

ВУГЛЕЦЕВА НАНОЕЛЕКТРОННА ЕЛЕМЕНТНА БАЗА ІНФОРМАТИКИ. Ч. 3

*Інститут кібернетики імені В.М. Глушкова НАН України, Київ, Україна

**Інститут високих технологій Київського національного університету імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

Анотація. Стаття знайомить читачів з новітньою елементною базою, яка може прийти на зміну кремнієвій елементній базі. Стисло описані властивості фулеренів, вуглецевих нанотрубок (ВНТ) і плівок графену та вже реалізовані на їх основі транзистори, логічні елементи, резистори, міжз'єднання, комірки пам'яті, надчутливі сенсори та пристрої відображення інформації. Вказано на їх переваги і перспективи впровадження вже у найближчі десятиліття.

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки (ВНТ), фулерени, графен, логічні і запам'ятовуючі елементи, резистори, міжз'єднання, польові транзистори на ВНТ і графені, хімічні сенсори.

Аннотация. Статья знакомит читателей с новейшей элементной базой, которая может сменить кремниевую элементную базу информатики. Кратко описаны свойства фуллеренов, углеродных нанотрубок и пленок графена, а также реализованные на их основе транзисторы, логические цепи, резисторы, межсоединения, ячейки памяти, сверхчувствительные сенсоры и устройства воспроизведения информации. Указаны их преимущества и перспективы внедрения уже в ближайшие десятилетия.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки (УНТ), фуллерены, графен, логические и запоминающие элементы, резисторы, межсоединения, полевые транзисторы на УНТ и графене, химические сенсоры.

Abstract. This paper introduces readers with up to date element base which can replace silicon element base of informatics. The properties of fullerenes, carbon nanotubes (CNT), graphene films were briefly described as well as transistors, logic circuits, resistors, interconnections, memory cells, ultra-sensitive sensors and display devices were realized on their base. The advantages and prospects of implementation of such elements in the nearest decades were pointed out.

Keywords: carbon nanotubes (CNT), fullerenes, graphene, logical and memory elements, resistors, interconnections, field transistors on CNT and graphene, chemical sensors.

1. Вступ

Стаття складається з трьох частин. В ч. 1 ми познайомили Вас зі структурою та властивостями фулеренів, ВНТ і плівок графену, а також описали можливості реалізації на їх основі ефективних резисторів та міжз'єднань великих інтегральних схем. В ч. 2 описані вже реалізовані на основі ВНТ і графену транзистори, логічні елементи, комірки та пристрої пам'яті. В ч. 3 будуть описані надчутливі сенсори та пристрої відображення інформації на основі ВНТ і графену.

2. Сенсори на основі ВНТ і графену

Якщо затвор польового транзистора на графені зробити прозорим, то при напрузі на затворі $U_3 = U_{3AKP}$ можна спостерігати досить швидкий відгук на освітлення транзистора. Час реакції порядку 10 пс, тобто в закритому стані польовий транзистор на графені можна використовувати як швидкодіючий фотодетектор.

Дуже висока рухливість носіїв електричного заряду у графені та незначна кількість власних дефектів його решітки зумовлюють те, що електричний опір плівки графену дуже чутливий до дії ряду зовнішніх факторів. Вже окремі молекули деяких хімічних речовин, що потрапляють на цю плівку, призводять до помітної зміни її електричного опору. Особливо суттєві зміни спричиняють молекули, які можуть виступати в ролі донорів чи акцеп-

торів електронів [1, 2]. На цьому принципі вже побудовані експериментальні зразки чутливих газових сенсорів [3–7]. Структура найпростішого такого сенсора показана на рис. 1.

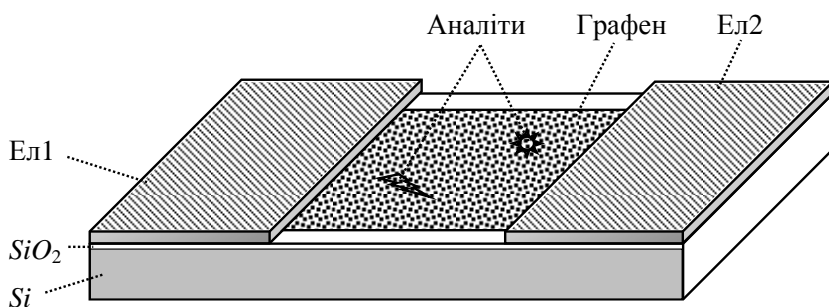


Рис. 1. Структура найпростішого хімічного сенсора на графені:
Ел1 і Ел2 – електроди

Для молекул NO_2 було виявлено протилежний ефект – при їх адсорбції електричний опір зменшувався. Теоретичні розрахунки показали, що ця молекула, адсорбована на графені, стає акцептором електронів, завдяки чому у плівці графену підвищується концентрація дірок. На смужках графену розміром 1 мкм x 1 мкм вдавалось фіксувати приєднання навіть окремих молекул діоксиду азоту.

Висока чутливість плівок графену як хімічного сенсора не супроводжується, на жаль, достатньою вибірковістю. На багато різних молекул графен «відгукується» схожим чином. Для забезпечення вибіркової використовують «функціоналізацію» плівки графену, тобто наносять на неї молекули ліганду, вибірково чутливі до потрібного аналіту.

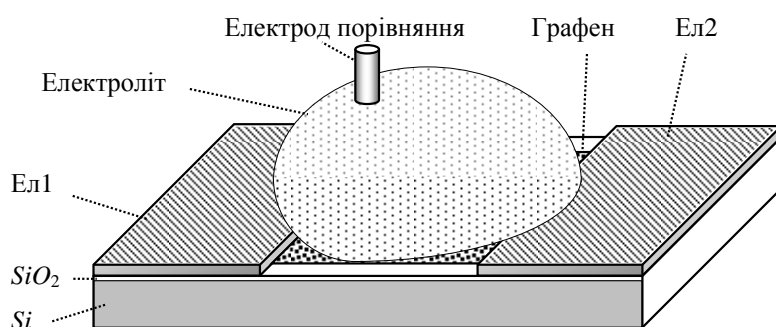


Рис. 2. Структура електролітичного сенсора на графені

Якщо на сенсор, зображений на рис. 1, нанести краплю електроліту, який контактує з електродом порівняння, то отримаємо електролітичний польовий транзистор, показаний на рис. 2. Один з електродів Ел1 чи Ел2 є виток, інший – сток. Електричний струм крізь транзистор стає залежним як від потенціалу на електроді порівняння, так і від характеристик електроліту. Кожний з цих параметрів можна вимірювати, фіксуючи значення інших.

Структура хімічно чутливого польового транзистора (ХЧПТ) на графені показана на рис. 3. Тут на плівку графену наносять аналіт-чутливу мембрану, яка й зумовлює селективну чутливість транзистора до певних хімічних речовин. Транзистор з усіх боків, крім аналіт-чутливої мембрани, захищають ізолюючим компаундом. При вимірюваннях аналіт-чутливу мембрану приводять у контакт з контрольованим розчином так, щоб він контактував також з електродом порівняння.

Відмітимо, що розміри такого транзистора можуть бути меншими за 1 мкм. Його можна розмістити на кінчику ультратонкої голки і вводити, наприклад, в середину живої клітини, отримуючи змогу слідкувати за змінами складу внутрішньоклітинної рідини.

Електроди Ел1 і Ел2 підключають до чутливого мікроелектронного омметра. Плівку графену приводять у контакт з контрольованим газовим середовищем. Коли молекули газу (аналіти) сорбуються на графен, вони стають центрами розсіювання електронів та дірок провідності, і електричний опір сенсора помітно зростає.

Якщо на сенсор, зображений на рис. 1, нанести краплю електроліту, який контактує з електродом порівняння, то отримаємо електролітичний польовий транзистор, показаний на рис. 2. Один з електродів Ел1 чи Ел2 є виток, інший – сток. Електричний струм крізь транзистор стає залежним

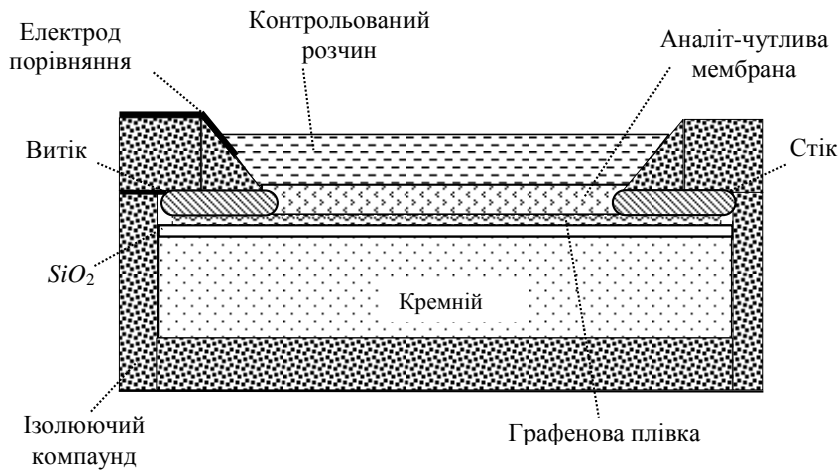


Рис. 3. Структура хімічно-чутливого польового транзистора на графені

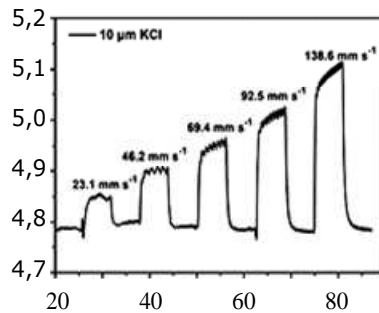
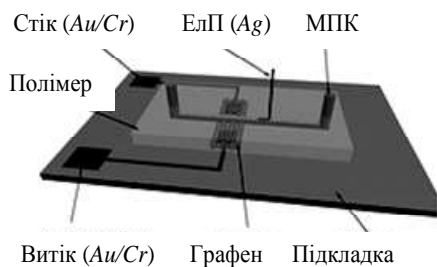


Рис. 4. Ліворуч – структура ХЧПТ на графені для вимірювання швидкості протікання рідини крізь мікропроточний канал; праворуч – графік залежності струму крізь ХЧПТ від часу та швидкості протікання: ЕлП – електрод порівняння; МПК – мікропроточний канал

яка тече крізь мікропроточний канал. Праворуч показаний графік залежності струму ХЧПТ від часу при протіканні розчину хлориду натрію у воді з різними швидкостями (23,1 мм/с; 46,2 мм/с; 69,3 мм/с; 92,5 мм/с і 138,6 мм/с відповідно). Струм ХЧПТ виявився залежним також від іонної сили розчину, який протікає крізь мікропроточний канал. І тому описаний ХЧПТ на графені при постійній швидкості протікання може бути використаний також для контролю іонної сили розчину. Для розробки різноманітних «лабораторій на чипі» – це

дуже цікавий наноелектронний пристрій.

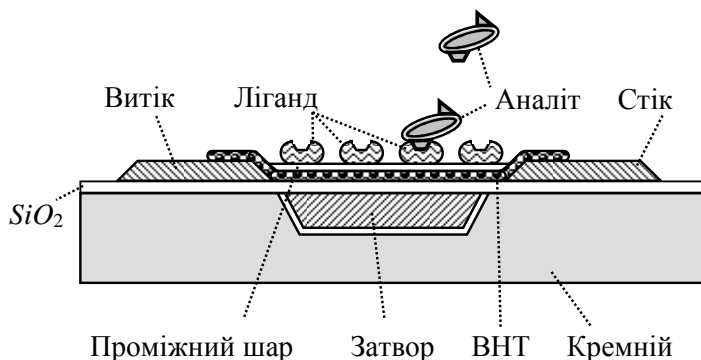


Рис. 5. Принципова схема наносенсора на основі функціоналізованого польового ВНТ транзистора

Ще один приклад застосування такого транзистора для контролю швидкості протікання рідини крізь мікропроточні канали розмірами порядку одиниць мікрометра показаний на рис. 4. ХЧПТ на графені інтегрований тут у мікропроточну систему, сформовану у пластині з полімеру (рис. ліворуч).

У мікропроточний канал (МПК) вбудований срібний електрод порівняння (ЕлП). В одному місці мікропроточний канал проходить над плівкою графену, на кінцях якої сформовані золоті електроди витоку й стоку. Електричний струм через утворений ХЧПТ залежить від швидкості протікання та від іонного складу рідини,

Також і функціоналізація ВНТ дозволяє перетворити побудовані на них резистори і транзистори в чутливі наносенсори. Принципова схема одного з таких сенсорів показана на рис. 5. Тут поверх напівпровідної ВНТ, яка служить каналом польового транзистора, нанесено проміжний мономолекулярний шар. Він виконує роль діелектрика і одночасно

створює сприятливі умови для осадження (імобілізації) на поверхні ВНТ молекул ліганду, вибірково чутливих до потрібного аналіту. Якщо в середовищі над чутливою ділянкою сенсора з'являються частинки аналіту, то деякі з них приєднуються до імобілізованих молекул ліганду. Через це їх зарядовий стан змінюється, що помітно змінює електричний струм крізь ВНТ. І чим вища концентрація частинок аналіту в оточуючому середовищі, тим більше їх число приєднується до молекул ліганду, і тим помітніші зміни струму стоку транзистора.

Такий сенсор був використаний, наприклад, для виявлення вибухових речовин, зокрема, нітросполук, які входять до складу тринітротолуолу. Лігандом, специфічно чутливим до таких сполук, були білкові фрагменти, виділені з бджолої отрути. Сенсор «реагував» на появу в навколишньому середовищі навіть однієї молекули тринітротолуолу і виявився набагато ефективнішим за усі інші сенсори, які використовуються для виявлення вибухівки в аеропортах [8].

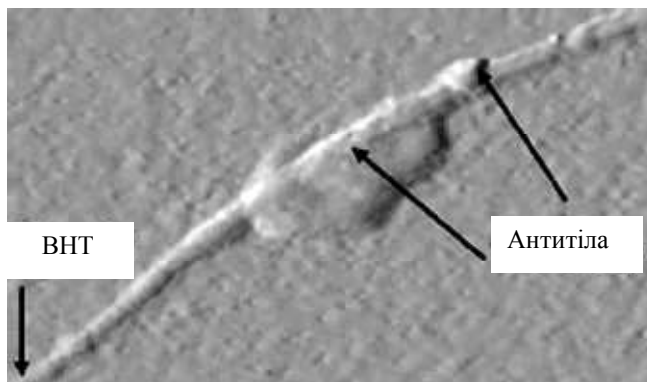


Рис. 6. Зображення в силово-атомному мікроскопі антитіл, імобілізованих на ВНТ транзистора (діаметр ВНТ 5 нм)

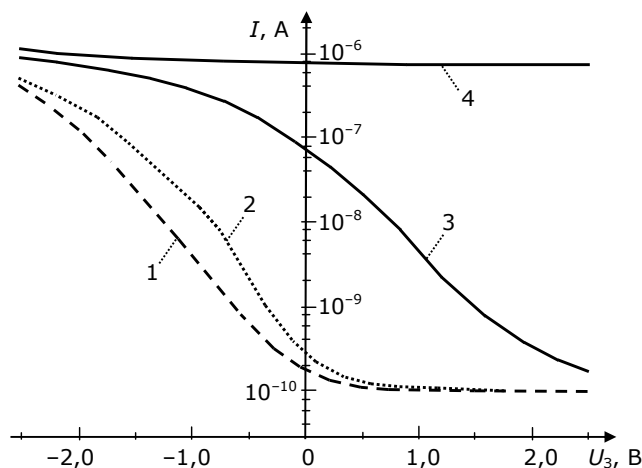


Рис. 7. Залежності електричного струму крізь ВНТ польового транзистора від потенціалу затвора: 1 і 2 – ВНТ не покриті; 3 і 4 – ВНТ покриті плівкою фоточутливого полімеру; 1 і 3 – «темнові» залежності; 2 і 4 – при освітленні

лом. Крива 3 – це «темнова» залежність струму крізь ВНТ від потенціалу на затворі після нанесення фоточутливої полімерної плівки товщиною близько 5 нм. Відносно кривої 1 спостерігається зсув приблизно на 1,2 В вздовж горизонтальної осі.

Ще один приклад – сенсор на ВНТ для діагностики захворювань на рак молочної залози людини. У цьому випадку для функціоналізації ВНТ використали антитіла, специфічні до нанорецепторів, які зазвичай є на поверхні ракових клітин. На рис. 6 показано зображення ВНТ з імобілізованими антитілами, отримане за допомогою атомного силового мікроскопа [9].

При контакті з розчином, в якому є живі ракові клітини, антитіла зв'язуються з ними, через що електричний струм крізь ВНТ помітно зменшується. Це дозволяє діагностувати рак молочної залози ще на ранніх стадіях.

Якщо напівпровідну ВНТ, яка служить каналом польового транзистора, покрити тонким шаром фоточутливого полімеру, то й транзистор стає фоточутливим. На рис. 7 для прикладу наведені передаточні характеристики польового транзистора на ВНТ з довжиною каналу 100 нм при напрузі 0,4 В між витоком і стоком. Вздовж горизонталі відкладений потенціал затвора (відносно витоків), вздовж вертикалі – електричний струм стоку. Крива 1 показує залежність струму крізь ВНТ від потенціалу на затворі до нанесення фоточутливої полімерної плівки. Крива 2 – це контрольна залежність при освітленні польового транзистора зовнішнім світлом.

Крива 4 – це передаточна характеристика того ж польового транзистора при освітленні (довжина хвилі 457 нм, інтенсивність 60 мкВт). Видно, що при освітленні транзистор повністю відкривається. При потенціалі затвору $U_3 = 2$ В струм становить приблизно 10^{-6} А, при темновому струмі приблизно 10^{-10} А, тобто маємо зростання на 4 порядки. Такі транзистори можуть застосовуватись як дуже малі й водночас чутливі й швидкодіючі фотодетектори. Те ж саме стосується і польових транзисторів на графені [10].

Цікаво, що, коли перед нанесенням фоточутливої полімерної плівки нанести на ВНТ тонкий (2–3 нм) шар окислу, в якому є глибокі пастки електронів, то польовий транзистор починає діяти як фотодетектор з пам'яттю. Відкритий транзистор залишається відкритим і після вимикання світла, і після вимикання живлення. В принципі це дозволяє побудувати великі інтегровані фоточутливі матриці з енергонезалежною пам'яттю.

У роботі [11] показано, що, покривши плівку графену тонким шаром колоїдальних квантових точок, можна досягти рекордної фоточутливості порядку 10^7 А/Вт з квантовим виходом порядку 10^8 електронів/фотон. Підбираючи матеріал і розміри квантових точок, можна регулювати спектральну смугу чутливості такого фотодетектора, у тому числі і в інфрачервоному діапазоні, що потенційно дозволяє створити нові високоефективні прилади нічного відеоспостереження.

Молекулярно тонкі, пружні, міцні на стиснення та на злам ВНТ якнайкраще підходять на роль зонда для скануючих атомних силових та тунельних мікроскопів. Адже вони значно «гостріші» навіть за найгостріші зонди, сформовані за допомогою мікроелектронних і наноелектронних технологій. Радіус заокруглення вістря ВНТ може бути меншим за 0,5 нм. Застосування ВНТ на кінці зонда дозволило помітно підвищити роздільну здатність скануючих атомних силових та тунельних мікроскопів. Будучи відносно довгими, ВНТ дозволяють зондувати навіть глибокі вузькі тріщини.

ВНТ з металевою провідністю з успіхом використовують також як наноелектроди. Прикладаючи до такого електрода невелику електричну напругу, його можна використовувати як нанопінцет: ним притягувати, «підхоплювати» і переносити в задане місце окремі молекули і навіть атоми.

У скануючих атомних силових мікроскопах використовують також можливість «функціоналізації» ВНТ. У цьому випадку до кінця ВНТ-нанозонда приєднують хімічно специфічну молекулу, що дозволяє реалізувати растрову «хімічну» мікроскопію. Зонд на досліджуваній поверхні виявляє в першу чергу хімічно споріднені атоми чи молекули, і на моніторі виникає багатократно збільшене зображення об'єкта з «хімічним контрастом». Хімічно «функціоналізований» зонд дозволяє порівнювати і кількісно вимірювати силу взаємодії молекули, приєднаної до його вістря, з іншими молекулами чи атомами на досліджуваній поверхні. Такий зонд у ході сканування може «відшукати», наприклад, на молекулі ДНК ланку, комплементарну до приєданого до його вістря олігомера.

Якщо до кінця ВНТ-нанозонда приєднати групу «Н–С–», то вістря такого зонда має радіус заокруглення порядку радіуса протона. А це дозволяє «відчувати» і досконально вивчати просторову структуру окремих атомів та молекул.

Пружні властивості ВНТ використали для створення суперчутливих терезів [12]. Функціональна схема таких терезів показана на рис. 8. Один кінець ВНТ жорстко закріплюють на електроді Ел1. Інший кінець – вільний. Біля нього формують другий електрод Ел2. Якщо на цей електрод подати змінну напругу з частотою, близькою до частоти власних пружних коливань ВНТ, то збуджуються електромеханічні коливання, і крізь ВНТ тече змінний електричний струм з частотою цих коливань f . Напруга на послідовно ввімкненому резисторі R підсилюється у блоці П, а у блоці ВЧ вимірюється частота. На залежності амплітуди струму від частоти спостерігається яскраво виражений резонанс на частоті f_0 власних механічних коливань ВНТ.

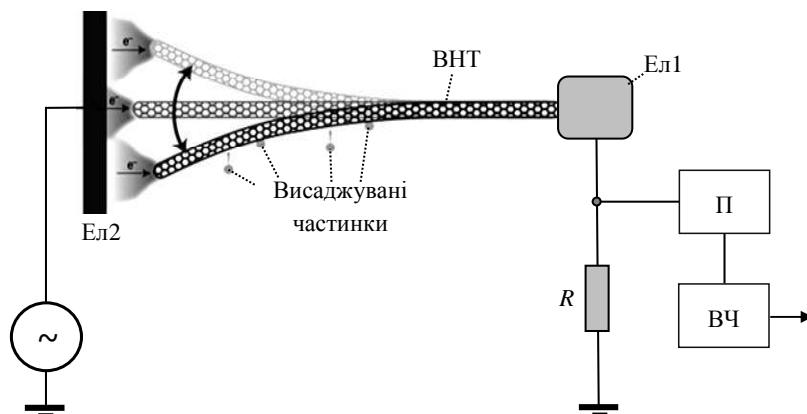


Рис. 8. Функціональна схема суперчутливих терезів на ВНТ

Подібні нанотерези були виготовлені, наприклад, в Berkeley National Laboratory (США). В них використовувалась ВНТ діаметром близько 2 нм і довжиною 254 нм. Нанотерези працювали у високому вакуумі. Для оцінки їх чутливості використали термічне напилювання на ВНТ атомів золота. Експерименти підтвердили чутливість таких терезів $1,3 \cdot 10^{-25}$ кг/Гц або $0,4 M_{Au}/\text{Гц}$, де M_{Au} – маса одного атома золота. Попередній рекорд чутливості, досягнутий у мікротерезах на кремнієвому нанокантілевері, був перебитий відразу на кілька порядків. Такі нанотерези дозволяють надійно «зважувати» окремі біологічні молекули.

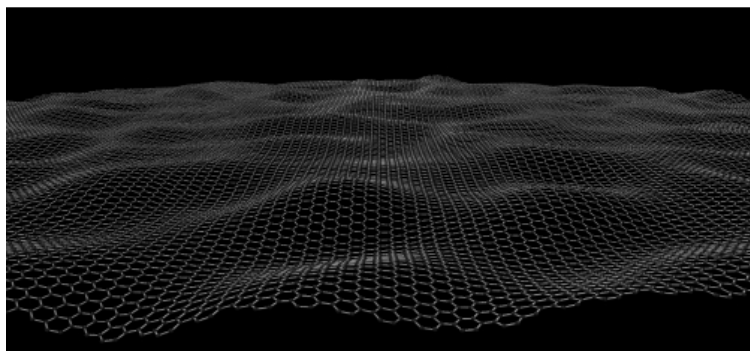


Рис. 9. Структура вільної графенової мембрани

Якщо вимкнути джерело змінної напруги і осадити на ВНТ якусь наночастинку, то сумарна маса зміниться. І при вмиканні джерела змінної напруги резонанс наступатиме вже на дещо меншій частоті f_1 . Різниця $\Delta f = f_0 - f_1$, яку можна вимірювати з високою точністю, пропорційна доданій масі.

Таке ж застосування можуть знайти і пружні плівки графену. Тривалий час вважалося, що вільна плівка графену не є стабільною і сама собою має складатись у гармошку або скручуватись. Але такий висновок випливав із припущення, що плівка графену ідеально плоска. Виявилось, що вільна плівка графену набуває стабільності

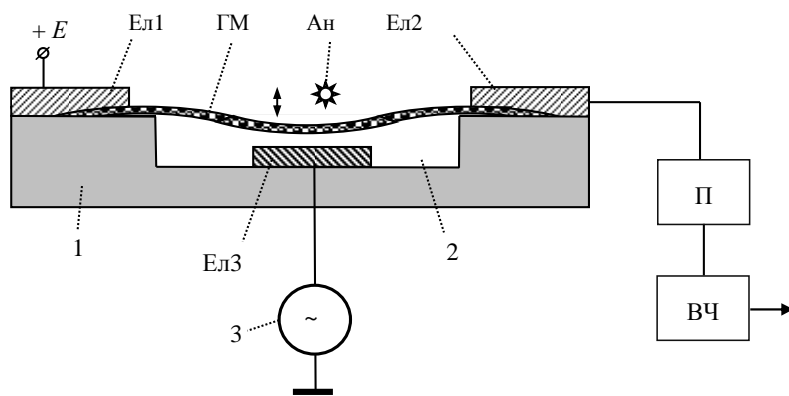


Рис. 10. Функціональна схема суперчутливих терезів на графені: 1 – кремній; 2 – глибока виїмка; ГМ – графенова мембрана; Ел1, Ел2 і Ел3 – металеві електроди; 3 – джерело змінної напруги; Ан – аналіт; П – підсилювач; ВЧ – вимірювач частоти

якраз за рахунок відхилення її форми від ідеально плоскої [13]. Реальний рельєф вільної графенової мембрани показано на рис. 9. Глибина рельєфу зовсім невелика – менше 1 нм, поперечний розмір виступів і впадин у площині плівки – порядку 10 нм.

Якщо графенову мембрану натягнути на рамку, то в ній можуть збуджуватись пружні коливання. Функціональна схема суперчутливих терезів на графеновій мембрані показана на рис. 10.

Вона подібна до зображеної на рис. 8. У пластині кремнію 1 витравлена глибока виїмка 2, на дні якої сформовано металевий електрод Ел3. Над виїмкою 2 прокладена графенова мембрана ГМ, над кінцями якої сформовані металеві електроди Ел1 та Ел2. На електрод Ел1 подається невелика постійна напруга E , а на електрод Ел3 – змінна напруга. Напрямок коливань мембрани умовно зображений стрілочками. Деформація мембрани під час коливань призводить до змін її електричного опору і модулює струм, що тече крізь неї. Струм цей підсилюється підсилювачем П, а вимірювач частоти ВЧ видає в комп'ютер значення частоти коливань. На частоті власних коливань графенової мембрани теж спостерігається чіткий резонанс.

Якщо на графенову мембрану покласти часточку аналіту Ан, масу якої треба визначити, то частота власних коливань графенової мембрани зміниться. За вимірюваною зміною частоти комп'ютер вираховує масу відповідної часточки аналіту. Чутливість таких нанотерезів може сягати величин, порівняних з масою окремих атомів.

Опишемо ще одне цікаве застосування ВНТ в сенсориці. Тут використовуються малі розміри ВНТ і пов'язана з цим їх підвищена здатність до холодної емісії електронів. Це дало змогу створити мініатюрний апарат для рентгенівських досліджень [14–17], функціональна схема якого показана на рис. 11.

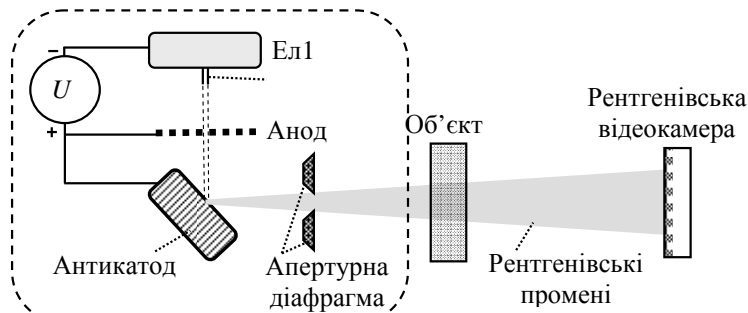


Рис. 11. Функціональна схема мініатюрного рентгенівського апарату

На електроді Ел1 вирощені ВНТ, орієнтовані перпендикулярно до його поверхні. На відстані порядку 1 мм розташований металевий сітчастий анод. Коли між анодом та катодом Ел1 прикладена висока напруга, з шапок ВНТ починається холодна емісія електронів. Прискорюючись в електричному полі анода до енергії порядку 1 кВ, електрони

проходять крізь сітку і бомбардують мідний антикатод, розташований на відстані порядку 1 мм від сітки. Пучок рентгенівських променів від антикатада, обмежений регульованою апертурною діафрагмою, роблять мінімально вузьким, щоб мінімізувати опромінення сусідніх тканин.

Проходячи крізь об'єкт дослідження, рентгенівський пучок потрапляє на мініатюрну рентгенівську відеокамеру, сигнали від якої дозволяють формувати збільшене зображення на моніторі комп'ютера. Завдяки малим розмірам (менше 10 мм) обведеного на рисунку штриховою лінією джерела рентгенівських променів потужності, потрібні для дослідження, у цьому випадку зовсім невеликі (порядку 1 Вт). Вони не призводять до суттєвого нагрівання антикатада і зумовлюють значне зменшення дози рентгенівського опромінювання при дослідженнях, наприклад, кисті руки, стопи ноги чи щелеп людини.

Такі мініатюрні джерела рентгенівського випромінювання виявились також перспективними для удосконалення систем комп'ютерної рентгенівської томографії [18].

3. Пристрої відображення інформації на основі ВНТ

Здатність ВНТ до холодної емісії електронів з успіхом використовують в інформатиці також і для побудови нових, більш ефективних пристроїв відображення інформації [19–23]. Структура типового пікселя кольорового плоского монітора на основі холодних катодів з ВНТ показана на рис. 12. На підкладці 1 сформовані металеві катодні електроди 2, на яких вертикально вирощені ВНТ 3, спеціально леговані для зменшення роботи виходу електронів.

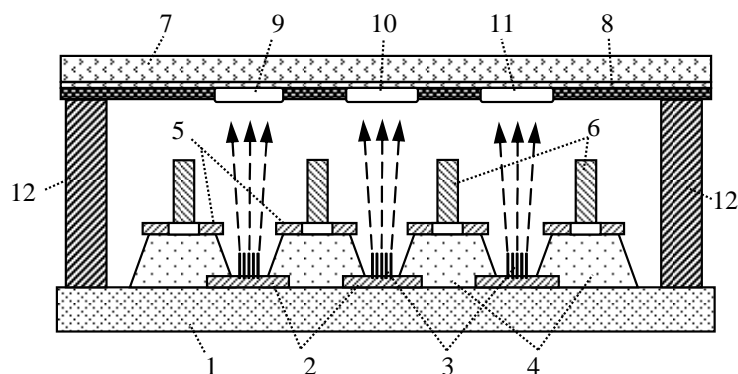


Рис. 12. Структура одного «пікселя» кольорового плоского монітора на основі ВНТ: 1 – підкладка; 2 – катодні електроди; 3 – холодні катоди з ВНТ; 4 – ізолятор; 5 – електроди-модулятори; 6 – екрануючі електроди; 7 – скляна пластина; 8 – прозорий електропровідний шар; 9 – червоний, 10 – жовто-зелений, 11 – сині люмінофори; 12 – розпірка

ним (мішень 9), жовто-зеленим (мішень 10) та синім (мішень 11) кольором. Періодично розташовані розпірки 12 забезпечують задану відстань між катодами 3 та анодом 8 (до 1 мм). Між пластинами 1 та 7 створюється вакуум, і внутрішній простір ретельно герметизується. Це потрібно тому, що атоми газу, якщо вони є у цьому просторі, при бомбардуванні електронами іонізуються, додатно заряджені іони прискорюються і бомбардують холодні катоди, що призводить до їх поступового руйнування. Для довготривалого збереження вакууму в середині монітора залишають спеціальні гетери, які поглинають поодинокі атоми газів, що такі примудряються іноді проникнути всередину.

Під час роботи на катодні електроди 2 і ВНТ подають від'ємну напругу величиною порядку 100 В відносно анода 8. Починається холодна емісія електронів з ВНТ. Електрони прискорюються електричним полем і летять до анода 8. Електронні «промені» умовно показані на рисунку штриховими лініями. Потрапляючи на відповідний шар люмінофору (9–11), вони спричиняють випромінювання відповідного світла (червоного, жовто-зеленого, синього). Для керування інтенсивністю випромінювання використовують електроди-модулятори 5. Розміщені дуже близько (~1 мкм) до холодних катодів, вони досить сильно впливають на величину струму електронної емісії вже при напругах порядку 1–10 В. Напруга на електродах-модуляторах 5 задається згідно з поданим відеосигналом відповідними транзисторами з плаваючим затвором, які на рисунку не показані. Сформоване зображення спостерігається з боку скляної пластини 7. Світлове випромінювання червоного, жовто-зеленого, синього люмінофорів у сукупності зумовлює той чи інший колір та яскравість відповідного пікселя.

Розміри пікселів можуть бути досить малими – до 10 x 10 мкм, що забезпечує роздільну здатність понад 100 ліній/мм. Можлива швидкість зміни зображення визначається лише електронними схемами розподілу сигналів. Показано, що на моніторах з ВНТ можна ефективно відтворювати навіть дуже динамічні епізоди, які тільки здатне сприймати людське око.

ВНТ з металевою провідністю допомагають також здешевити сенсорні екрани. Такі екрани (рис. 13) відрізняються тим, що в них над екраном, на якому формуються зображення, наносять матрицю з прозорих електродів.

Доторкаючись до того чи іншого елемента зображення, ми змінюємо електропровідність між відповідними електродами, завдяки чому комп'ютер «розуміє» подану нами команду. Знайдені вже такі суміші ВНТ з електропровідними полімерами, які успішно по-

Далі нанесений товстий шар діелектрика, в якому витравлені «вікна» до ВНТ катодів, а зверху сформовані електроди-модулятори 5. Між ними сформовані металеві екрани 6, які попереджають попадання емітованих електронів у сусідні комірки. Зверху встановлюють скляну пластину 7, на внутрішній поверхні якої сформований прозорий електропровідний шар 8 (зазвичай окисел іридію-олова). На нього нанесені катодолюмінесцентні «мішені», які при бомбардуванні швидкими електронами світяться черво-

еднують у собі достатньо високу електропровідність, прозорість в усьому видимому діапазоні, зносостійкість та довговічність з відносно невеликою ціною [24].



Рис. 13. Сенсорний екран

4. Коротко про технологію

Для виготовлення ВНТ та графену у промислових масштабах застосовують метод хімічного висадження з газової фази [25–27]. З цією метою газоподібний вуглеводень (наприклад, метан) розкладають при високій температурі 700–1100°C. ВНТ або плівки графену ростуть з вивільнених атомів карбону на «холодному» колекторі з використанням наночастинок кобальту, нікелю, заліза або алмазу розміром менше 5 нм як «затравка». Для керування процесом росту використовують спе-

ціально підготовлені підкладки, програмне регулювання складу і швидкості подачі реагентів, температури реакції, температури підкладки тощо.

Великі плівки графену площею у сотні см² вдалося вирощувати на високоякісній мідній фользі товщиною 25 мкм [28, 29]. Розроблено технології переносу таких плівок на інші підкладки, нарізання їх на деталі потрібних форми й розмірів і заданої кристалографічної орієнтації [30].

Перспективна технологія вирощування періодично розташованих вертикальних ВНТ з використанням керованої іонно-плазмової системи розроблена в Інституті металофізики НАН України [31].

Для отримання наносмужок графену, перспективних для виготовлення польових транзисторів, виявилось можливим використати ВНТ. Розроблені кілька методик видалення «шапок» і «розкриття» ВНТ вздовж їх твірної, в результаті чого й утворюються наносмужки графену [32–34].

Проте досі усі експериментальні зразки пристроїв на основі ВНТ і графену виготовляються за допомогою надтонких керованих зондів атомного силового чи тунельного мікроскопу під «наглядом» досвідчених фахівців. Тобто це поки що своєрідне науково-технічне мистецтво виготовлення «ультрамініатюр». А для широкого впровадження потрібні групові промислові технології масового виробництва. В багатьох лабораторіях світу нині шукають і розробляють саме такі технології. Найбільш фінансово міцні й далекоглядні фірми не шкодують на це грошей, знаючи, що в разі успіху всі витрати окупляться багатократно. І є обґрунтована надія на те, що потрібні технології будуть знайдені та освоєні вже у найближчі десятиліття. Тоді вуглецева елементна база інформатики, можливо, й прийде на зміну кремнієвій.

5. Висновки

1. На хімічно модифікованих напівпровідникових ВНТ чи смужках графену побудовані експериментальні зразки високочутливих та вибірково чутливих до заданих хімічних аналітів польових транзисторів, мініатюрних електрохімічних та біосенсорів. А модифікація ВНТ фоточутливими молекулами чи «квантовими точками» дозволяє отримати надшвидкодуючі фотодетектори заданого спектра чутливості з часом реакції порядку пікосекунд.

2. Пружні властивості ВНТ і вільних плівок графену вже використали для створення суперчутливих терезів. Такі терези перевищили попередній рекорд чутливості, досягнутий у мікротерезах на кремнієвому нанокантілевері, відразу на кілька порядків. Вони дозволяють надійно «зважувати» навіть окремі біологічні молекули.

3. Молекулярно тонкі, пружні, міцні на стискання й на злам ВНТ якнайкраще підійшли на роль зонда для скануючих атомних силових та тунельних мікроскопів. Застосування таких зондів дозволило помітно підвищити роздільну здатність і зондувати навіть глибокі вузькі тріщини. Приєднавши до кінця ВНТ-нанозонда хімічно специфічну молекулу, реалізують «хімічну» растрову мікроскопію, яка дозволяє кількісно вимірювати силу взаємодії молекули, приєднаної до його вістря, з іншими молекулами чи атомами на досліджуваній поверхні. ВНТ з металевою провідністю з успіхом використовують у растрових мікроскопах також як наноелектроди і нанопінцети. Прикладаючи до ВНТ невелику електричну напругу, нею можна притягувати, «підхоплювати» і переносити в задане місце окремі молекули і навіть атоми.

4. Підвищена здатність ВНТ до холодної емісії електронів дозволила створити безпечний мініатюрний апарат для рентгенівських досліджень, а також побудувати кольоровий плоский монітор з роздільною здатністю понад 100 ліній/мм, на якому можна відтворювати навіть дуже динамічні епізоди, які тільки здатне сприймати людське око.

5. ВНТ з металевою провідністю в суміші з електропровідними полімерами успішно поєднують у собі достатньо високу електропровідність, прозорість в усьому видимому діапазоні, зносостійкість та довговічність з відносно невеликою ціною. Їх застосування дозволило суттєво здешевити сенсорні екрани.

6. Основною проблемою впровадження наноелектронної елементної бази на основі ВНТ і графену є розробка та освоєння групових промислових технологій виготовлення. Вирішенням цієї проблеми займаються зараз десятки наукових центрів та дослідницьких лабораторій в усіх високорозвинених країнах світу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Hwang E.H. Transport in chemically doped graphene in the presence of adsorbed molecules / E.H. Hwang // *Phys. Rev. B.* – 2007. – Vol. 76. – P. 195421.
2. Wehling T.O. Molecular Doping of Graphene / T.O. Wehling // *Nano Lett.* – 2008. – Vol. 8. – P. 173 – 178.
3. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene / F. Schedin, A. K. Geim, S.V. Morozov [et al.] // *Nature Mater.* – 2007. – Vol. 6. – P. 652 – 655.
4. Reduced graphene oxide molecular sensors / J.T. Robinson, F.K. Perkins, E.S. Snow [et al.] // *Nano Lett.* – 2008. – Vol. 8. – P. 3137.
5. Intrinsic Response of Graphene Vapor Sensors / Y.P. Dan, Y. Lu, N.J. Kybert [et al.] // *Nano Lett.* – 2009. – Vol. 9. – P. 1472 – 1475.
6. Preparation, structure and electrochemical properties of reduced graphene sheet films / L.H. Tang, Y. Wang, Y.M. Li [et al.] // *Adv. Funct. Mater.* – 2009. – Vol. 19. – P. 2782 – 2789.
7. Bondavalli P. Carbon nanotubes based transistors as gas sensors: State of the art and critical review / P. Bondavalli, P. Legagneux, D. Pribat // *Sensors and Actuators B.* – 2009. – Vol. 140. – P. 304 – 318.
8. Scalable Carbon Nanotube Computational and Storage Circuits Immune to Metallic and Mis-positioned Carbon Nanotubes / N. Patil, A. Lin, J. Zhang [et al.] // *IEEE Trans. Nanotechnology.* – 2010. – Vol. 10 (4). – P. 744 – 750.
9. Teker K. Biomolecular Tuning of Electronic Transport / K. Teker, E. Wickstrom, B. Panchapakesan // *IEEE Sensors J.* – 2006. – Vol. 6. – P. 1422 – 1428.
10. Graphene field-effect transistors as room-temperature terahertz detectors / L. Vicarelli, M.S. Vitiello, D. Coquillat [et al.] // *Nature Materials.* – 2012. – Vol. 11. – P. 865 – 871.
11. Hybrid graphene–quantum dot phototransistors with ultrahigh gain / G. Konstantatos, M. Badioli, L. Gaudreau [et al.] // *Nature Nanotechnology.* – 2012. – Vol. 7. – P. 363 – 368.
12. Jensen K. An atomic-resolution nanomechanical mass sensor / K. Jensen, K. Kim, A. Zettl // *Nature Nanotechn.* – 2008. – Vol. 3. – P. 533 – 537.
13. The structure of suspended graphene sheets / J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson [et al.] // *Nature.* – 2007. – Vol. 446. – P. 60 – 63.

14. Carbon nanotubes as electron source in an X-ray tube / H. Sugie, M. Tanemura, V. Filip [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 78, N 117. – P. 2578 – 2580.
15. Generation of continuous and pulsed diagnostic imaging x-ray radiation using a carbon-nanotube-based field-emission cathode / Q. Qiu, Bo Gao, Y. Cheng [et al.] // Applied Physics Letters. – 2002. – Vol. 81 (2). – P. 355 – 357.
16. Choi H.Y. Development of Carbon Nanotube Based Refection Type X-ray Source / H.Y. Choi, J.U. Kim, C.J. Lee // Acta Physica Polonica A. – 2009. – Vol. 115, N 6. – P. 1078 – 1080.
17. NANORAY (consortium). The using of nanotube emitters portable X-ray diagnostic systems for in the field use [Електронний ресурс]. – 2011. – Режим доступа: <http://www.nanoray-project.eu>.
18. A nanotube-based field emission x-ray source for microcomputed tomography / J. Zhang, Y. Cheng, Y.Z. Lee [et al.] // Rev. Sci. Instrum. – 2005. – Vol. 76. – P. 094301.
19. Yukui L. Field emission display with carbon nanotubes cathode prepared by a screen-printing process / L. Yukui, Z. Changchun, L. Xingui // Diamond and related materials. – 2002. – Vol. 11. – P. 1845 – 1847.
20. Xu N.S. Novel Cold Cathode Materials and Applications / N.S. Xu, S.E. Huq // Mat. Sci. Eng. R. – 2005. – Vol. 48. – P. 47 – 180.
21. Автоэмиссионные катоды, изготовленные методом низкотемпературного газофазного осаждения из паров этанола / А. Ламанов, А. Редькин, Е. Шешин [и др.] // Нано- и микросистемная техника. – 2005. – № 9. – С. 34 – 37.
22. Antony J. Cathodoluminescence from a device of carbon nanotube-field emission display with ZnO nanocluster phosphor / J. Antony, Y. Qiang // Nanotechnology. – 2007. – Vol. 18. – P. 295703.
23. Flexible High-Definition Carbon-nanotube Display [Електронний ресурс] / Z. Zhang, M. Brunning, S. Tanguturi [et al.]. – Режим доступа: http://imechanica.org/files/FinalProject_12_9_Group2.pdf – 2011.
24. Ki H.S. Fabrication of transparent conductive carbon nanotubes/polyurethane-urea composite films by solvent evaporation-induced self-assembly (EISA) / H.S. Ki, J.H. Yeum, S. Choe // Composites Science and Technology. – 2009. – Vol. 69. – P. 645 – 650.
25. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite / Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya [et al.] // Nature Nanotech. – 2008. – Vol. 3. – P. 563 – 568.
26. Geim A.K. Graphene: Status and Prospects / A.K. Geim // Science. – 2009. – Vol. 324. – P. 1530 – 1534.
27. Park S. Chemical methods for the production of graphenes / S. Park, R.S. Ruoff // Nat. Nanotechnol. – 2009. – Vol. 4. – 217 p.
28. Large Domain Graphene / X.S. Li, W.W. Cai, J.H. An [et al.] // Science. – 2009. – Vol. 324. – P. 1312 – 1314.
29. Evolution of Graphene Growth on Ni and Cu by Carbon Isotope Labeling / X.S. Li, W.W. Cai, L. Colombo [et al.] // Nano Lett. – 2009. – Vol. 9. – P. 4268 – 4272.
30. Anisotropic Etching and Nanoribbon Formation in Single-Layer Graphene / L.C. Campos, V.R. Manfrinato, J.D. Sanchez-Yamagish [et al.] // Nano Letters. – 2009. – Vol. 9. – P. 2600 – 2604.
31. Установка для прецизійного іонно-плазмового формування вуглецевих нанотрубок в єдиному вакуумно-технологічному циклі / Е.М. Руденко, І.В. Короташ, В.Ф. Семенюк [та ін.] // Наука та інновації. – 2009. – Т. 5, № 5. – С. 5 – 8.
32. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons / D.V. Kosynkin, A.L. Higginbotham, A. Sinitskii [et al.] // Nature. – 2009. – Vol. 458. – P. 872 – 876.
33. Sinitskii A. Patterning graphene through the self-assembled templates: toward periodic two-dimensional graphene nanostructures with semiconductor properties / A. Sinitskii, J.M. Tour // Journal of the American Chemical Society. – 2010. – Vol. 132. – P. 14730 – 14732.
34. Layer-by-layer removal of graphene for device patterning / A. Dimiev, D.V. Kosynkin, A. Sinitskii [et al.] // Science. – 2011. – Vol. 331. – P. 1168 – 1172.

Стаття надійшла до редакції 29.10.2012