняно з відстанню між атомами 0,142 нм.

У перпендикулярному напрямку до моношарів вуглецю графіт має напівпровідникові властивості, провідність якого визначається позитивно зарядженими дірками. У зв'язку з цим електропровідність графіту в паралельному напрямку відносно шарів приблизно на два - три порядки перевищує провідність ніж у перпендикулярному. У монокристалі графіту тепло переноситься, головним чином, уздовж шарів атомів вуглецю, що приводить до анізотропії теплопровідності. Електропровідність і теплопровідність графіту мають різну природу. Остання визначається тепловими коливаннями ґраток монокристала.

Графіт широко використовується у радіотехнічній промисловості при виготовленні плівкових і об'ємних резисторів, в основу яких покладений високий питомий опір графіту. Цей тип резисторів успішно застосовується в широкому спектрі промислової і побутової електроніки, починаючи від джерел живлення і закінчуючи професійними підсилювачами і телекомунікаційним обладнанням.

З графіту виготовляють тиглі, човники для виробництва надтвердих сплавів. Він на дотик слизький (жирний) і завдяки такій властивості він використовується як суха змащувальна речовина, яка покращує антифрикційні властивості і до того ж має гарні електропровідні властивості.

5. Графен

Графен – представляє собою двовимірну гексагональну кристалічну решітку товщиною в 1 атом, тобто це шар атомів вуглецю у структурі графіту (рис. 4). Безопори графен має тенденцію згортатися, але може бути стійким на підкладці. А. К. Гейму і К. С. Новосьолову у 2010 році була присуджена Нобелівська премія з фізики за «передові дослідження з двовимірним матеріалом – графеном», який був відкритий у 2004 році.

При отриманні графену виникають труднощі у тому, щоб отримати саме один шар атомів вуглецю. У домашніх умовах такий експеримент також можна провести, для цього треба клейка стрічка (скотч) і графіт (стержень звичайного олівця).

Приклеївши скотч до поверхні графіту, ви отримаєте на ньому сірий відбиток, у якомусь місці буде моношар атомів вуглецю, тобто графен. Цей метод отримання графену називається методом липкої стрічки або мікромеханічного розшарування, але для промислового виробництва такий спосіб не підходить. Один із методів отримання - термічне розкладання карбіду кремнію (SiC) при температурах близько 3070 К, що робить сам процес енергозатратним і вимагає особливих термостійких матеріалів. Також можна використовувати метод радіочастотного плазмохімічного осадження з газової фази або осадження при високому тиску й температурі (для отримання плівок великої площі). За рахунок того, що графен легко відшаровується, створення на його базі комп'ютерів буде, можливо, подібне до друку документів на струменному принтері. Саме такий підхід до створення графенових схем запропонували дослідники з Кембриджського університету (Великобританія). Але пошуки ідеального технологічного процесу виготовлення графену ще тривають.

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. Графен у зовсім недалекому майбутньому цілком може стати базою наноелектроніки, яка прийде на зміну кремнієвій електроніці - потенціали для зростання «продуктивності» кремнію вже вичерпуються, тому зміна поколінь, можливо, вже не за горами. Використання графену як ключового матеріалу транзисторів та інших напівпровідникових приладів має величезний потенціал для того, щоб його можна було розглядати як гідну заміну кремнієвим технологіям. Саме цей потенціал і перспективи привертають увагу таких виробників напівпровідникової продукції, як IBM, Samsung, Texas Instruments і Intel.

Наприклад, компанія Samsung Electronics проводить розробки зі створення на його основі гнучких екранів (графен замінить оксиди індію та олова). Такий екран зможе змінатися практично необмежену кількість разів, не втрачаючи своїх властивостей.

Однак найперспективніший напрямок використання графену - створення надшвидких графенових транзисторів і процесорів на їх основі.

Новий польовий транзистор був розроблений на основі графену командою вчених Манчестерського університету, яку очолюють лауреати нобелівської премії професори А. Гейм і К. Новосьолов (рис. 5). Він складається з двох шарів графену, що розділені шаром діелектричного матеріалу (нітрид бору або дисульфід молібдену). Вийшов керований тунельний діод, у якому електрони від одного

При прикладенні до поверхні графенової плівки електричного потенціалу певної величини відбуваються сильні зміни величини енергетичного бар'єра тунелювання електронів. У результаті чого вийшов вертикальний польовий транзистор, що працює при кімнатних температурах, що в майбутньому зможе підвищити ступінь інтеграції електронної техніки. Відомості інших вчених свідчать про створені графенові транзистори, які здатні працювати на частотах від 100 до 300 ГГц, з рухливістю носіїв заряду більше ніж $10^6 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ при низьких температурах.

Проблемою розроблених графенових транзисторів є те, що вони пропускають високі значення електричних струмів, тому не можуть монтуватися на кристали сучасних комп'ютерних мікросхем, через те що кристали чіпів розплавляються менш ніж за 1 секунду. Іншою перешкодою для використання графену як альтернативи кремнієвій електроніці є відсутність енергетичної щілини між зоною провідності і валентною зонами, що розсіювання потужності у вимкненому стані.

Вуглець не має рівних собі як провідного матеріалу із настільки тонкою і жорсткою структурою, особливо у формі графену та деяких типів нанотрубок. Поєднання двох видів дасть величезний потенціал таким електронним компонентам, як суперконденсатори, оскільки завдяки масивній площі поверхні він може зберігати величезні обсяги енергії у невеличкому об'ємі. Були вирощені нанотрубки на шарі графену (рис. 6), кріплення яких відбувається за рахунок кілець із семи атомів, таким чином було створено новий гібридний матеріал – безшовний провідник. Цей гібрид може бути найкращим можливим матеріалом для багатьох приладів збереження енергії та електроніки (електродів для акумуляторів та приладів).

Вирощений ліс нанотрубок може становити до 120 мкм у висоту, за рахунок чого дуже зростає загальна площа поверхні (рис. 6 б).

Також графен можна використовувати як підкладки при проведенні біологічних досліджень за допомогою просвічуючої мікроскопії.

На основі графену отримані нові матеріали – графан і флюорографен, в яких упорядковано розміщуються атоми водню та фтору. Велика щільність атомів водню у графані, які знаходяться з обох сторін графенової площини, при цьому sp^3 -гібридизовані атоми вуглецю зміщуються в площині вгору та вниз (рис.7 а), привертає увагу вчених з метою розроблення засобів для зберігання водню.

Також були проведені дослідження графану з приєднаними атомами літію, натрію і калію. Отримано, що на атомах металів може адсорбуватися молекулярний водень (рис. 7 б). Проблема агрегування (зв'язування) атомів металів у кластери на графані відсутня, оскільки кожен атом вуглецю зв'язаний з воднем, що обмежує рух металу по поверхні графану. Було показано, що така структура може утримувати до 6,1 вагового відсотка водню, що становить 0,074 кілограми молекулярного водню на 1 літр.

6. Властивості фулеренів, їх застосування та методи отримання

У 1985 році група дослідників - Роберт Керл, Харолд Крото, Річард Споллі, Хіс і О'Брайєн (у 1996 р. присуджена Нобелівська премія з хімії) - досліджували мас-спектри парів графіту, отриманих при лазерному опроміненні (абляції) твердого зразка, і виявили піки з максимальною амплітудою, що відповідали кластерам з 60 і 70 атомів вуглецю. Вони припустили, що ці піки відповідають молекулам C_{60} і C_{70} і висунули гіпотезу, що молекула C_{60} має форму зрізаного ікосаедра симетрії I_h (рис.

Для молекули C_{70} була запропонована структура з більш витягнутою еліпсоїдальною формою симетрії D_{5h} . Такі з'єднання отримали назву фулеренів, а найбільш поширена молекула C_{60} - бакмінстерфулерену, на ім'я американського архітектора Річарда Бакмінстера Фулера, який застосовував для спорудження куполів своїх будівель п'яти- і шестикутники, які є основними структурними елементами молекулярних каркасів усіх фулеренів.

I, I_h - сукупність поворотних осей в ікосаедр або додекаедр (поворотні осі 2-го, 3-го і 5-го порядків); D_n - є групою C_n (циклічні групи - групи з єдиним особливим напрямом, представленим поворотною віссю симетрії) з додатковими n осями симетрії другого порядку, перпендикулярними вихідної осі. D_{nh} - також має горизонтальну площину симетрії.

Фулерени (бакмінстерфулерени, бакіболи, футболени) - це молекулярні сполуки, які належать до класу алотропних форм вуглецю і представляють собою опуклі замкнуті багатокутники, що складаються з парного числа трьохкоординованих атомів вуглецю (рис. 9).

У молекулах фулеренів атоми вуглецю розташовані у вершинах правильних шести- і п'ятикутників, з яких складається поверхня сфери або еліпсоїда. Самий симетричний і найбільш повно вивчений представник сімейства фулеренів - фулерен C_{60} , в якому вуглецеві атоми утворюють зрізаний ікосаедр, що складається із 20 шестикутників і 12 п'ятикутників (тобто кожен атом вуглецю фулерену C_{60} належить одночасно двом шести- і одному п'ятикутнику) і нагадує футбольний м'яч. Сполуки, що складаються із менше ніж 60 атомів вуглецю є нестійкими. Радіус молекули $C_{60} = 0,3512$ нм.

У молекулі C_{60} атоми вуглецю 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 п'ятикутником і шестикутником ($0,139 \pm 0,001$ нм).

П'ятикутники між собою не з'єднуються, а шестикутники дещо відрізняються від правильних.

Фулерен C_{60} має чорний колір, в інертному середовищі стійкий до 1200 К, густина $1,69$ г/см³ (для порівняння у графіту – $2,3$ г/см³, алмазу – $3,5$ г/см³), ширина забороненої зони $1,5$ еВ, має низьку теплопровідність та нерозчинний у воді. C_{60} після обробки високим тиском має високі значення твердості, у декілька разів більшу твердості алмазу.

Наступним за поширеністю є фулерен C_{70} , що відрізняється від фулерену C_{60} вставкою з 10 атомів вуглецю в екваторіальну область C_{60} , в результаті чого молекула C_{70} виявляється витягнутою і нагадує своєю формою м'яч для гри в регбі або диню. Складається із 25 шестикутників і 12 п'ятикутників.

Фулерени малорозчинні у воді і розчиняються в ряді органічних розчинників. Установлено, що фулерени C_{60} і C_{70} погано розчиняються в полярних розчинниках (типу спиртів), в ацетоні і т. п., однак мають високий показник розчинності в толуолі, тетрахлоретані та в інших розчинниках. Із підвищенням температури розчинність фулеренів знижується.

Так звані вищі фулерени, що містять більшу кількість атомів вуглецю (до 400), утворюються в значно менших кількостях і часто мають досить складний ізомерний склад. Серед найбільш вивчених вищих фулеренів можна виділити C_n , $n = 74, 76, 78, 80, 82, 84, 90, 94$ і 96 .

C_{60} при кристалізації із розчину або газової фази утворюють молекулярний кристал під назвою **фулерит** (має модифікації – ГЦК(гранецентрована кристалічна решітка) з $a = 1,417$ нм, гексагональну, ОЦК(об'ємноцентрована) і ПК(примітивна) (рис. 10)).

Кристалічна ґратка м'яка і може подібно до графіту, стискатися. Між молекулами фулерену в кристалі існує слабкий ван-дер-ваальсівський зв'язок, обумовлений тим, що в електрично-нейтральній молекулі негативний заряд електронів і позитивний заряд ядра рознесені в просторі. У результаті, молекули можуть поляризувати одна одну, тобто приводити до зміщень у просторі центри позитивного і негативного зарядів, що обумовлює їх взаємодію.

При кімнатних температурах кристал C_{60} має ГЦК решітку (стала ґратки $a_1 = 1,415$ нм), а при зниженні температури відбувається фазовий перехід першого роду ($T_{кр} \approx 260$ К) і кристал C_{60} змінює свою структуру на просту кубічну ($a_2 = 1,411$ нм). При температурі $T > T_{кр} = 260$ К молекули C_{60} хаотично обертаються навколо свого центру рівноваги з частотою 10^{12}с^{-1} , а при її зниженні до критичної дві осі обертання заморожуються. Повне заморожування обертань відбувається при 165К. При $T = 86$ К в результаті фазового переходу кристал стає склоподібним.

Кристалічна будова C_{70} при температурах порядку кімнатної має ОЦК-ґратку з невеликою домішкою гексагональної фази.

Твердий фулерит є напівпровідниковим матеріалом з шириною забороненої зони 1,5 еВ і може використовуватися в оптоелектронних приладах, оскільки реагує навіть на видиме світло.

Фулерени хімічно-нейтральні, і можуть лише вступати в реакції приєднання. В середину молекули C_{60} можуть поміститися деякі атоми металів (La, Gd, Be, Ca) та інертних газів (He, Ne, Ar, Kr, Xe), такі молекули називаються **ендофулеренами** (ендоендральне з'єднання, ендоендрал) -це фулерен, що містить в середині себе один або кілька атомів або молекул. Синтезовані ендофулерени мають сегнетоелектричні, парамагнітні, і діамагнітні властивості, завдяки чому вони застосовуються в електроніці.

Поєднання фулеренів із металами називається **фулеридами** (позначаються $M@C_{60}$). В результаті взаємодії металу із вуглецевим каркасом, метал має позитивний заряд та зміщений відносно центру фулерену. Лужні метали утворюють MC_{60} , M_3C_{60} , де M - атом лужного металу, при високих тисках формуються M_4C_{60} і M_6C_{60} , із перебудовою кристалічної структури. У 1991 р. було встановлено, що легування твердого C_{60} невеликою кількістю лужного металу призводить до утворення матеріалу із металічною провідністю, який при низьких температурах переходить в надпровідник. Легування проводять парами металів при високих температурах, при цьому формується структура типу M_3C_{60} . Першим таким металом був калій, перехід сполуки K_3C_{60} у надпровідний стан відбувається при температурі 19 K, це рекордне значення для молекулярних надпровідників. Структура $RbCs_2C_{60}$ стає надпровідної вже при 33 K, а сплав $RbTiC_{60}$ - при 42,5 K. Але такі фулериди дуже чутливі до впливу атмосферного повітря та пари води.

Приєднання до C_{60} радикалів, які містять метали платинової групи, дозволяє отримати феромагнітні матеріали на основі фулерену.

Гіперфулерени - високосиметричні фулерени C_{240} , C_{540} , C_{960} , які містять всередині себе більш дрібні фулерени C_{60} , C_{70} , та інші. Такі сполуки називають «матрьошка», «цибулина», а також «екзофулерен». Позначаються $C_{60}@C_{240}$.

Чудові можливості надають **гідрофулерени** (різні типи сполук фулерену з воднем). Завдяки компактному і безпечному зберіганню водню в цих матеріалах стає можливим перехід до епохи сонячно-водневої енергетики. Гідрофулерени дають можливість безпосереднього перетворення сонячної енергії та застосування водню як екологічно чистого палива та енергоносія.

Теоретично фулерен можна нагідризувати до 7,7 мас.% H_2 . На практиці отримують з'єднання $C_{60}H_{2-48}$, що містять 0,28-6,25 мас.% H_2 . Гідрофулерени $C_{60}H_{10-26}$ - це коричневий порошок з ГЦК-ґраткою, збільшення кількості водню приводить до формування ОЦК-ґратки, що являє собою білий порошок.

7. Методи отримання фулеренів

При формуванні C_{60} вважали, що відірвані від шару графіту при абляції плоскі шари із шестикутною структурою згортаються в чашечки - половинки фулерену C_{60} , які з'єднуються з меншими фрагментами графіту в цілий фулерен.

Проведені експерименти показали, отримання C_{60} за зовсім різних умов (згоряння бензолу, абляція полімерів, вищих оксидів вуглецю та C_2H_2) свідчать про наявність інших шляхів синтезу C_{60} .

Вирішальним став експеримент із локальним упровадженням аморфного ізотопу C_{13} у графітові електроди, в результаті якого було отримано однорідне перемішування ізотопів вуглецю в новоутворених фулеренах. Це свідчить про утворення фулеренів з атомів та іонів, добре перемішаних у каналі дуги або в крапельній фазі. Загальна схема формування фулеренів подана на рис. 11.

Для отримання фулеренів найчастіше використовують наступні методи: розпилення (сублімація) графіту та розкладання матеріалів (газів), що у своєму складі містять вуглець.

Для того щоб розпилити графіт, його необхідно нагріти до температур вищих за 2000 K, для цього використовують такі методи нагрівання:

- метод електричної дуги (дуговий);
- резистивне нагрівання;
- нагрівання за допомогою лазера;
- електронно-променеве бомбардування;
- плазмовий метод;
- індукційне розігрівання (із використанням струмів високої частоти);
- магнетронне розпилення.

Найбільш ефективний спосіб отримання фулеренів ґрунтується на термічному розкладанні графіту. За оптимальних умов генерації молекул фулеренів нагрівання графіту повинне бути помірним, у результаті чого продукти його розпаду будуть складатися з фрагментів, що є елементами структури молекул фулерену.

При цьому руйнуються зв'язки між окремими шарами графіту, але не відбувається розкладання вуглецю, що випаровується, на окремі атоми. За цих умов отримані фрагменти включають в себе шестикутні конфігурації атомів вуглецю, з яких і відбувається складання молекули C_{60} та інших фулеренів.

Найбільш зручний і широко розповсюджений метод екстракції фулеренів з продуктів термічного розкладання графіту (фулереновмісної сажі), а також подальшої сепарації та очищення фулеренів базується на використанні розчинників і сорбентів з використанням рідкої хромато-графії. Цей метод має кілька стадій. На першій стадії сажа, що містить фулерени, обробляється за допомогою неполярного розчинника, для чого використовується бензол, толуол та інші речовини. При цьому фулерени, що мають значну розчинність в зазначених розчинниках, відокремлюються від нерозчинної фракції, вміст якої становить близько 70-80 %. Типове значення розчинності фулеренів у розчинах, що використовуються для їх синтезу, становить декілька десятих часток мольного відсотка.

Випарювання отриманого таким чином розчину фулеренів приводить до утворення чорного полікристалічно-го порошку, що являє собою суміш фулеренів різного ґатунку. Типовий мас-спектр подібного продукту показує, що екстракт фулеренів на 80-90 % складається з C_{60} і на 10-15 % - з C_{70} . Крім того, є невелика кількість (соті відсотків) вищих фулеренів, виділення яких з екстракту є досить складним технічним завданням.

8. Застосування фулеренів

Велике майбутнє чекає фулерени як новий клас напівпровідникових матеріалів. Дослідження в цьому напрямку вже дозволили створити надпровідні (52 K)

Молекулярний кристал фулерену є напівпровідником з шириною забороненої зони $\sim 1,5$ еВ і його властивості багато в чому аналогічні властивостям інших напівпровідників. Тому низка досліджень була пов'язана з питаннями використання фулеренів як нового матеріалу для традиційних програм в електроніці: діод, транзистор, фотоелемент і т. п. Їх перевагою порівняно з традиційним Si є малий час фотовідгуку (одиниці наносекунд). Проте істотним недоліком виявився вплив кисню на провідність плівок фулеренів і, отже, виникла необхідність у захисних покриттях. У цьому сенсі більш перспективно використовувати молекулу фулерену як самостійний нанорозмірний пристрій і, зокрема, як підсилювальний елемент.

Під дією видимого (> 2 еВ), ультрафіолетового і більш короткохвильового випромінювання фулерени полі-меризуються, і в такому вигляді не розчиняються органічними розчинниками. Із використанням фулеренового фоторезиста було отримано структуру із субмікронною роздільною здатністю до 20 нм при травленні Si електронним пучком через маску з полімеризованої плівки C₆₀.

Введення фулеренів в органічні системи приводить до зміни структурних, спектральних, фотопровідних, мас-спектрометричних та нелінійнооптичних властивостей органічних матричних матеріалів. Знаходження кореляції в змінах зазначених властивостей дозволяє істотно розширити сфери використання фулеренів і матеріалів на їх основі.

На сьогодні оперативна пам'ять має значні габарити та є досить енергозатратною, тому дослідники спробували вирішити цю проблему шляхом

По-перше, фулерен при роботі в атмосферному повітрі втрачав свою структуру і окиснювався. По-друге, зразки з високою рухливістю електронів вдалося отримати лише при вирощуванні епітаксійних фулеренових транзисторів при 520 К. Але електронні компоненти при цьому виходили не гнучкі. Тому дослідник Elad Mentovich з Тель-Авівського університету (Ізраїль) запропонував оточити молекули C_{60} шаром молекул оксиду вуглецю. Їх основне завдання - не дозволити атомам кисню дістатися до фуле-ренового шару. Таким чином, на основі фулеренів C_{60} розроблено транзистор, що здатний виконувати функції оперативної пам'яті та накопичувати енергію, подібно до конденсатора. Цей молекулярний транзистор розміром кілька нанометрів здатний зберігати і передавати інформацію на досить високій швидкості.

Авторами S. Ami та C. Joachim з Centre d'Elaboration des Materiaux et d'Etudes Structurales (Тулуза, Франція) була запропонована конструкція польового транзистора з використанням скануючого тунельного мікроскопу (рис. 12). Транзистор представляє собою два точкових наноконтакти, що розміщуються по боках молекули C_{60} на відстані 1-5 нм. Один з електродів є витоком, інший -стоком. Третій контакт - кантилевер або маленький п'єзоелектричний кристал. Вістря голки мікроскопа розміщують над фулере-ном. Завдяки властивостям молекули C_{60} така конфігурація виявляється надчутливою до переміщення кантилеверу. Спочатку, при наближенні голки до молекули фулерену, струм зростає експоненційно, через що посилюється перекриття хвильових функцій. При більш тісному контакті C_{60} відчуває ефективне стиснення, що приводить до розщеплення електронних станів і до додаткового зростання тунельного струму. Крім того, частина підсилення виникає через позитивний зворотний зв'язок через

У результаті схема забезпечує зростання тунельного струму на два порядки при переміщенні кантилеверу на 0,1 нм. Очікувані переваги цього елемента - малі розміри, короткий час прольоту електронів в тунельному режимі та високі значення швидкодії активного елемента. Розглядається можливість інтеграції, тобто створення більше ніж одного активного елемента на молекулу C_{60} . Але і на сьогодні залишаються проблемні питання стосовно роздільної здатності нанолітографії, мікроманіпулювання молекулами.

Відбувається створення матеріалів і мікроелектронних виробів спеціального призначення: високоякісні алмазоподібні плівки, зносостійкі тонкоплівкові захисні покриття, матеріали мікросенсорів, субмікронні резистори. Фулерени використовують як каталізатори при вирощуванні алмазів. Фазовий перехід графіт - алмаз відбувається при дуже високих температурах і тисках, проте експериментальні результати показали, що додавання незначної кількості фулеренів до графіту істотно знижує показники переходу, і на виході фіксується більша кількість алмазів за короткий проміжок часу. Фулерени утворюють центри кристалізації, на яких відбувається ріст кристалів алмазів, при цьому джерелом вуглецю залишається графіт. Фулерени застосовують для створення нових конструкційних матеріалів з унікальними властивостями для використання в будівництві інженерно-технічних споруд і при виготовленні засобів індивідуального захисту: матеріали з тканини спеціального призначення (стрічки, волокна, вітрила, канати, надміцні нитки тощо) на основі полімерних молекул, модифікованих фулеренами; радіозахисні матеріали на основі графітів, модифікованих

Поліпшення експлуатаційних характеристик транспортних засобів та інших спеціальних механізмів: присадки до олив змащення, різко підвищують зносостійкість деталей тертя в машинах і механізмах. Композити тормозних колодок швидкісних транспортних засобів наземного та повітряного транспорту з підвищеною тепловіддачею і зносостійкістю. Думка про те, що фулерени є ідеальним твердим мастилом, експериментально не підтвердилася. Коефіцієнти тертя плівки C_{60} на кремнії виявилися досить великими (0,55 - 0,80). Для порівняння: коефіцієнт тертя дуба об дуб близький до 0,4, заліза об латунь - 0,2 .

Додавання фулеренів дозволяє отримувати нові композиційні матеріали електротехнічного призначення - елементи надпровідних конструкцій на основі фулеренових інтеркаляторів (оборотне впровадження молекул (іонів або атомів) між молекулами або групами (шарами) атомів іншого типу), оптики і радіоелектроніки - матеріали захисних екранів для технології «Стелс», матеріали розгалужувачів у волоконно-оптичних мережах, модулятори світла.

Металевий сплав із додаванням фулеренів нейтралізує дію ударної хвилі, він міцніший від сталі у 4 - 5 разів та має кращі показники бронежилетів, при виготовленні яких використовуються карбід кремнію та карбід бору. Проведені дослідження показали, що під час обстрілювання зразка кулями, які летіли зі швидкістю 1,5 км/с, тиск, що виникає, становив близько 250 т/см², але матеріал не деформувався і залишився неушкодженим .

Фулерени C_{60} застосовують для створення найбільш енергоємних акумуляторів, для синтезу противірусних і протиракових препаратів. Однак їх дослідження і застосування стримує висока ціна фулеренів, у зв'язку з цим їх досліджують ті самі вчені, що отримують.

Сферична структура молекули C_{60} у поєднанні зі своїм розміром може протистояти вірусу грипу, виконуючи механічну перепону для потрапляння уражених клітин до організму. Похідна C_{60} /полівінілпіролідон запобігає репродукції вірусу грипу впродовж усього циклу вірусу та його модифікаціям.

Молекула фулерену має високу хімічну активність завдяки великій кількості вільних зв'язків, що здатні приєднувати різноманітні радикали, в тому числі і біологічно активні. Але початкові фулерени розчиняються лише в невеликій кількості органічних розчинників, що ускладнює їх введення в живий організм.

На основі фулеренів розробляють високоефективні сорбенти, антибактеріальні, антигрибкові та противірусні засоби, препарати - «пастки» для радіонуклідів, засоби для швидкого виведення з організму отруйних речовин. Завдяки значній концентрації вуглецю фулерени можуть функціонувати як стимулювальні антиоксиданти, що підтримують активність нейронів головного мозку, допомагають при лікуванні розсіяного склерозу та в 10-100 разів більш ефективніші за вітамін Е. Унікальні механічні властивості вуглецевих наноматеріалів дозволяють на порядок збільшити термін використання протезів у травматології, ортопедії та поліпшити їх зносостійкість.

9. Нанотрубки

Технологія отримання вуглецевих волокон діаметром до 10 нм була розроблена в 70-х роках минулого століття, але систематизація методів отримання відбулася пізніше. До відкриття нанотрубок, були відкриті фулерени в 1985 р. Г. Крото, Р. Смоллі, а в 1991 р. С. Іїджима використовуючи електронний просвічуючий мікроскоп із високою роздільною здатністю відкрив нові вуглецеві наноструктури, які були порожні в середині, такі утворення отримали назву багатошарові вуглецевих трубок (БВНТ). У 1993 р. дві наукові групи на чолі із С. Іїджимою і Д. Бетюном паралельно отримали одношарові (одностінні) вуглецеві нанотрубки (ОВНТ).

Важливість відкриття ОВНТ полягала в їх особливих властивостях, стінки яких склалися із одного шару графіту. Подібність таких структур із фулеренами полягає в розміщенні на кінці трубки фулереноподібних напівсфер.

Одношарові (одностінні) вуглецеві нанотрубки (ОВНТ) - це безшовні циліндри графену, що закінчуються фулереноподібною півсферою. Відмінними рисами ОВНТ є простота їх будови, менша кількість дефектів і, як наслідок, високі механічні і фізико-технічні характеристики. Разом із тим необхідно зазначити, що практичне застосування цих наноструктур обмежується електронікою і приладобудуванням, де потрібна порівняно невелика кількість вуглецевих нанотрубок високої якості. Отримані нанотрубки майже завжди є кривими і переплутаними одна з одною, формуючи при цьому по-різному заплутані клубки (рис. 13).

Ідеальна вуглецева нонотрубка (ВНТ) є згорнутою в циліндр графітову площину з півсферами («шапочками») по краях (рис. 14 а). Графітова сітка складається із гексагональних комірок (на бічній поверхні циліндра і його півсферах) і пентагональних комірок, що знаходяться по краям в напівсфер. Діаметр і довжина ВНТ коливаються в межах 0,3-5 нм та 1-500 мкм відповідно. У залежності від хіральності в них можуть проявлятися металеві або напівпровідникові властивості. Термін **хіральність** означає, що два предмети знаходяться у відповідності один до одного як ліва і права руки, тобто являють собою дзеркальне зображення, які не збігаються при спробі їх суміщення у просторі. Наприклад, права рука не збігається зі своїм дзеркальним відображенням, як і сторінка з надрукованим текстом, літери на якій завжди дивляться «в інший бік». Будь-яку геометричну фігуру, яку не можна з'єднати з її відображенням, називають хіральною. Хіральними можуть бути молекули (природна винна кислота $\text{HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH}$) або кристалічна структура (двоокис кремнію - природний кварц рис. 14 б).

Хіральність нанотрубок визначається набором символів (n, m) , що позначають координати шестикутника, який у результаті згортання площини повинен збігатися з шестикутником, що знаходиться на початку координат. Інший спосіб позначення хіральності полягає у зазначенні кута Θ між напрямом згортання ВНТ і напрямом, в якому сусідні шестикутники мають спільну сторону. Від значення кута хіральності залежать фізико-хімічні властивості ВНТ, зокрема, її електричні характеристики. При зміні $0^\circ \leq \Theta \leq 30^\circ$ електропровідність ОВНТ змінюється від напівпровідникової до металевої.

Базис графітового шару визначається за векторами a_1 і a_2 (рис. 15), а вектор хіральності (Ch) можна подати сумою:

$$C_h = na_1 + ma_2,$$

де n і m – цілі числа (індекси хіральності). Зв'язок між індексами хіральності (n, m) і кутом Θ має такий вигляд:

$$\sin \Theta = \frac{3m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}}.$$

Залежно від кута хіральності розрізняють такі типи вуглецевих нанотрубок (рис. 16):

- ахіральні зигзагоподібні ($\Theta = 0^\circ$, $C_h = (n, 0)$);
- Θ ахіральні кріслоподібні (armchair) ($0 = 30^\circ$, $C_h = (n, n)$);
- хіральні ($0 < \Theta < 30^\circ$, $C_h = (n, m)$).

З урахуванням обмеження кута хіральності $0^\circ < \Theta < 30^\circ$, кут 60° буде еквівалентний $0 = 0^\circ$ для зигзагоподібної нанотрубки через наявність площини симетрії.

У випадку повного опису геометрії нанотрубки необхідно зазначити її діаметр. Індеси хіральності одношарової нанотрубки (n, m) визначають її діаметр D :

$$D = \frac{\sqrt{3}d_0}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2},$$

де $d_0 = 0,142$ нм - відстань між сусідніми атомами вуглецю у графітовій площині. Діаметр ОВНТ знаходиться в діапазоні 0,3-5 нм. Радіус ВНТ $(n, 0)$ визначається рівнянням $r = 0,0392 \cdot n$, а радіус ВНТ (n, n) - $r = 0,0678 \cdot n$ (нм).

Щодо величини мінімального діаметра нанотрубки не існує однозначних даних, але оскільки вона закінчується півсферою фулерену, то їх діаметри повинні збігатися.

Найбільш мінімально-стійким фулереном є C_{60} з $d = 0,7$ нм. Нанотрубки мають властивості напівпровідника із забороненою зоною від кількох десятих до одиниць еВ. Причому, чим менший діаметр нанотрубки, тим більша ширина забороненої зони.

Багатошарові вуглецеві нанотрубки (БВНТ) відрізняються від одношарових більш широкою різноманітністю форм і конфігурацій, які проявляються як у поздовжньому, так і в поперечному напрямку. БВНТ, як правило, складаються з одношарових нанотрубок діаметром, що поступово містять у собі від декількох до десятків ОВНТ, усталених коаксіально одна в одну.

За своєю структурою їх поділяють на БВНТ типу «мат-рьошка», шестикутна призма - сукупність вкладених один в одного коаксіальних призм та типу «згорток» (рис.17).

Для всіх структур відстань між сусідніми графітовими шарами близька до величини 0,344 нм, подібна до величини міжплощинної відстані кристалічного графіту, у якого $d_m = 0,35-0,365$ нм. Для дефектні становити 0,40-0,50 нм.

$$d_c = 0,344 + 0,1 \cdot e^{-\frac{D_{np}}{2}}, \quad \text{де}$$

Відстань між шарами в бездефектних БВНТ залежить від початкового діаметра де d - відстань між шарами в БВНТ.

нанотрубки (D_{np}) і зменшується в міру його збільшення:
Порівняння деяких механічних властивостей одношарових та багатошарових нанотрубок наведені в табл. 3.

Функціоналізовані нанотрубки утворюються внаслідок зміни складу і структури вихідних нанотрубок за допомогою різних хімічних або фізичних методів. Виділяють три основні методи функціоналізації ВНТ (рис. 18) :

- часткове заміщення атомів вуглецю на атоми іншого сорту (легування) або введення у стінки нанотрубок різних дефектів;
- інкапсулювання атомів або молекул в середину нанотрубки, в простір між сусідніми стінками БВНТ або в проміжки між сусідніми нанотрубками, що сформували клубок (пучок);
- приєднання інорідних атомів або молекул до зовнішніх стінок нанотрубок, їх кінцевих атомних кілець у випадку відкритих або до «шапочок» (закритих) нанотрубок.

Функціоналізація ВНТ відкриває нові перспективи для подальшого маніпулювання ними у водному або органічному середовищах для їх подальшого використання. Атомне модифікування ВНТ дозволяє отримувати нанома-теріали з унікальними властивостями. Наприклад, модифіковані фтором ВНТ використовуються як армовані домішки в композити, матеріали для нанодротів і транзисторів в електронних пристроях, катоди літієвих батарейок, компоненти твердих мастил, нових біологічно сумісних матеріалів, необхідних для медицини. Перспективними матеріалами для збереження водню стають ВНТ покриті атомами лужних, лужноземельних або d-металів.

10. Механізм росту, розділення та очищення нанотрубок

ВНТ утворюються в результаті хімічного перетворення вуглецевовмісних матеріалів при підвищених температурах. Існує дуже багато моделей щодо механізму росту ВНТ, оскільки на їх формування впливає велика кількість факторів: температура, загальний тиск, джерело газової суміші вуглець-водень та його парціальний тиск, природа каталізатора і його характеристики та ін. Найбільшого поширення, при отриманні нанотрубок методом хімічного осадження, знайшла модель дифузії-осадження, що була запропонована Бейкером. Її суть полягає в наступному. На підкладці з високою температурою формуються сферичні або півсферичні наночастинки каталізатора; їх каталітична активність збільшується внаслідок росту та розкладання летких вуглецевих сполук; атоми вуглецю швидко дифундують через металевий кластер, після його насичення, вони осідають на поверхні частинки. Якщо доставка вуглецю не припиняється, то на каталітичній частинці формується нанотрубка (рис. 19).

Для виготовлення ВНТ підходять майже всі речовини, що в своєму складі містять вуглець, але найчастіше джерелом вуглецю при хімічному синтезі ВНТ використовують метан, ацетилен, етиловий спирт, етилен та моно оксид вуглецю.

Каталізатор - це хімічна речовина, що сприяє прискоренню реакції, але при цьому не входить до продуктів реакції. Як каталізатори найчастіше виступають перехідні метали Fe, Co та Ni, які накопичують вуглець і сегрегують його у вигляді ВНТ або нановолокон, що обумовлено гарною розчинністю вуглецю в цих металах. Їх властивості впливають на формування упорядкованого вуглецю, що обумовлено такими факторами:

- їх каталітична активність у розкладанні нестабільних вуглецевих сполук;
- здатність формування метастабільних (нестійкої рівноваги) карбідів, що не зв'язані один з одним та осідають між атомами металів;
- можливість вуглецю швидко дифундувати через метал;
- здатність формування графітових структур .

Останнім часом ряд металів каталізаторів значно розширився – Au, Cu, Ag, Pd, Pt, Mn, Mo, Cr, Sn, Mg, Al, Si, SiC, Ge, Al₂O₃, наночастинки алмазу .

Для підвищення виходу нановуглецевих матеріалів разом з каталізатором використовують промотировані агенти, наприклад, сульфур, форсфор та їх сполуки (тиофен, сірчистий водень, трифенілфосфін).

Значну роль при створенні ВНТ також відіграє підкладка. У результаті експериментальних досліджень було встановлено, що великий ступінь упорядкованості ВНТ, що вирощуються методом хімічного осадження, спостерігається у випадку використання пористої підкладки з максимальною однорідністю отворів. При цьому бажано, щоб діаметри частинок каталізатора і пор збігалися, а сам металевий порошок містився безпосередньо в порожнинах. Якщо пори мають достатню глибину, а їх поверхнева щільність достатньо велика, нанотрубки ростуть майже строго перпендикулярно до поверхні підкладки і характеризуються високим ступенем однорідності. Цим умовам відповідають наступні матеріали: леговані каталізатором мезопористі пластини оксиду кремнію, мембрани із анодо-ваного оксиду алюмінію, мікропористі кристали AlPO₄

Усі відомі методи синтезу одношарових, і багатшарових нанотрубок приводять до утворення неоднорідних матеріалів: нанотрубки мають різні діаметри, за рахунок ван-дер-ваальсівської взаємодії збираються в пучки, містять включення інших алотропних модифікацій карбону (аморфний вуглець, фулерени, графітові наночастинки та ін.), кластери металу, що використовувався як каталізатор. Методи очищення фулеренів у випадку нанотрубок не спрацьовують, оскільки продукти термічного розкладу графіту не розчиняються в органічних розчинниках.

Очищення та розділення нанотрубок можна поділити на декілька етапів:

- відділення ВНТ від металевих наночастинок каталізатору та оксидів;
- розділення пучків нанотрубок на окремі об'єкти;
- видалення вуглецевих компонентів продуктів синтезу;
- розділення нанотрубок за розмірами.

Основні технологічні прийоми, що використовуються для очищення і розділення ВНТ:

- розмочування вихідних матеріалів у спеціальних поверхнево-активних розчинниках;
- ультразвукове диспергування колоїдних розчинів;
- фільтрування і центрифугування отриманих суспензій;
- хроматографія;
- окислення на повітрі або кисневій камері;
- оброблення у кислотах;
- високотемпературне відпалювання у вакуумі.

Із вищезазначеного бачимо, що розділення ВНТ є досить клопітливою роботою, при цьому кожен етап обробки впливає на якість та властивості нанотрубок. Так, через ультразвукове диспергування ОВНТ стають коротшими, оскільки для розділення пучків ВНТ необхідно прикладати велику енергію. Внаслідок функціоналізації змінюються початкові електричні та оптичні властивості, використання поверхнево-активних речовин потребує ретельного вимивання, а отже, і додаткових методів обробки.

11. Властивості нанотрубок та їх застосування

До основних властивостей ВНТ відносять можливість змінювати тип провідності - від напівпровідникової до металевої та здатність до надпровідності при певних умовах; велику площу поверхні; високу механічну міцність, у тому числі на стискання і на розрив; гнучкість; сумісність з біологічними тканинами; анізотропну теплопровідність; термостабільність; можливість наповнювати ВНТ різними матеріалами (ліками або наночастинками металів); здатність випромінювати щільний потік електронів за дуже низької напруги і флуоресціювати в ближньому інфрачервоному діапазоні.

Існують нанотрубки з високою електронною провідністю, що перевищують показники для визнаних провідників (Cu, Ag), а з іншого боку більшість з них - це напівпровідники із шириною забороненої зони від 0,1 до 2,0 еВ. Тому, керуючи їх зонною структурою, можна створити різні електронні прилади.

Авторами роботи були виготовлені голки із БВНТ для скануючої зондової мікроскопії з високою роздільною здатністю: 2-6 нм у площині поверхні зразка і

Отримані голки із додаванням БВНТ стійкі до силового впливу, потенційно можливого при підведенні голки до зразка і скануванні поверхні, і лише у 10 % голок спостерігалось подвоєне вістря.

На основі ВНТ можна формувати високоефективні холодні катоди, плоскі дисплеї, основою яких буде матриця із ВНТ (розмір елемента зображення - 1 мкм), пристрої для запису та зчитування інформації з високою густиною. Сучасні методи дозволяють отримувати не лише окремі нанотрубки, але й упорядковані пучки (снопи), колонії і троси. Вони вже використовуються як голки для атомно-силових мікроскопів, якими можна підхоплювати атоми або молекули і переносити їх із місця на місце.

Нанотрубки виявились надзвичайно міцним матеріалом як на розтягання, так і на вигинання. Як показують результати експериментів, модуль Юнга ОВНТ досягає величини в декілька ТПа, що на порядок більше, ніж у сталі (див. табл.3). І якщо в майбутньому вдасться вирощувати на-нотрубки необмеженої довжини, то такий «трос» товщиною менше людської волосини, що складатиметься з декількох нанотрубок, здатний буде витримувати вантаж масою сотні кілограм.

Як уже зазначалося, завдяки своїм унікальним властивостям нанотрубки знаходять все більше застосування в мікроелектроніці. Наприклад, вигнута нанотрубка за своїми електричними властивостями подібна до діода. Якщо у нанотрубці замінити один із шестикутників на п'ятикутник, а з протилежного боку впровадити семикутник, то в результаті на її кінцях буде фіксуватися різний тип провідності. Наприклад, з одного боку, щодо вигину може бути металева

У цьому випадку така нанотрубка зі зламом буде являти собою структуру типу «метал - напівпровідник» з односторонньою (як і у діода Шотткі) провідністю (рис. 20). Інше, не менш цікаве застосування нанотрубок, - це створення польових транзисторів, в яких вони виконують роль каналу провідності (рис. 21). 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 $1400 \text{ см}^2/(\text{Вс})$, а в нанотрубках - близько $105 \text{ см}^2/(\text{Вс})$).

У транзисторах на основі ВНТ висока рухливість носіїв заряду, але й великий гістерезис на залежності струм стоку від напруги на затворі. Ця особливість була врахована авторами, які на основі польового транзистора створили елемент пам'яті, що здатен витримувати більше 10 000 циклів запису/видалення з часом доступу до 100 нс.

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

Маніпулювати окремими ОВНТ досить складно, оскільки виникає проблема їх розміщення в потрібному місці з необхідною орієнтацією, ці фактори стають істотною перепорою при масовому виготовленні приладів. Проте у деяких випадках можна використовувати пучки нанотрубок у вигляді тонкої плівки. Однорідність властивостей плівки з ОВНТ досягається шляхом статистичного усереднення властивостей окремих нанотрубок із пучка. За рахунок цього відбувається більша повторюваність результатів порівняно з окремими ОВНТ, властивості яких залежать від їх хіральності. Використовуючи такий підхід створюються діоди, транзистори, елементи логічних схем, сонячні батареї, дисплеї та інші датчики .

Японськими дослідниками запропоновано для відведення тепла із середини кристала мікросхеми використовувати ВНТ (рис. 22), теоретична теплопровідність яких становить від 3000 до 3500 Вт/м·К, що приблизно в десять разів вище, ніж теплопровідність Cu (400 Вт/м·К). При цьому коефіцієнт теплового розширення ВНТ менший, ніж у Cu, тому нанотрубки будуть створювати менші механічні напруження в кристалі Si внаслідок теплового розширення.

Але експериментально отримані значення теплопровідності (на 2012 р.) нанотрубок становлять 170-260 Вт/м·К. Для вирощування ВНТ використовувалася методика під назвою «STEP», що дозволила отримати графен при відносно низькій температурі, а за рахунок зміни її показники за спеціальною схемою створити умови для зникнення дефектів у сформованій плівці, щоб на виході отримати графен із заданими властивостями. Нанотрубки з великою питомою поверхнею використовуються як електроди для електролітичних конденсаторів із великою питомою потужністю.

Електрофізичні параметри нанотрубок дуже чутливі до наявності різних газів. Був розроблений макетний зразок наносенсору на основі БВНТ як чутливого елемента для аналізу багатокомпонентних газових сумішей, що може розпізнавати: H_2 з концентрацією 0,001-1 %; CO - 0,0001-1 %; CO_2 - 0,0001-1 %; CH_4 - 0,001-1 %. Сенсор являє собою мікросхему розміром 10 x 10 мм, що включає в себе чотири модулі: резистивний, терморезистивний, ємнісний та іонізаційний. Такий підхід дозволяє фіксувати одразу чотири електрофізичні параметри (деякі наведені на рис. 23), що підвищує точність і час спрацювання датчика.

Завдяки своїй ефективності, економічності та дешевизні напівпровідникові плівки SnO_2 знайшли широке застосування як твердотільні датчики газу. Їх принцип роботи базується на модуляції поверхневої провідності полікристалічного напівпровідника при взаємодії з газами. Експериментальні дослідження показали, що додавання невеликої кількості (1,72 %) БВНТ приводить до покращення газової чутливості ($S = R_a/R_g$, де R_a , R_g - електричний опір на повітрі та при напущеному газі відповідно) датчиків газу на основі SnO_2 (табл. 4)

Нанотрубку можна заповнювати різними речовинами, при цьому вона може бути носієм матеріалу або ізолюваною оболонкою, з метою запобігання електричного контакту з речовиною та її хімічної взаємодії з оточуючими об'єктами. Капілярні властивості зберігають свою природу та у випадку трубок з манометровим діаметром. За рахунок капілярного ефекту нанотрубки можна заповнювати легувальними матеріалами, для цього необхідно, щоб один її кінець був «відкритий» (видалити одну з півсфер). Розплавлений метал при змочуванні внутрішньої поверхні легко проникає в нанотрубку, наприклад, діаметр найтоншого дроту зі свинцю становить 1,5 нм .