

ГРАФЕН. ВЪГЛЕРОДНИ НАНОТРЪБИЧКИ (ВНТ) – СВОЙСТВА, ПОЛУЧАВАНЕ, ИЗСЛЕДВАНЕ И ПРИЛОЖЕНИЯ

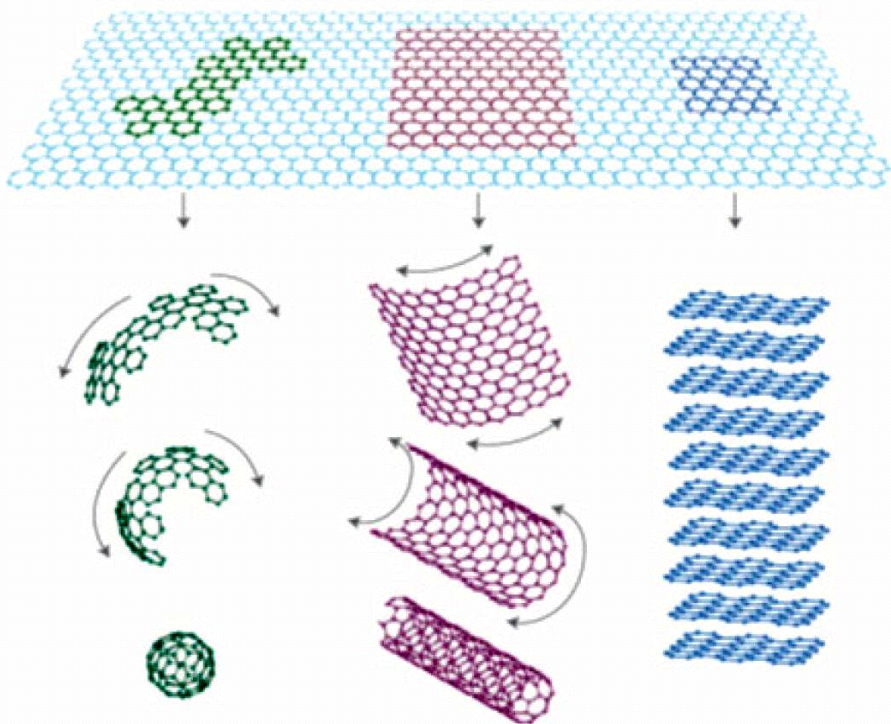
доц. д-р Мария Александрова

Възможно ли е графенът да измести силиция в микро- и наноелектронните устройства?

Кои са предизвикателствата, с които науката трябва да се справи, за да се внедрят изцяло въглеродните нанотръбички в комерсиалните електронни устройства?

Нанотръбичките ли ще се наложат, като градивен компонент в нанотехнологиите?

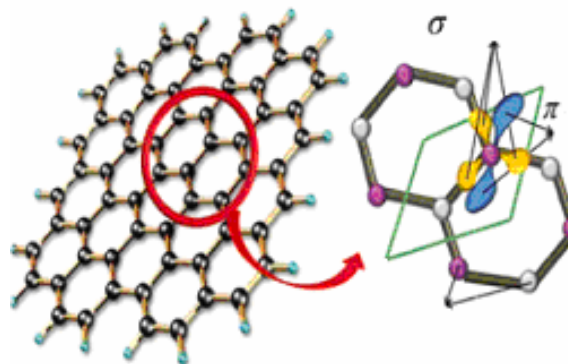
Произход на въглеродната нанотръбичка или какво е графен.



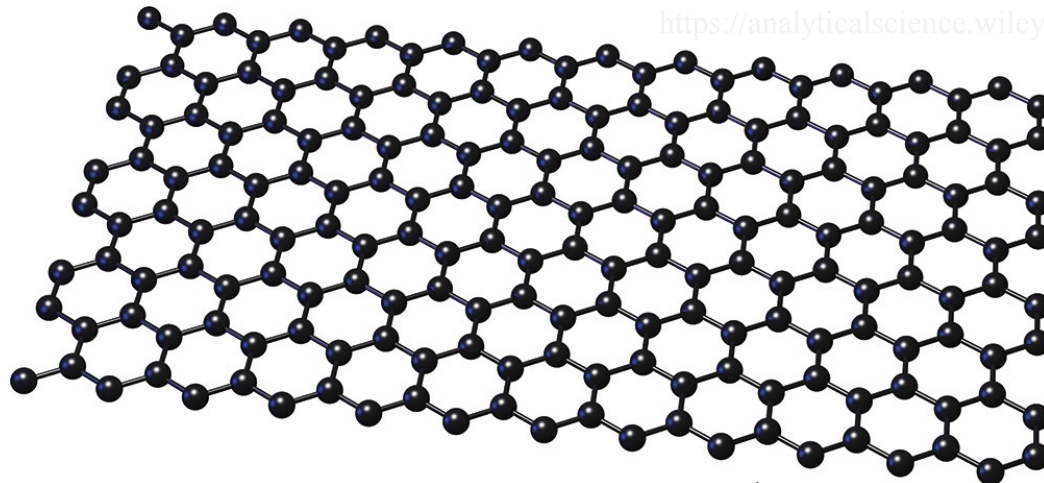
Формиране на графен, въглеродна нанотръбичка и фулерен.

Тези формирания нашумяват през периода 2010-2012 г.

Графенът е единичен слой (монослой) от въглеродни атоми, свързани в бензенови пръстени посредством sp -хибридизацията. Той се нарича още 2D (двумерен) материал.



Под действие на специфични технологични условия, като температура и налягане в реактор или камера, във фините листове графен възникват механични напрежения, които ги огъват в цилиндрична форма и предизвикват формиране на тръбичка с определен диаметър (минимум 1,5 нм).

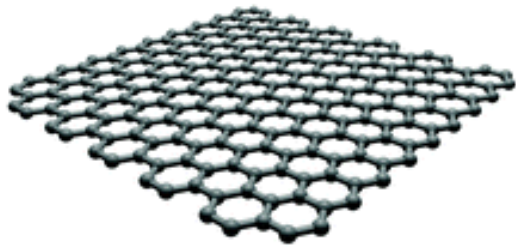


Молекулярна структура на графен

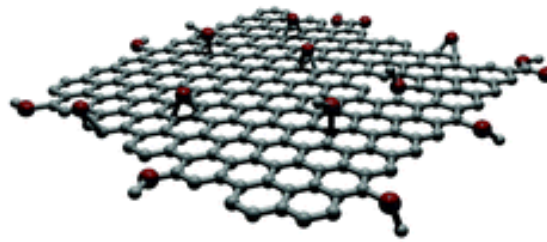
- Модулът на Юнг на графена е около 600 GPa (на стоманата е 200 GPa, а на някои титан-молибденови сплави около 350 GPa); издръжливост на опън 520 MPa (колкото конопено влакно) – изключителни механични свойства за едноатомен слой.
- В същото време графенът е гъвкав, тъй като е представител на въглерод-съдържащите материали представители на „меката материя“ (от встъпителната лекция за органичните материали).
- Графенът е второто най-леко нещо след сапунен мехур. Неговата плътност е изчислена че е 0.77 mg/m^2 .
- 32,3% абсорбция за еднослоен графен – подходящ за транспортна среда на лекарствени вещества, а в последствие се развива до свръхчувствителен газов сензор.

Този набор от свойства правят графена идеалният компонент за гъвкави биомедицински електронни устройства, а прозрачността му във видимия диапазон позволява оптоелектронна стимулация.

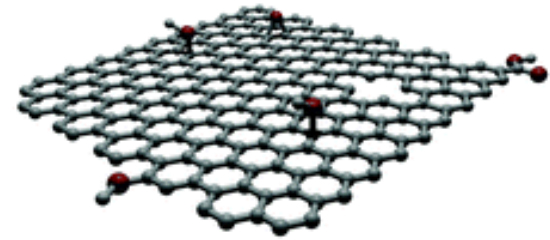
- $20\,000\text{ cm}^2/\text{V.s}$ подвижност на.
- Съпротивление на един лист $10^{-5}\ \Omega.\text{m}$, съизмеримо с това на бисмут, а електропроводимостта на многослоен графен дори е по-добра от тази на медта.
- Теплопроводимост $3000\ \text{W/mK}$.
- Трудно се контролира възпроизводимото получаване на еднородни по дебелина и площ графенови листове. Графенът не се поляризира или намагнитва в електрическо или магнитно поле и трудно може да се постави контролируемо като слой в устройство. Не се подава на ецване при фотолитографска обработка. Тези технологични трудности все още възпрепятстват масово производство на комерсиални електронни устройства.



графен



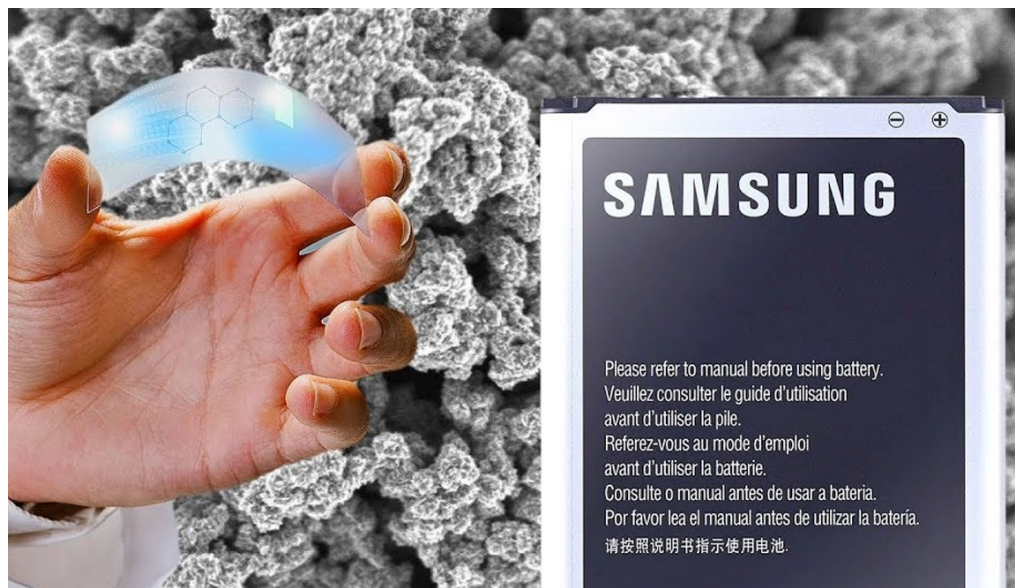
графенов оксид
(GO)



редуциран графенов оксид
(rGO)

Молекулярна структура на графен, графенов оксид и редуциран графенов оксид

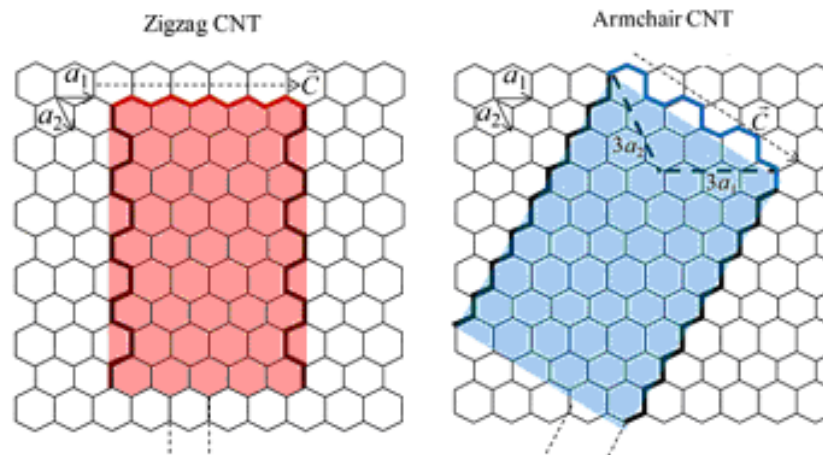
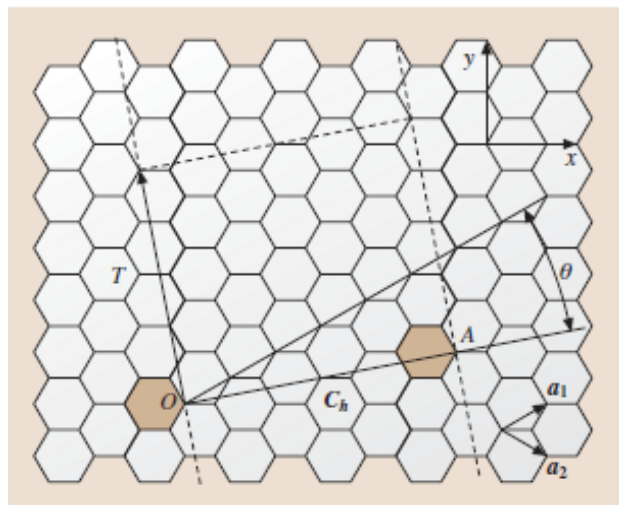
- Графеновият оксид (GO) представлява „хидрофилното производно“ вещество на графена - има по-силна реактивност от графена (за сензорни приложения) и разтворимост във водна среда.
- GO е електрически изолиращ и механично по-лош от графена.
- rGO може да се разглежда като междинна структура между идеалния графенов лист и силно окисления GO, като запазва някои и губи някои други свойства на двата материала.



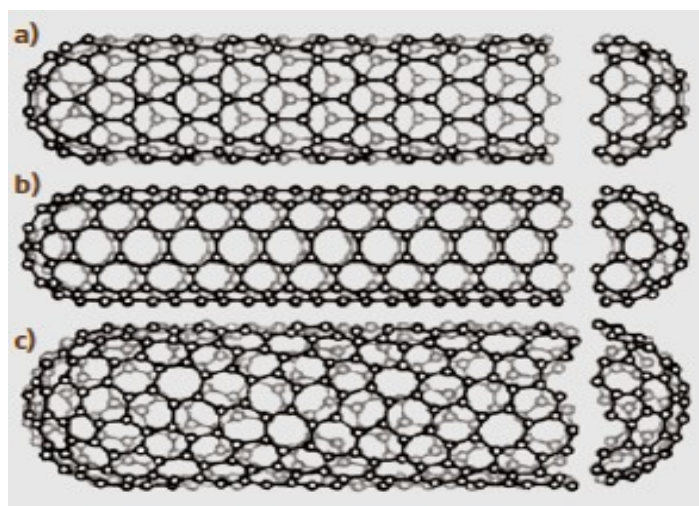
Прототип на графенова батерия на Самсунг, представен на 13.08.2019 г.
Очаква се да излезе на пазара телефон с интегрираната батерия през 2022 г.

- Графенът е най-подходящ за създаването на супер кондензатор, който може да бъде зареждан и разреждан бързо, като същевременно е по-тънък и лек от литиевойонна батерия.
- Не се загрява колкото сегашните решения, от където следва и по-дълъг живот на експлоатация.
- По-голям възможен капацитет. Възможността за съхранение на енергия при литиевойонните батерии е до 180 Wh, а при тези от графен – до 1000 Wh.
- Безопасност

Структура на ВНТ

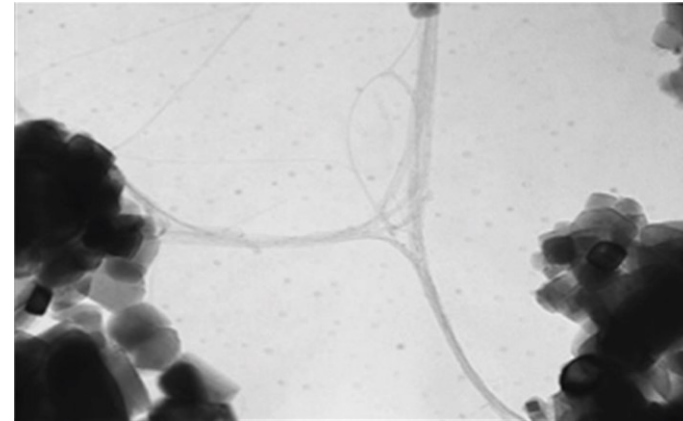
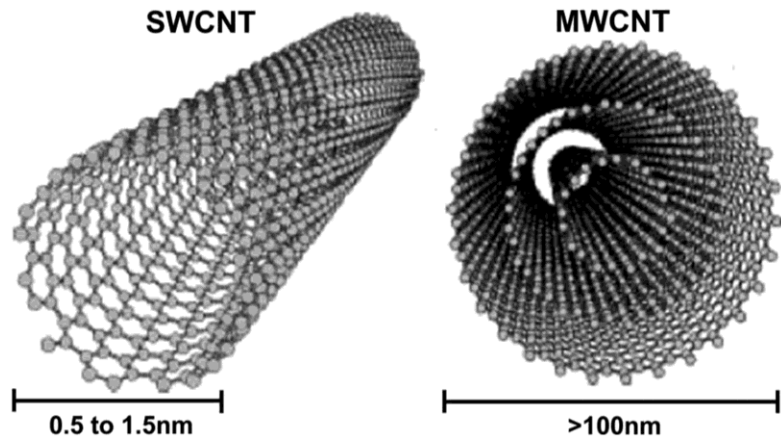


Плътноста на ВНТ е ниска 1.3 g/cm^3 , защото тръбичките са кухи (това е една шеста от плътността на стоманата), а в същото време модулът на Юнг, отразяващ твърдостта на материала е с пъти по-висока стойност от тази на стоманата. Освен механична устойчивост, ВНТ имат отлична химическа и атмосферна стабилност, както и голяма термопроводимост ($\sim 3000 \text{ W/m/K}$, колкото диаманта и графена).



← Графенов монослой и разновидности на нанотръбичките (а) зиг-заг структура; б) кохерентна; в) спираловидна (усукана)).

Електронни свойства на ВНТ



Едностенна (single wall carbon nanotubes SWCNT) и многостенна (multiple wall carbon nanotubes MWCNT) ВНТ и снимка от високорезолюционен сканиращ електронен микроскоп.

Copyrights: K. Donaldson, R. Aitken, L. Tran et al. ,arbon nanotubes: a review of their properties in relation to pulmonary toxicology and workplace safety."

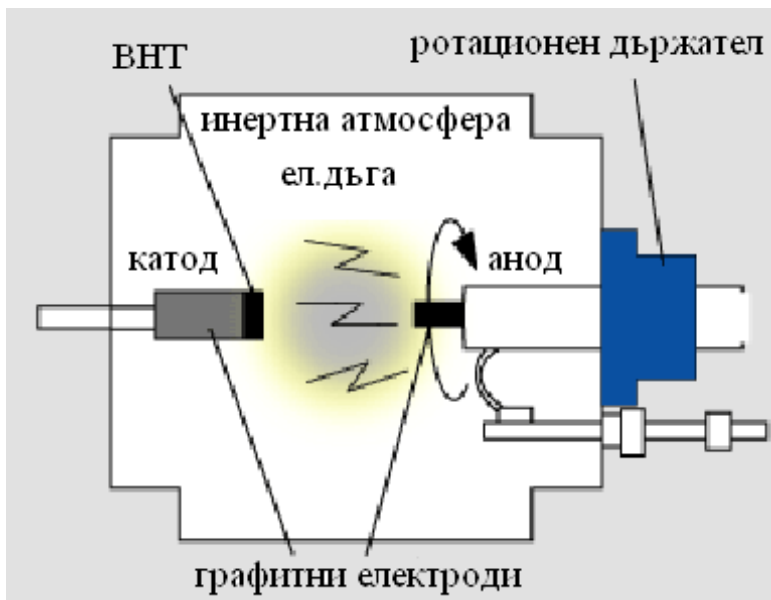
Масово получаваните нанотръбички са многостенни, а контролируемото разслояване за получаване на едностенна е много трудна за техническо изпълнение задача.

SWCNT се свързват с други нанотръбички във влакна, слоеве и т.н. вместо да съществуват като отделна самостоятелна единица.

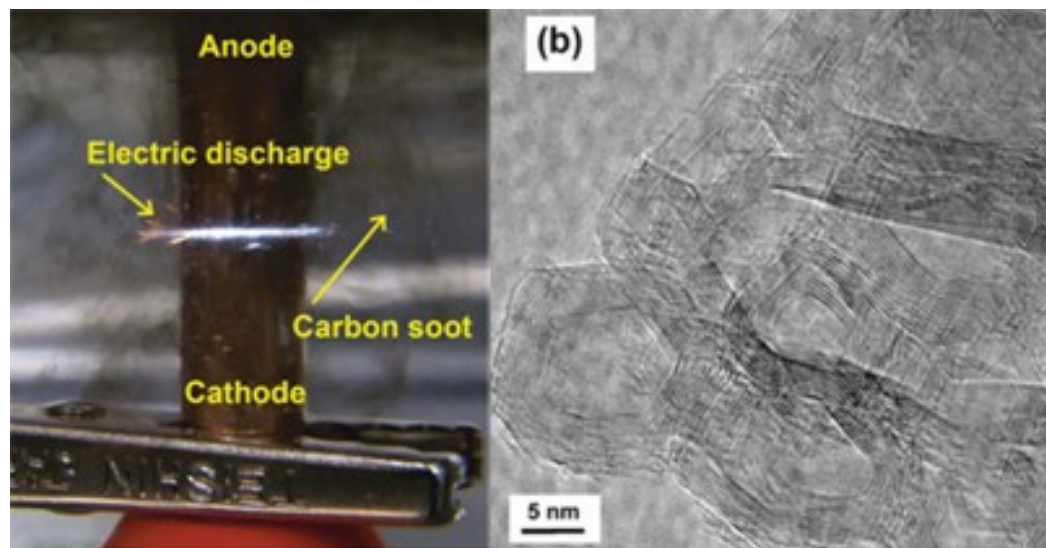
По-често проводимост се наблюдава в MWCNT и то в най-външната тръбичка, в която са вложени всички останали, защото тя е с най-голям диаметър и забранената зона е малка.

Синтез на ВНТ

1) Електродъгов разряд



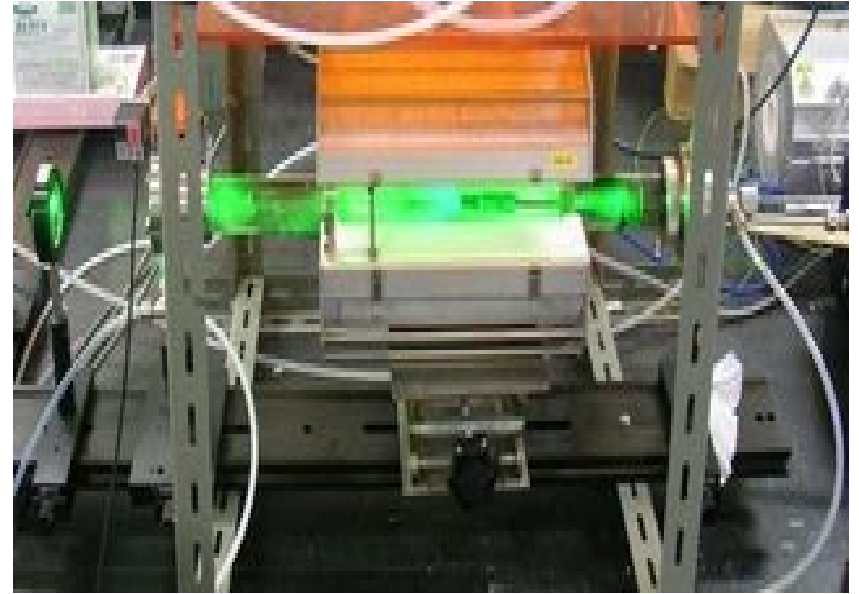
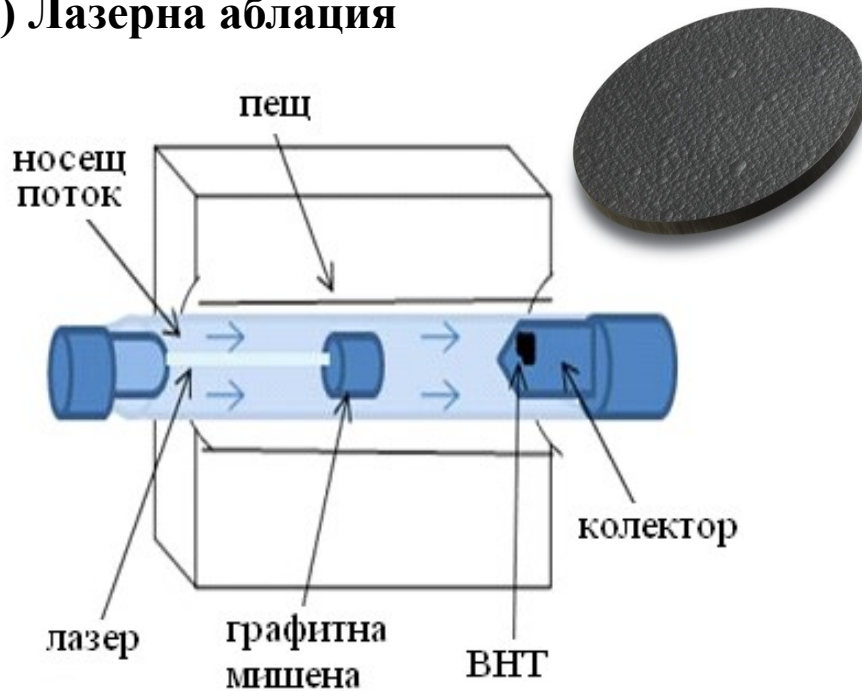
www.sssj.org



Атмосферата е инертна (хелий или аргон), при налягане между 50-700 милибара, за да се създаде електрически пробив в средата, създадена от този газ.

На електродите се подава постоянен ток 50-100 ампера, а електрическата дъга, която възниква между тях създава нужната висока температура – над 2500 °C.

2) Лазерна аблация



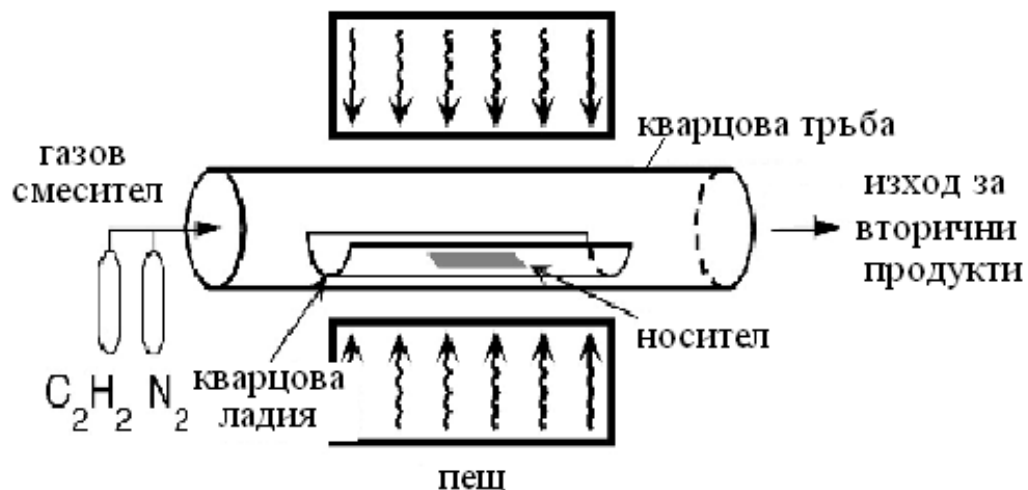
Носещ поток от инертен газ с налягане 500 Torr.

Реакторът се загрява до 1200 °С, тоест той представлява пещ, а камерата, в която протича процеса е кварцова.

Лазерът може да е импулсен с честота стандартно 75 MHz или непрекъснат. Интензитетът на лазерния сноп е $\sim 5 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$.

Този метод води до по-голям добив на едностенни висококачествени ВНТ с малък диаметър, за разлика от дъговия разряд, но е много по-скъп и може да се постигне добив от едва 45 грама/час.

3) Химическо отлагане от газова фаза (Chemical Vapor Deposition – CVD)

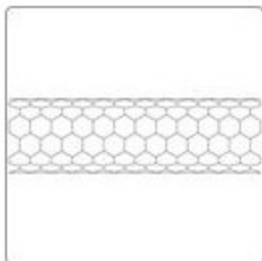


Тук въглеродът се получава от въглеводород в присъствието на катализатор при температури по-ниски от $1200^{\circ}C$. За да се обезпечи енергията на химичната реакция, без да се влага голяма електрическа енергия, се използват запалими смеси, които предизвикват екзотермична реакция и по-този начин се развива нужната температура в реактора.

Тоест процесът е по-контролируем и с по-ниска енергоемкост, което води до по-ниска цена.

Пречистване от вторичните продукти:

- Електрохимично окисление;
- Центрофугиране;
- Филтрация и утаяване;
- Ултразвук;



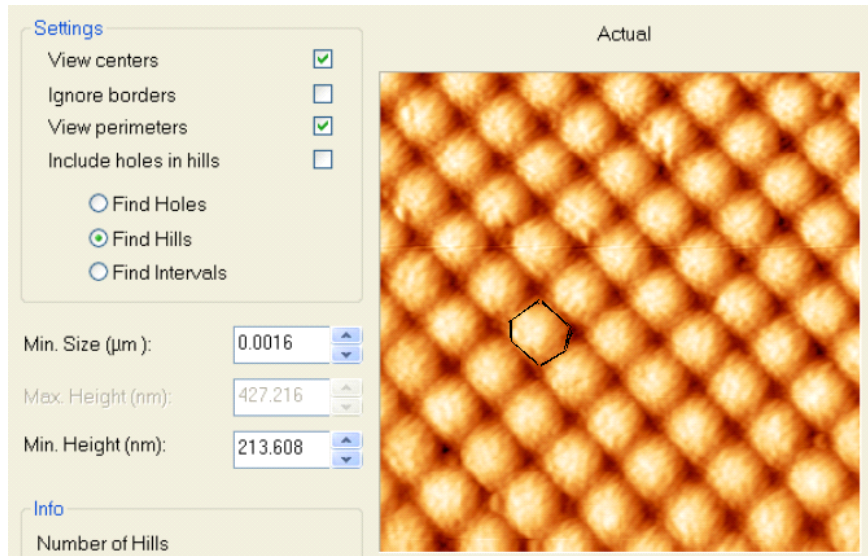
Carbon nanotube, single-walled

Synonym(s): SWCNT, SWNT, Single wall carbon nanotube

Compare	Product No.	Description	SDS	Pricing
<input type="checkbox"/>	773735	(6,5) chirality, $\geq 95\%$ carbon basis ($\geq 95\%$ as carbon nanotubes), 0.78 nm average diameter	↓	Hide ^
SKU	Pack Size	Availability		Price
773735-250MG	250 MG	✓ Only 3 left in stock (more on the way) From...	i	€430.00
773735-1G	1 G	✓ Only 2 left in stock (more on the way) From...	i	€1,190.00

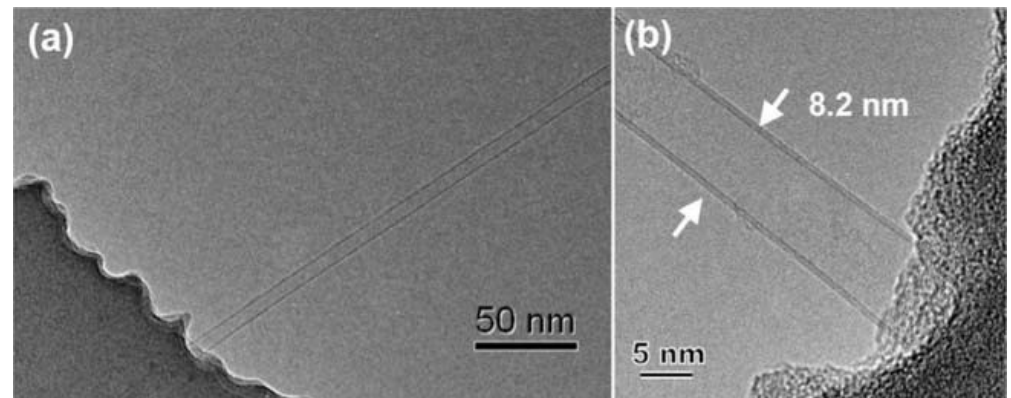
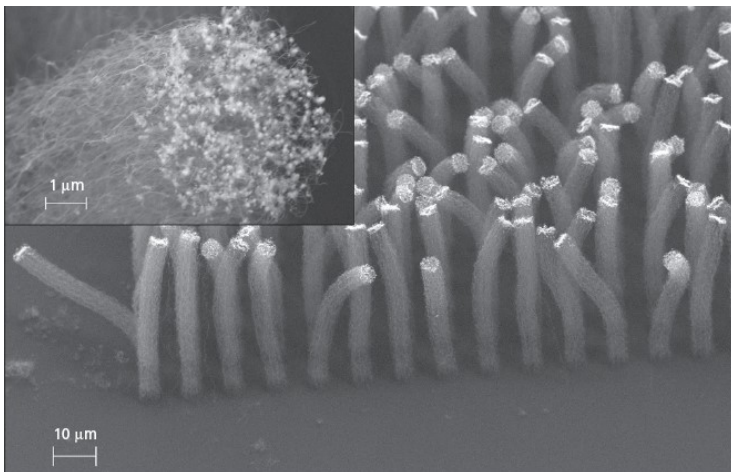
Методи за изследване на ВНТ:

- Тунелна микроскопия и атомно-силова микроскопия.

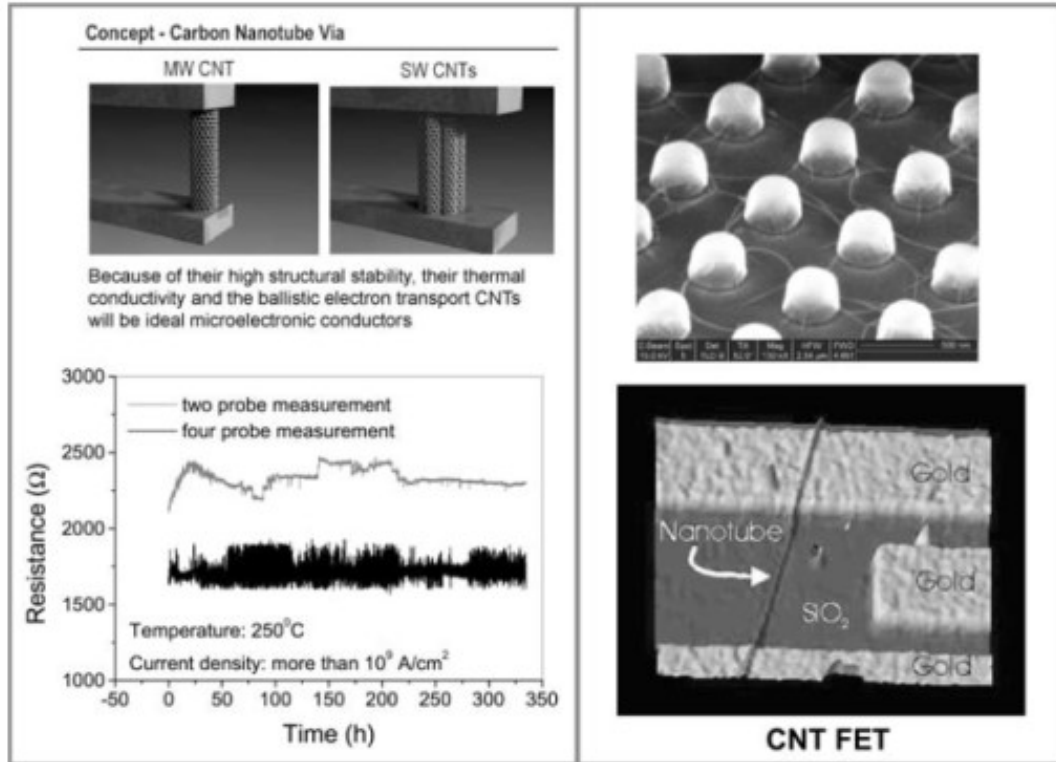


Copyrights: Mariya Aleksandrova

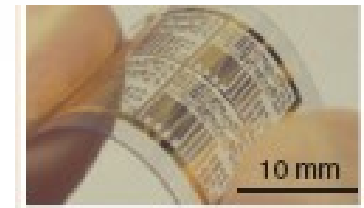
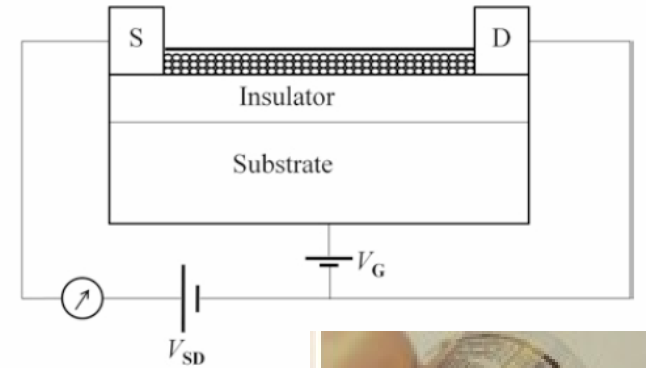
- Сканираща електронна микроскопия



Области на приложение на ВНТ:



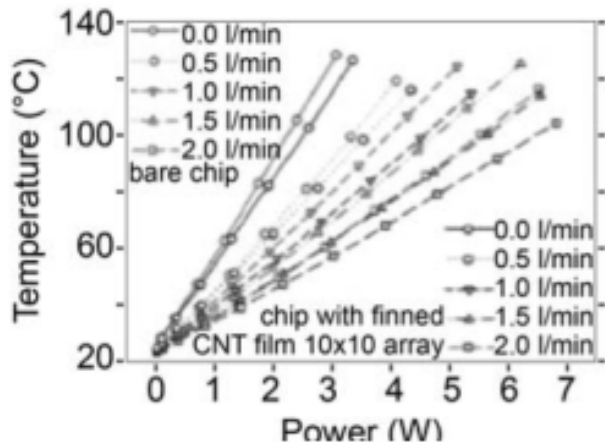
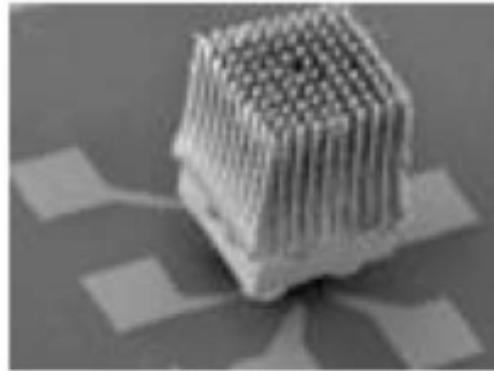
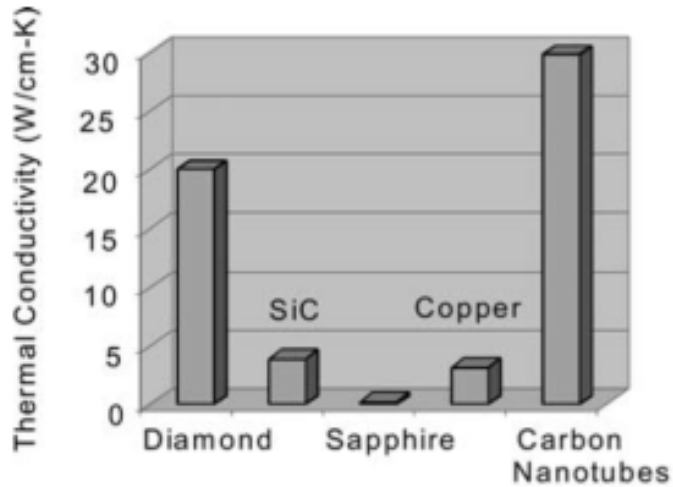
ВНТ често се изследват от гледна точка на свързващи елементи, канали или “тунели”, по които се придвижват токоносителите, заради тяхната морфология.



(IBM Corporation)

IBM демонстрират, че такава едно стенна ВНТ има проводимост на канала, която може да варира с 10^5 при прилагане на напрежение на гейта, така както при MOSFET.

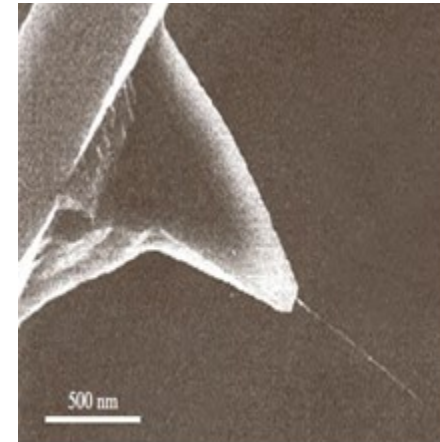
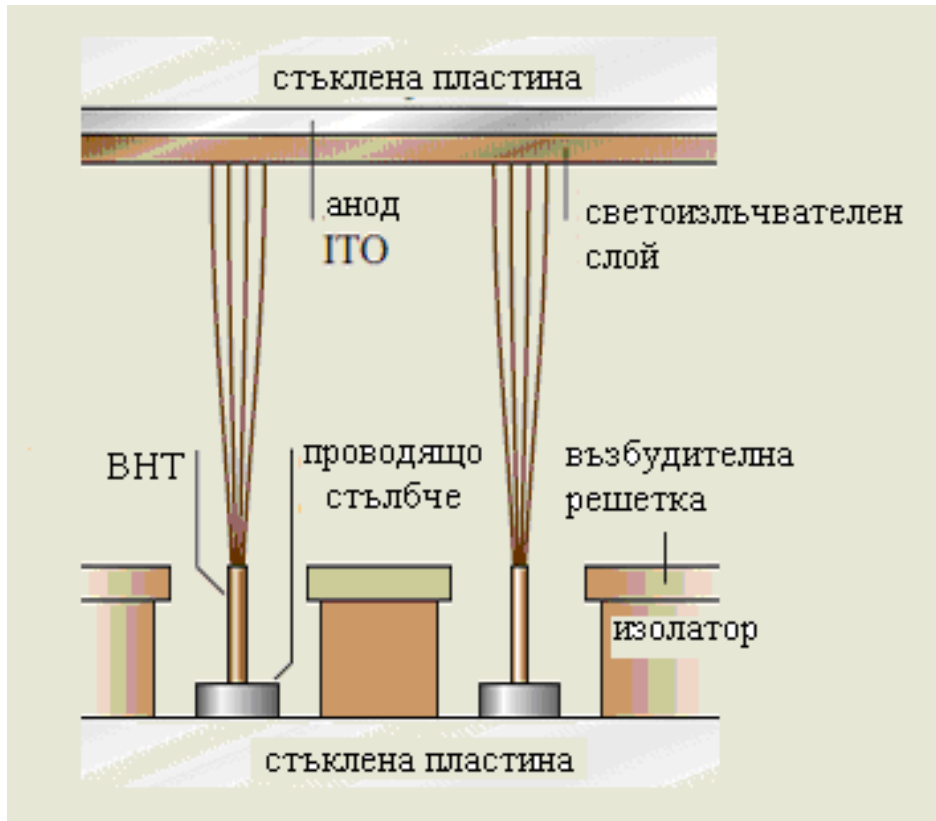
Тестван е и мощен транзистор от този тип в ключов режим и е установено, че има 20 пъти по-кратко време на превключване, както и че е 200 пъти по-товароспособен по ток. Университетът в Мериленд докладва за подвижност на токоносителите през ВНТ от 10^5 cm²/V.s, което ще позволи на устройствата да работят в THz обхват.



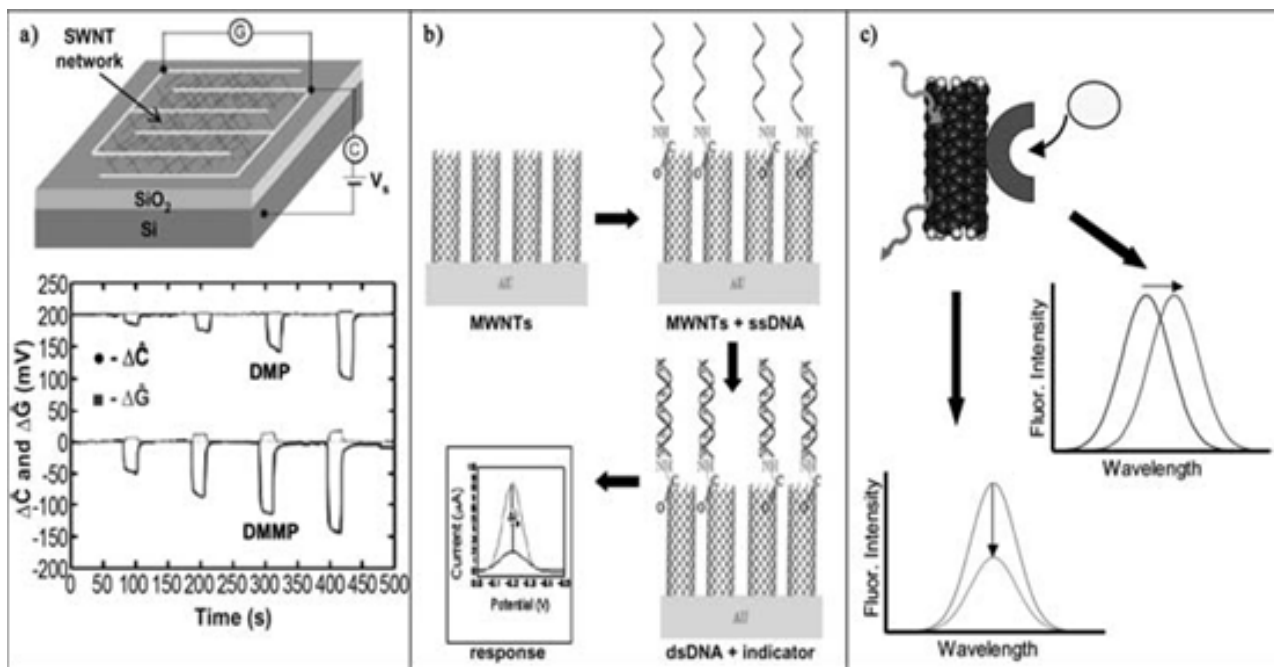
Охлаждане на микропроцесора може да се постигне чрез изграждане на матрица от ВНТ, подредени успоредно една на друга. Така се осигурява отвеждане на излишната топлина от най-горещите точки, колкото и да са локализирани тези участъци. Трябва да се работи в посока намаляване на термо-контактното съпротивление. Трудностите тук са свързани с контролираната подсилена топлопроводимост по оста и ниската топлопроводимост - напречно на тръбичката.



WNT могат да се използват за изграждане на хетеропреходи в органичните слънчеви клетки, за да няма голяма инжекционна бариера.



WNT ще бъдат основни елементи в дисплеите с полева емисия, като емитери, заради ниското си прагово напрежение (на генериране на електрони) и висока стабилност.



Проводимостта на полупроводникова едностенна ВНТ е силно чувствителна към изменения в химичния състав на заобикалящата атмосфера при стайна температура, заради заряден трансфер между нанотръбичките и молекулите на газовете абсорбирани по повърхността на ВНТ.

На фигурата вляво е показан газов сензор с мрежа от електрически свързани ВНТ върху повърхност от силициев диоксид, където матричната проводимост G се измерва при взаимодействие с регистрираното вещество.

Електрохимичен сензор (по средата) се състои от усускана молекула, подобна на ДНК, прикрепена чрез ковалентна връзка към ВНТ, за да модифицира електрохимичния потенциал и да улесни химическа реакция или хибридизация между детектираното вещество и системата. След окислителен процес се променя проводимостта.

Вдясно е показан оптичен сензор използващ флуоресценция на ВНТ. Абсорбирането на вещества променя интензитета на емисията или отместване на максимума на спектралната характеристика.

Комерсиални продукти с ВНТ

www.sciencemag.org Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications,
Michael F. L. De Volder, Sameh H. Tawfick, Ray H. Baughman, A. John Hart

Company	URL	Field of applications	Notes
Eikos	www.eikos.com	Coatings Energy	Transparent conductors Photovoltaics; copper indium gallium selenide (CIGS) thin film solar cells
Evergreen	-	Energy	Wind turbine blades
Fujitsu	www.fujitsu.com	Microelectronics	Interconnect vias; thermal interfaces
General Electric	www.ge.com	Coatings	Thermal sensing and imaging
General Nano	http://www.generalnanollc.com/	Composites	CNT forests; dry-spun yarns and sheets
Hexcel	www.hexcel.com	Composites Energy	Conductive aerospace composites Wind turbine blades
Hyperion Catalysis	www.hyperioncatalysis.com	Composites	Automotive fuel line parts; electrostatic painting
Iijin Nanotech	www.ijin.co.kr	Coatings Microelectronics	Transparent conductors Field Emission display
imec	www.imec.be	Microelectronics	Interconnect via
Intel	www.intel.com	Microelectronics	Electronics devices and switches; FET
Meijo-nano carbon	www.meijo-nano.com	Composites	Yarns, sheets and tapes
NanOasis	http://www.nanoasisinc.foccitydesi.qn.com/	Energy	Filtration membranes
Nanocomp	www.nanocomptech.com	Composites	CNT yarns and sheets made directly from floating CNT by CVD EMI shielding; spark protection flame retardant; ballistic shields
Nanocyl S.A.	www.nanocyl.com	Composites Coatings	EMI shielding for electronic packages; prepreg antifouling paint; flame retardant coating
NanoIntegris	www.nanointegris.com	Coatings Microelectronics Biotechnology	Transparent conductors FET; LED; IR sensing Chemical sensing and diagnostics
Nanomix	www.nano.com	Biotechnology	Sensing and diagnostics
Nantero	www.nantero.com	Microelectronics Coatings	Electromechanical non-volatile memory Chemical sensing and diagnostics; IR sensing (with Brewer Science)
NEC Corp.	www.nec.co.jp	Microelectronics	Printed electronics; FET
Nokia	www.nokia.com	Coatings	Transparent conductor (KINETIC with Toray)
Panasonic Boston Labs	www.panasonic.com	Coatings	Transparent conductor (with SWeNT); touch screen http://swentnano.com/news/index.php?subaction=showfull&id=1309490173&arc_hive=
Paru Corporation	-	Microelectronics	FET; RFID

БЛАГОДАРЯ ЗА ВНИМАНИЕТО!