



ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СОЗДАНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК.

1. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

*СЛИПЧЕНКО Н.И., УДОВИЦКИЙ В.Г.,
КРОПОТОВ А.Ю.*

Углеродные нанотрубки являются новым материалом электронной техники с уникальными свойствами, который открывает широкие возможности дальнейшего прогресса как нанoeлектроники, так и всей электроники в целом. Рассматриваются основные свойства углеродных нанотрубок и технологические подходы к созданию на их основе электронных приборов, а также широкий спектр существующих методов очистки углеродных нанотрубок, необходимой и одной из важнейших операций всего технологического процесса создания различных приборов на их основе.

1. Введение

Открытие новых аллотропных модификаций углерода – фуллеренов и углеродных нанотрубок (УНТ) по праву считается одним из наиболее важных научных достижений прошлого века. Исторические аспекты этих открытий и важный вклад в них, сделанный учеными бывшего СССР, освещены в [1,2]. Фуллерены и УНТ обладают уникальными свойствами, что открывает широкие возможности их практического применения в самых различных областях науки и техники. Поэтому разработке различных технологий их производства, всестороннему изучению свойств и вопросам практического применения посвящается сейчас много исследований, количество которых в последние годы постоянно растет.

Физико-химические свойства УНТ, краткий обзор которых будет сделан ниже, позволяют считать их новым и очень перспективным материалом электронной техники. Это отмечается и в одном из самых авторитетных в области полупроводниковой электроники аналитических отчетов – Международной дорожной карте полупроводниковых технологий (ITRS, International Technology Roadmap for Semiconductors) [3]. На практике уже неоднократно было подтверждено, что появление нового материала электронной техники способно обеспечить существенный прогресс в развитии всей полупроводниковой электроники, высокие темпы развития которой в последние десятилетия подчинялись закону Мура и в значи-

тельной мере определяли в целом весь научно-технический прогресс. Сейчас уже выдвинута, теоретически разрабатывается и постепенно реализуется на практике идея создания чисто углеродной электроники, в которой все приборы элементного базиса, как активные, так и пассивные, включая и межсоединения, были бы созданы только на основе известных аллотропных модификаций углерода – нанотрубок, фуллеренов, графена, графита, алмаза, карбина, аморфного углерода [4,5]. И наиболее широкие возможности практического применения в электронике из всех аллотропных модификаций углерода имеют УНТ. На их основе уже разработаны и продолжают разрабатываться различные приборы элементного базиса твердотельной макро-, микро- и нанoeлектроники. Освещению отдельных результатов в этой области посвящено много оригинальных статей, которые довольно полно перечислены в ряде обзоров и монографий, опубликованных в последнее время [6-11].

Следует отметить, что промышленное производство электронных приборов на основе отдельных УНТ, в том числе и одноэлектронных, относится к несколько отдаленному будущему развития нанoeлектроники, поскольку для этого требуется решение большого комплекса сложных вопросов, прежде всего технологического характера. Сейчас имеются и продолжают проводиться теоретические разработки, доказывающие возможность создания таких приборов и в ряде случаев уже созданы действующие лабораторные образцы, например, одноэлектронного транзистора [12], однако до их промышленного производства еще далеко. По этой причине рассмотрение технологических аспектов манипулирования отдельными нанотрубками и создания на их основе различных приборов выходит за рамки данной работы.

Более реальной и практически реализуемой уже сейчас или в ближайшем будущем является задача создания различных приборов элементного базиса электроники не на отдельных УНТ, а на основе массива нанотрубок, т.е. использование этого нового материала с уникальными свойствами в макро- и микроэлектронике с применением уже существующих технологий [13,14]. Однако и в данном случае на пути разработки и быстрого промышленного внедрения приборов с использованием массива УНТ стоит ряд достаточно сложных задач, как теоретического, так и технологического характера, которые еще предстоит решить. Одна из таких задач – получить массив достаточно чистых и однородных по свойствам УНТ, на основе которых по уже существующим технологиям при некоторой их доработке возможно создание того или иного прибора элементного базиса.

Цель настоящей работы – выполнить анализ и сделать краткий обзор основных свойств УНТ как нового материала электронной техники, а также общих подходов к технологии создания электронных устройств на основе массива УНТ, и, в частности, более конкретно рассмотреть пути решения одной из первых и важных технологических задач – очистку УНТ от

примесей. Такая информация обзорного характера будет полезной многим специалистам, работающим с УНТ, и будет способствовать повышению надежности и воспроизводимости получаемых результатов и более быстрому внедрению УНТ в широкую практику.

2. Основные свойства УНТ

Образование однослойной УНТ можно условно представить как сворачивание отдельно взятой графитовой плоскости, называемой графеном, в цилиндр (рис. 1, а) [15]. Для описания геометрического строения УНТ на графитовой плоскости вводятся два элементарных вектора – a_1 и a_2 . Если из показанной на рис. 1,б [16] плоскости вырезать затемненный участок, определяемый векторами C_h и T , и свернуть его в цилиндр вдоль вектора T (ось трубки), то хиральность и диаметр этой трубки будут определяться направлением и длиной вектора C_h , а ее длина – длиной вектора T . Количественно вектор C_h можно описать выражением: $C_h = na_1 + ma_2$. Исходя из этого, задание двух векторов (a_1, a_2) и двух скалярных множителей (n, m) определяет структуру УНТ.

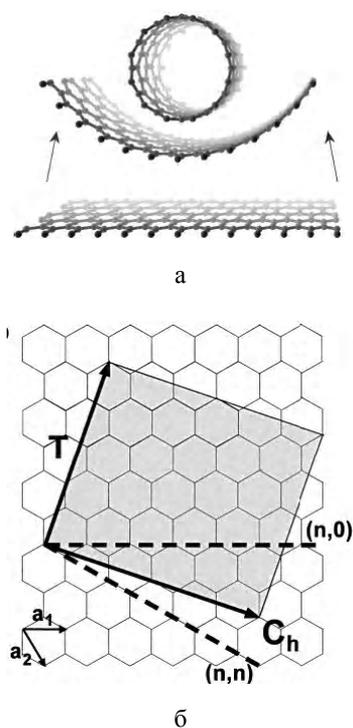


Рис. 1. Образование одностенной УНТ (а) и отдельная плоскость графита с указанием на ней характеристических векторов (б)

При $n = 0$ или $m = 0$ образуются показанные на рис.2,а особого вида трубки типа “зигзаг”(zigzag), а в случае $m = n$ – типа “кресло”(armchair, рис. 2б). Хиральность УНТ может определяться также величиной угла θ между направлением единичного вектора a_1 и вектором C_h . Этот угол, исходя из геометрических соображений, выражается через индексы n и m следующим образом:

$$\cos \theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}}, \quad 0 \leq \theta \leq \pi/6.$$

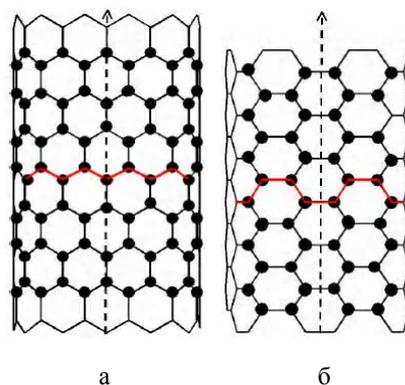


Рис.2 Структура УНТ типа “зигзаг”(а) и “кресло” (б)

Электропроводность УНТ в зависимости от их строения может быть металлической или полупроводниковой. На рис.3 показан лист графена [17] с пронумерованными значениями индексов (n, m) и указанием типа проводимости той одностенной УНТ, которая может быть получена в случае сворачивания данного листа таким образом, что конкретно выбранный атом углерода совместится с атомом углерода, находящимся в нулевом положении ($n=0, m=0$).

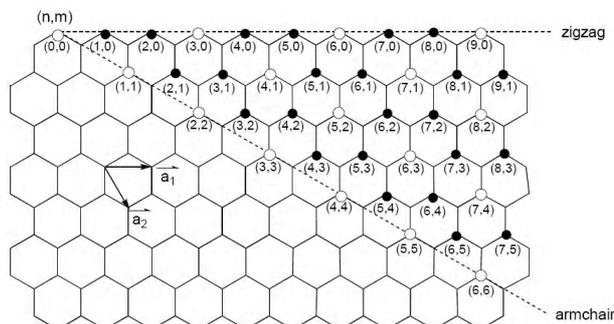


Рис. 3 Лист графена с указанием индексов (n, m) и типа проводимости УНТ, получаемых при различном сворачивании данного листа

При наложении незатемненных атомов углерода на атом углерода, находящийся в нулевом положении, образуются металлические УНТ, а соответственно, затемненных – полупроводниковые. Полупроводниковый характер электропроводности имеют УНТ, удовлетворяющие условию: $m - n \neq 3k$ (k – любое целое число). У таких трубок ширина запрещенной зоны $\Delta E \sim 1/d$ (d – диаметр). Металлические УНТ образуются в случае, когда выполняется условие: $m - n = 3k$. Диаметр УНТ d может быть определен по значению индексов n и m с помощью выражения

$$d = \frac{L}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi},$$

где $a = 0,1421$ нм – усредненное расстояние между атомами углерода в графене.

Металлические УНТ могут в длительном режиме без деструкции и явлений электромиграции проводить ток, плотностью до 10^9 А/см². Это на 2–3 порядка выше аналогичной характеристики для лучших электропроводящих металлов – Cu, Al, Au [6]. Однослойные УНТ фактически являются квантовыми наноструктурами с 1D-размерностью, т.е. квантовыми нитями, в которых может быть реализована баллистическая электропроводность. Подвижность носителей тока в бездефектных УНТ может достигать значений $\sim 10^4$ – 10^5 см²/В·с [4, 6, 18], что выше всех широко используемых сейчас полупроводников, и открывает возможность создания на их основе приборов терагерцевого диапазона [19]. Экспериментально измеренные значения теплопроводности УНТ составили ~ 3000 Вт/м·К [20], а теоретические оценки показывают, что она может достигать ~ 6600 Вт/м·К [21]. Эта величина значительно превышает рекордную до этого времени теплопроводность из всех известных материалов, которой обладают монокристаллы алмаза ~ 2500 Вт/м·К [22]. В УНТ обнаружено также явление сверхпроводимости и к настоящему времени уже опубликованы результаты о переходе в сверхпроводящее состояние различных образцов из УНТ при температуре 12К [23] и 15К [24]. В нанотрубках различных типов практически каждый атом является поверхностным, доступным к воздействию на него окружающей среды. Это делает их функционально очень подходящим материалом для создания высокочувствительных, быстродействующих малогабаритных сенсоров для контроля газовых и жидких сред. УНТ обладают также высокой механической прочностью и химической стабильностью [6, 10, 11]. Приведенный выше краткий обзор особенностей и основных свойств УНТ говорит о них как о новом и очень перспективном материале электронной техники с уникальными свойствами.

3. Технологические подходы к созданию электронных устройств на основе массива УНТ

При создании различных электронных устройств на основе массивов УНТ сейчас реализуются на практике и постоянно совершенствуются два различных подхода, которые в общих чертах можно охарактеризовать следующим образом: 1 – отдельный синтез УНТ различными методами, очистка их от примесей и разделение всего массива на группы нанотрубок с определенными свойствами, нанесение определенного количества нанотрубок с одинаковыми (или различными) свойствами на предварительно подготовленный требуемый участок твердотельной схемы, последующие технологические операции создания функционального устройства; 2 – управляемый синтез-нанесение массива или группы из нескольких УНТ непосредственно на предварительно подготовленном требуемом участке твердотельной схемы и последующие технологические операции обработки этих нанотрубок, а также дальнейшее создание на их основе законченного функционального устройства.

При всех ныне существующих методах синтеза УНТ образуются, как правило, их массивы, содержащие нанотрубки различных типов – однослойные, многослойные, с различной хиральностью и размерами, с различным количеством дефектов, примесей и т.д. Это значит, что в таком большом массиве присутствуют УНТ с различными электрофизическими свойствами – металлические, полупроводниковые (с разбросом по ширине запрещенной зоны, которая зависит от диаметра нанотрубки) и различной подвижностью носителей. В синтезированном материале, не подвергавшемся какой-либо обработке, содержание самих УНТ может сильно варьироваться и в зависимости от используемого метода синтеза составлять от единиц до нескольких десятков процентов [25, 26]. Оставшуюся часть составляют примеси других углеродных наноструктур (частиц сажи, графита, фуллеренов, онионов, конусов и т.п.), а также частицы использованного в процессе синтеза металла-катализатора и его носителя. Поэтому после синтеза углеродного материала, содержащего УНТ, на первом этапе последующих обработок этого материала решается задача его очистки, т.е. удаления из него всевозможных примесей. После удаления примесей во многих случаях требуется решить также важную технологическую задачу – разделить УНТ по их свойствам, например, типу проводимости (полупроводниковые или металлические), количеству слоев (однослойные, двухслойные или многослойные), длине и пр.

4. Методы очистки массива УНТ

Стратегия очистки УНТ от всевозможных примесей предполагает использование химических, физических и комбинированных методов обработки исходного материала, содержащего УНТ [25]. Анализ литературы показывает, что сейчас нет единого стандартизованного технологического процесса очистки УНТ и в различных исследованиях применялись различные виды обработок и технологии, направленные на удаление из материала примесей и, следовательно, увеличение содержания в нем УНТ [26–30]. Наиболее часто используемые виды обработок исходного материала, последовательность которых может варьироваться, следующие: окисление в газовых и жидких средах, обработка в кислотах, отжиг, обработка ультразвуком, магнитная сепарация, микрофльтрация, химическая функционализация, хроматографическое разделение и т.д.

4.1. Химические методы очистки

К химическим методам очистки относится окисление в газовых и жидких средах и кислотная обработка. Использование окисления в газовых и жидких средах для очистки УНТ основано на том, что частицы аморфного углерода, а также ряд других углеродных наноструктур, являющихся примесями, вследствие наличия у них большого количества дефектов и ненасыщенных химических связей, окисляются в различных окислительных средах более активно по сравнению с самими УНТ. Окисление чаще всего осуществ-

ляется при повышенных температурах и в таком случае правильнее говорить о комбинированной очистке, включающей химическое и физическое воздействие (окисляющий агент + нагрев). Окисление углеродных примесей в кислородсодержащих средах приводит к образованию улетучивающихся газообразных CO и CO₂ с уменьшением массы образца. Окисление металлических примесей приводит к незначительному увеличению массы. Поэтому протекание процессов окислительной деструкции различных примесей, а также и самих УНТ, при их нагреве в окислительной среде хорошо видно на кривых, фиксирующих изменение массы образца в процессе его нагрева (термогравиметрических кривых) (рис.4). Вследствие этого метод термогравиметрии является сейчас одним из наиболее широко используемых методов оценки чистоты УНТ, которые подробно рассмотрены в [31].

Наглядные кривые термического (ТГ) и дифференциального термического (ДТГ) анализа синтезированного дуговым методом углеродного материала, содержащего УНТ, приведены в [32]. Анализ выполнялся на различных этапах очистки. На рис. 4, а приведены эти кривые для исходного материала, а на рис. 4, б - для этого же материала, предварительно прогретого до 470°C в воздушной среде.

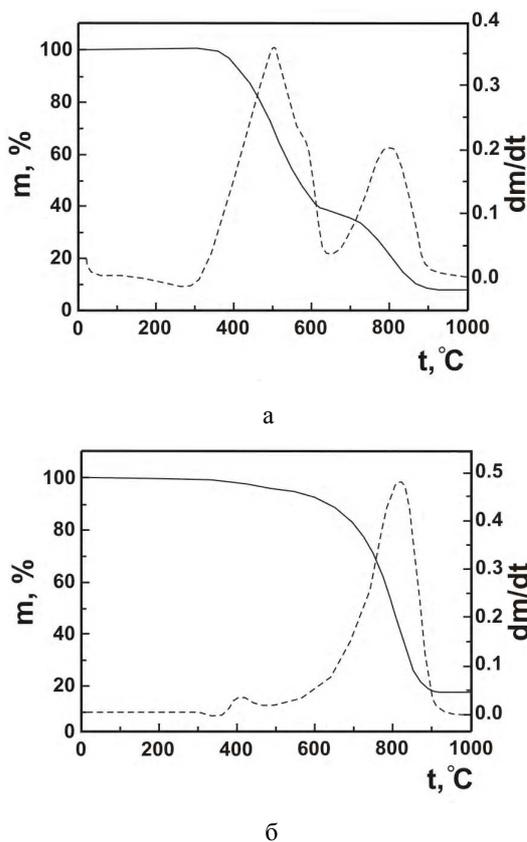


Рис. 4. ТГ- и ДТГ-кривые исходного углеродного материала с однослойными УНТ (а) и этого-же материала после его прогрева до 470°C на воздухе (б)

Анализ этих кривых показывает, что на термограммах исходного материала существует, как минимум, три характерных участка и отвечающих им максимумов. Авторы интерпретировали их следующим образом.

Первый (см. рис.4,а) – при температуре ~500°C интерпретируется как процесс окисления частиц аморфного углерода; второй, меньший по величине и накладывающийся на первый, – при температуре ~550°C интерпретируется как процесс окисления кристаллических углеродных частиц; третий – при температуре ~800°C интерпретируется как окисление уже самих однослойных УНТ. Из кривых рис. 4,б видно, что после термообработки на воздухе в углеродном материале значительно уменьшилось количество примесей и, как следствие, относительная доля УНТ возросла по сравнению с их содержанием в исходном материале. Из кривой рис. 4,а видно, что хотя первый максимум кривой потери массы наблюдался при температуре ~500°C, начался этот процесс (окисление частиц аморфного углерода) при более низкой температуре ~300°C.

К настоящему времени опубликовано много различных условий и режимов очистки УНТ методом окисления [26,30,33-36]. Их анализ позволяет выделить ряд общих физико-химических закономерностей, касающихся термической стабильности УНТ и процессов, которые могут иметь место при их очистке окислением в газовых и жидких средах. Они состоят в следующем. Нанотрубки меньшего диаметра вследствие более высокой кривизны их поверхности подвержены термическому окислению при более низких температурах по сравнению с нанотрубками большего диаметра. Дефекты структуры и гетероатомы, содержащиеся в стенках трубок, также уменьшают их устойчивость к окислению. Наночастицы металла могут служить активным катализатором процесса окисления как углеродных частиц, которые необходимо удалить, так и самих УНТ. Поэтому содержание таких частиц в очищаемом материале существенно влияет на протекание окислительных процессов в нем и желательно перед термическим окислением проводить их удаление, что несложно сделать для тех металлических частиц, которые не покрыты углеродной оболочкой. Для удаления металлических частиц, покрытых оболочкой из углерода, необходимо вначале разрушить эту оболочку, что можно сделать методом низкотемпературного окисления, например, во влажной O₂/Ar-среде при температуре ~300°C [37]. Для разрушения защитной углеродной оболочки на частицах железа в [38] использовалась термообработка в среде N₂/O₂, а затем для дезактивации образовавшихся фторсодержащих газов - C₂H₂F₄ или SF₆. При этом окислы железа превращались во фториды железа и не оказывали каталитического воздействия на УНТ при дальнейшей обработке, а на определенном этапе удалялись растворением в HCl. При обработке материала, содержащего одностенные и многостенные УНТ, потеря одностенных заметно превышает потерю многостенных УНТ. Это свидетельствует об их меньшей устойчивости к окислительному воздействию, что понятно с учетом указанных выше закономерностей. Скорость нагрева УНТ в окислительной среде существенно влияет на протекание процессов их окисле-

ния, что, в свою очередь, приводит к изменению вида термогравиметрических кривых и определяемых из них характеристических параметров.

При очистке УНТ методом термоокисления используются различные газовые или парогазовые смеси. Чаще всего применяют натуральный воздух или искусственную воздушную смесь, чистый кислород и его смеси различного состава с инертными (He, Ar) или химически активными газами, а также и другие пары и газы. В [39], к примеру, для высокоэффективной очистки одностенных и многостенных УНТ используется смесь H_2S-O_2 , в [40] – парогазовая смесь Cl_2-H_2O-HCl , в [41] – CO_2 . Установлено существенное влияние предварительного бромирования на повышение эффективности очистки УНТ [42]. Если очищаемый углеродный материал содержит примеси фуллеренов, то их перед проведением процесса термоокисления чаще всего удаляют методом экстракции низкополярными органическими растворителями (бензолом, толуолом и пр.). В [36] приведены сравнительные данные термогравиметрических исследований фуллеренов и УНТ, свидетельствующие, что термоокислительная деструкция фуллеренов полностью протекает до начала термоокислительной деструкции УНТ.

Окисление в газовых средах за счет возможности тонкой регулировки температуры и выбора среды окисления позволяет добиться некоторой селективности при очистке материала от различных углеродных примесей, но не позволяет удалить металлические примеси. Поэтому часто используется окисление в жидких средах, за которым следует обработка в различных кислотах. Такое технологическое решение позволяет достигнуть двух целей: 1) удалить углеродные примеси, в том числе и защитные углеродные оболочки на металлических частицах; 2) удалить металлические примеси (за исключением тех металлических частиц, которые находятся внутри нанотрубок).

Процесс окисления в жидких средах, так же, как и в газовых, возможен с использованием различных окислителей. В [43] выполнен сравнительный анализ особенностей окисления различными агентами – $KMnO_4$, H_2O_2 , O_3 и $HClO_4$. Установлено, что применение каждого из указанных выше соединений имеет свои преимущества и определенные недостатки. Наиболее часто используемыми окислителями являются перманганат калия и перекись водорода. Используются также и другие соединения, например, гидроокись натрия $NaOH$ или фторсодержащие соединения. В результате применения в качестве окислителя $KMnO_4$ образуется нерастворимый MnO_2 . Он может быть удален последующим растворением в минеральных кислотах.

Для кислотной обработки углеродного материала, которая выполняется в основном для удаления частиц металла, а также и других нерастворившихся соединений, используются различные минеральные кисло-

ты – HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , HF , H_3PO_4 и др. Очень часто обработка ведется в смесевых составах (окислитель+минеральная кислота) и сейчас ведется поиск наиболее оптимальных составов и условий кислотной обработки [44].

Одной из главных технологических задач, которые возникают при очистке УНТ, в частности, методами химического окисления в газовой и жидких средах, является обеспечение достаточной селективности процесса. Требуется подобрать такие условия проведения процесса очистки (компонентный состав и концентрация активных химических веществ, температура и другие методы активации, длительность процесса и т.п.), которые обеспечивали бы максимально возможное удаление примесей, но вызывали при этом минимальную химическую модификацию и деструкцию самих УНТ, так как при некоторых технологиях очистки выход годных к дальнейшему применению нанотрубок является очень низким. Поэтому сейчас актуальна разработка высокоселективных и малодеструктивных методов очистки, которые могут базироваться на различных подходах к решению данной задачи. Рассмотрим некоторые из таких подходов. В [45] на основе химии Фентона, использующей химические взаимодействия в системе $H_2O_2 - Fe$ -ион, для высокоселективного удаления частиц Fe из углеродного материала предложен состав, содержащий H_2O_2 и HCl . Перспективным методом химической очистки УНТ, который позволяет тонко регулировать процесс очистки, повышая тем самым его селективность, является метод электрохимического окисления [46]. Интересным и перспективным также является метод очистки, основанный на химической модификации свойств УНТ, находящихся в очищаемом материале. Целью такой модификации является придание УНТ свойств, которые позволили бы более эффективно отделять их от остальных примесей. В [47,48] рассматривается метод химической модификации УНТ путем прививки к их поверхности органических функциональных групп, которые повышают растворимость нанотрубок при сохранении нерастворимости остальных углеродных примесей. Далее проводится выделение УНТ из раствора и удаление с их поверхности этих групп. Разрабатываются также методы очистки, основанные на использовании ряда органических полимеров, растворы которых способны селективно экстрагировать УНТ из всей массы углеродного материала [48-50]. Для более полного знакомства с вопросами химической очистки УНТ можно рекомендовать работы [25-28, 30,34,35,48,51].

4.2. Физические и комбинированные методы и процессы очистки

Применение рассмотренных выше химических методов очистки, как уже отмечалось, может привести к изменению свойств и даже разрушению очищаемых УНТ. Физические методы и процессы, используемые при очистке УНТ, являются, как правило, неразрушающими или малоразрушающими методами. В этом заключается их существенное преимущество. Одна-

ко решить все задачи получения чистых, обладающих однородными свойствами УНТ, только физическими методами невозможно. Поэтому часто применяются комбинированные методы, т.е. физические и химические методы используются либо совместно в одном технологическом цикле, либо последовательно чередуются во всем многоэтапном технологическом процессе.

4.2.1. Ультразвуковая обработка

Различные примеси, подлежащие удалению при очистке УНТ, содержатся в общей массе углеродного материала в виде агломератов разных размеров. Поэтому для повышения эффективности любого вида очистки эти агломераты следует измельчить до минимально возможных и желательна одинаковых размеров. Да и сами УНТ, подлежащие отделению от примеси, находятся в углеродном материале, как правило, в виде связок (жгутов), что обусловлено высокой энергией $\pi - \pi$ - взаимодействия между атомами углерода близко расположенных поверхностей отдельных нанотрубок. По некоторым оценкам энергия такого взаимодействия для УНТ микрометровых размеров может достигать ~ 1000 eV [52]. Поэтому диспергировать такие связки до уровня отдельных нанотрубок обычными методами механического измельчения весьма проблематично. Это возможно сделать и часто реализуется на практике в подходящем растворителе с использованием ультразвукового излучения (УЗИ) требуемой частоты и мощности. Приготовление стабильных микро- и нанодисперсий УНТ в различных растворителях наиболее часто и эффективно осуществляется методом ультразвукового диспергирования [52-54]. Эффективно также применение УЗИ для очистки нанотрубок методом фильтрования [55], укорочения их размеров в жидкой травящей среде [56] и даже приваривания к металлическим электродам [57].

4.2.2. Фильтрация, микрофильтрация и хроматография

Фильтрация во многих случаях используется с начальных этапов технологического процесса очистки и часто перед ней требуется выполнить диспергирование очищаемого продукта. Синтезированный любым методом углеродный материал с УНТ, как правило, содержит фуллереновую компоненту. Наиболее удобным методом ее выделения является экстракция органическими растворителями (бензол, толуол, о-дихлорбензол, дисульфид серы и т.д.). Раствор фуллеренов отделяют от основной нерастворившейся массы методом обычной фильтрации. При этом в зависимости от размера пор используемого фильтра в фильтрате может находиться различное количество углеродных (включая и УНТ) или металлических наночастиц, которые затем могут быть отделены от раствора методами микрофильтрации. Микрофильтрация предполагает последовательное использование мембранных фильтров с меньшим размером пор при каждой последующей процедуре фильтрования (каскадное филь-

трование). Таким методом, который является весьма длительным и трудоемким, удалось выделить из углеродного материала различные примеси и даже УНТ различных размеров [51, 58, 59]. Для ускорения процессов микрофильтрации тонких фракций готовятся дисперсии фильтруемого материала, содержащие поверхностно-активные вещества (ПАВ) катионного типа, а также процесс может активироваться УЗИ [55] и использованием избыточного давления до фильтра или разрежения после фильтра [58].

Метод жидкостной хроматографии по механизму протекающих процессов близко примыкает к микрофильтрации, однако его практическая реализация значительно сложнее. В общем суть хроматографического метода разделения в жидкостной хроматографии состоит в том, что жидкость (подвижная фаза, элюэнт), содержащая примеси, которые необходимо разделить, пропускается через колонку, заполненную сорбентом с определенным размером пор (неподвижная фаза). Частицы, размер которых больше размера пор в сорбенте, пройдут через колонку быстрее, чем частицы, размер которых меньше или соизмерим с размером пор. Таким образом обеспечивается хроматографическое разделение. Сейчас хроматографический метод в технологии производства УНТ чаще всего используется для их разделения по размерам, но может также применяться и для очистки. Авторы [60] с помощью УЗИ диспергировали в воде с добавлением ПАВ (натрия додецилсульфат) сажу, полученную в дуговом разряде. Под влиянием ПАВ углеродные частицы были заключены в мицеллы. Разделение велось на нескольких колонках, заполненных сорбентом из пористого стекла с различным размером пор. В качестве подвижной фазы использовалась вода. Таким образом удалось выделить несколько фракций УНТ, которые практически не содержали другие примеси. Длины УНТ, содержащихся в каждой фракции, подчинялись нормальному распределению. Разработка хроматографического метода сейчас продолжается не только для решения задачи очистки УНТ и разделения их по размерам [31, 60, 61], но и для выделения из общего массива нанотрубок с особыми свойствами, например, модифицированных ДНК [62]. Однако этот метод является достаточно сложным и трудоемким, требующим овладения тонким искусством эксклюзивной хроматографии (size exclusion chromatography) и в ближайшее время вряд ли может быть широко использован в промышленном производстве.

4.2.3. Микроволновое излучение

Микроволновое излучение (МВИ) в последние годы нашло широкое применение в различных физических и химических технологиях, в том числе для синтеза, очистки и модификации УНТ. МВИ является одним из видов неионизирующего электромагнитного излучения в диапазоне частот 300–30 000 МГц. На практике наиболее часто используется частота 2450 МГц. Применение МВИ позволяет значительно повысить эффективность протекания различных процессов за счет

сокращения времени получения целевого продукта, увеличения его выхода и уменьшения потребляемой энергии. Дополнительные возможности для использования МВИ создает разнообразие способов и приемов выполнения операций под действием излучения. При обычных методах нагрева передача тепловой энергии от внешних к внутренним участкам образца осуществляется постепенно и довольно медленно за счет наличия градиента температур, что обуславливает разную скорость протекания процессов в различных частях образца. При использовании МВИ вследствие его поглощения во всем объеме осуществляется довольно быстрый и однородный разогрев всего объема образца. Это является важной особенностью и преимуществом применения МВИ как для синтеза, так для очистки и модификации УНТ.

Одной из первых работ, посвященных применению МВИ для очистки УНТ, была работа [63]. В ней авторы использовали МВИ для нагрева на воздухе полученного дуговым методом углеродного материала с УНТ. В результате селективного поглощения МВИ частицами примесного металла они локально разогревались, что приводило к разрушению и окислению окружающей их углеродной оболочки. Последующая кислотная обработка в HCl обеспечивала удаление металлических примесей (Fe, Y) до уровня ~ 0.04 атомных процентов и менее. Аналогичным образом в работе [64] была проведена эффективная очистка от примесей железа УНТ, полученных пиролизом СО. В [65] многослойные УНТ очищали путем их нагревания с помощью МВИ до 180°C в среде 20%-й перекиси водорода. Было показано, что выбранная сравнительно невысокая температура микроволнового нагрева 180°C является оптимальной для очистки УНТ без какого-либо деструктивного влияния на них. Применение МВИ в технологии УНТ очень разнообразно и не ограничивается только процессами их синтеза и очистки. В работах [66,67], например, МВИ используется для диспергирования и химической модификации поверхности УНТ. Следует также отметить, что все процессы с использованием МВИ сейчас являются достаточно хорошо управляемыми, воспроизводимыми и могут быть практически реализованными в крупномасштабном промышленном производстве УНТ. Подробно различные вопросы применения МВИ в технологии УНТ рассмотрены в обзоре [68].

4.2.4. Оптическое (ультрафиолетовое) излучение

Оптическое излучение, в частности, в ультрафиолетовом диапазоне длин волн, также широко применяется для активации различных физико-химических процессов, протекающих в системах с УНТ. В [69] была продемонстрирована возможность очистки УНТ, полученных как в дуге, так и пиролизом СО. Подлежащие очистке УНТ диспергировали в хлороформе и наносили на кварцевую подложку, а затем в воздухе облучали эксимерным лазером с длиной волны 248 нм. Эффект очистки материала от примесей авторы объясняют возникновением резонансного поглоще-

ния энергии падающих фотонов π -плазмонами, образованными атомами углерода с sp^2 -гибридизацией. В [70] проведено сравнение результатов очистки УНТ при использовании излучения двух длин волн (193 и 248 нм) и различной окружающей среды (воздух, азот, вакуум). Было установлено, что эффективная очистка от примесей наблюдается в кислородсодержащей среде, что объясняется окислением примесей образующимся озоном. При этом излучение 248 нм обеспечивает селективное окисление примесей, а облучение 193 нм приводит к окислению и самих нанотрубок.

В работе [71] исследуется степень дефектности УНТ, подвергнутых традиционной кислотной и УФ-озонной обработке. Установлено, что количество дефектов в УНТ при их УФ-озонной обработке меньше, чем при кислотной обработке. УФ-облучение активировало процессы окисления углеродного материала не только в газовой, но и в жидких средах. Ранее уже отмечалась возможность очистки УНТ на основе химии Фентона [45], а в [72] изучается УФ-активация Фентоновской окислительной очистки многослойных УНТ. Механизм активации окисления УНТ кислородом, как и другими окислителями, под воздействием УФ-облучения сейчас до конца не выяснен и находится в стадии изучения. В теоретической работе [73] высказано предположение, что УФ-облучение переводит кислород из триплетного в более активное синглетное состояние, что приводит к большей его хемосорбции на УНТ и ускорению их окисления. Под воздействием УФ-облучения различных длин волн и интенсивностей возможно проводить не только очистку УНТ, но и различную модификацию их свойств. Авторы [74] установили, что УФ-облучение волокон из УНТ приводит к образованию новых связей между отдельными трубками в волокне, что сказывается на повышении проводимости и модуля Юнга таких структур. В [75] показано, что с помощью УФ-озонной обработки УНТ возможно повысить их растворимость (диспергируемость) в органических растворителях. Оптическая (ультрафиолетовая) активация различных технологических процессов с применением УНТ, так же, как и рассмотренная выше активация с помощью МВИ, является пригодной для широкого использования в крупномасштабном промышленном производстве

4.2.5. Плазменные процессы

Плазменные процессы широко используются в технологии производства УНТ, в особенности, синтез в плазме дугового разряда и активируемое плазмой химическое нанесение из пара (PECVD, plasma enhanced chemical vapour deposition). Однако применение плазмы не ограничивается только получением УНТ, а распространяется также и на другие процессы – очистку, травление, разделение, модификацию УНТ и пр. Авторы [76] для удаления слоя аморфного углерода, покрывавшего пленку из упорядоченных УНТ, применили плазменное травление в H_2O -содержащей плазме. В [77] O_2 -содержащая плазма приме-

нялась для очистки от примесей порошка из многослойных УНТ и сделан вывод, что такая обработка может быть применена для очистки большого количества УНТ. Авторы [78] при изучении обработки многослойных УНТ в плазме атмосферного давления, содержащей смесь Ag/пары H₂O, пришли к выводу о том, что сухая плазменная очистка может быть такой же эффективной, как и традиционные методы мокрой кислотной очистки. Сравнение влияния мокрой обработки многослойных УНТ в HNO₃ с обработкой в O₂-содержащей плазме показало, что при кислотной обработке поверхность УНТ больше модифицируется, чем при плазменной обработке [79]. Интересной является недавно обнаруженная особенность взаимодействия УНТ с плазмой – из массива, содержащего металлические и полупроводниковые нанотрубки, более легко и в первую очередь взаимодействуют с плазмой и подвергаются различным изменениям УНТ с металлической проводимостью [80,81]. Это открывает возможность селективного разделения УНТ по типу их проводимости, что важно при создании электронных устройств на основе УНТ. Различные плазменные процессы в технологии УНТ продолжают активно разрабатываться и совершенствоваться и несомненно найдут еще более широкое применение.

4.2.6. Электрофорез и диэлектрофорез

Электрофоретические методы (электрофорез и диэлектрофорез) широко применяются для манипулирования и позиционирования различных нанобъектов в нанотехнологии, биологии, медицине и пр. Они нашли применение также и в технологии УНТ, в частности, при их очистке от примесей и разделении по размерам и типу проводимости, манипулировании и позиционировании нанотрубок в нужном месте и пр. В основе явления электрофореза лежит зависимость подвижности наноразмерных частиц с различной массой и размерами в геле, жидкости или газовой среде в постоянном электрическом поле. Явление диэлектрофореза имеет место в неоднородном электрическом поле (обычно электрические поля переменного тока). Диэлектрические наноразмерные частицы, находящиеся в электрическом поле, поляризуются и в них возникает дипольный момент. Когда поле неоднородно, то сила, действующая на различные стороны поляризованной частицы, будет разной, что вызовет ее движение в поле. Диэлектрофоретическая сила F_{DEF} , действующая на углеродную нанотрубку цилиндрической формы в электрическом поле E с частотой ω , может быть представлена следующим образом [82]:

$$\vec{F}_{DEF} = \frac{\pi d^2 l}{8} \epsilon_1 \operatorname{Re} \left(\frac{\epsilon_t^* - \epsilon_1^*}{\epsilon_1 + (\epsilon_t^* - \epsilon_1^*) L} \right) \nabla E_{rms}^2,$$

$$\epsilon_{t,l}^* = \epsilon_{t,l}^* - i \frac{\sigma_{t,l}}{\omega},$$

где ϵ_t^* и ϵ_1^* – комплексные диэлектрические постоянные УНТ и окружающей их жидкости; ϵ и σ –

реальные части диэлектрической постоянной и проводимости; L – деполяризационный коэффициент; d и l – диаметр и длина УНТ, соответственно.

На практике метод диэлектрофореза реализуется следующим образом. Углеродный материал диспергируется в жидкости и пропускается по каналу или над пластиной с электродами, создающими переменное электрическое поле. В [83] очищаемый углеродный материал диспергировали в изопропиловом спирте и пропускали над электродами, создающими переменное электрическое поле с частотой 10 Гц-100 МГц. Было установлено, что УНТ в полях высокой частоты более подвижны, чем другие углеродные частицы, и эта разница, используемая для очистки, возрастает с увеличением частоты. В [84] исследовали прохождение дисперсии с многослойными углеродными нанотрубками и другими углеродными примесями через микроканал с электродами. Исследования показали, что при частоте приложенного к электродам электрического поля, равной 1 кГц, большинство УНТ свободно проходят над электродами, а примеси высаживаются на них. Высаживание на электроды очищенных таким образом УНТ осуществляли в другой ячейке с частотой поля 5 МГц.

Диэлектрофорез является одним из наиболее эффективных и широко используемых методов для позиционирования УНТ в локальных областях, например, между двумя пленочными металлическими электродами, что необходимо при создании электронных приборов на основе УНТ. На рис. 5 приведен снимок массива многослойных УНТ, локализованных из суспензии методом диэлектрофореза (6,5 В, 5 МГц) между двумя электродами, расположенными на расстоянии 3 мкм [85]. Видно, что УНТ локализовались строго между электродами, к которым было приложено напряжение.

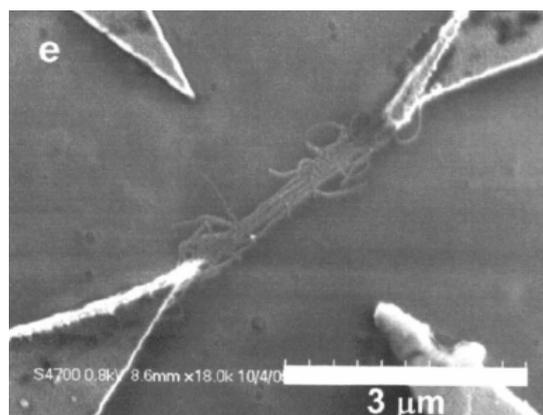
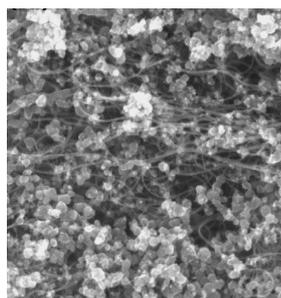


Рис. 5. Массив УНТ, локализованных методом диэлектрофореза между двумя электродами

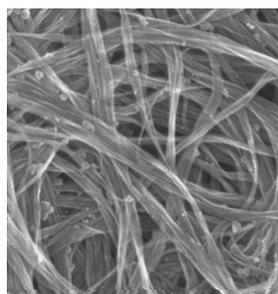
Важным в плане практического применения является также разделение с помощью диэлектрофореза массива УНТ по типу проводимости [86] и нанесение пленок и композиционных покрытий, содержащих УНТ [87].

4.2.7. Центрифугирование

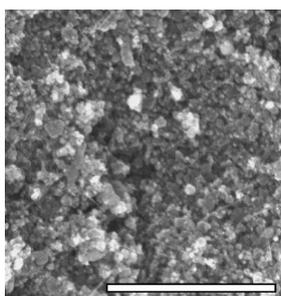
Очистка УНТ от примесей методом центрифугирования основана на зависимости центробежной силы, действующей на частицы различной плотности, которые находятся в дисперсионной среде при ее вращении. При этом, регулируя скорость вращения центрифуги, можно изменять и величину действующей на частицы центробежной силы. Это открывает возможность последовательного выделения из дисперсионной среды не только примесных частиц различной плотности, но и УНТ различных размеров. С другой стороны, большое значение для разделения многокомпонентной дисперсии на составляющие имеет также различная дисперсионная стабильность частиц, которую для УНТ можно изменять путем их химической модификации [26]. В работе [88] метод центрифугирования при различных скоростях (относительной центробежной силе в 2000g и 20000g) применяли для эффективного разделения синтезированных дугвым методом углеродных наночастиц и УНТ. Высокая степень очистки УНТ от примесей методом ультрацентрифугирования в [89] подтверждена электронномикроскопическим (рис.6) и термическим анализом, а также Рамановской спектроскопией исходного материала и примесей.



а



б



в

Рис. 6. Электронномикроскопические снимки исходного углеродного материала (а) и выделенных из него УНТ (б) и примесей (в)

Метод центрифугирования пригоден для очистки и разделения УНТ в промышленных масштабах и, как и другие методы, постоянно совершенствуется. Недавно был предложен новый метод разделения однослойных УНТ, позволяющий получить их фракции, которые содержат нанотрубки, отличающиеся по диаметру и электронной структуре, – метод градиентного центрифугирования [90,91]. Суть метода заключается в использовании для ультрацентрифугирования с ускорением более 100000 g специальной буферной среды, способной создавать градиент плотности. Для создания такой среды используются растворы некоторых химических соединений. При ультрацентрифугировании диспергированных в такой среде УНТ, которые отличаются по плотности, нанотрубки разного диаметра (а значит и плотности) перемещаются в ту часть кюветы, где их плотность соответствует плотности раствора. После центрифугирования извлекаются фракции, содержащие трубки с одинаковыми параметрами.

4.2.8. Магнитная сепарация

Для очистки УНТ от ферромагнитных примесей металлов-катализаторов (Fe, Ni, Mo и др.) может быть использован метод магнитной сепарации. Его суть состоит в том, что емкость с УНТ, диспергированных в каком-либо растворителе с добавлением поверхностно-активных веществ, помещают между полюсами постоянного магнита. При этом ферромагнитные примеси под действием магнитного поля покидают дисперсионную среду и высаживаются на стенке, а дисперсия с УНТ извлекается удобным способом для дальнейшей работы. В [92] таким способом при напряженности магнитного поля 1,3Т удаляли частицы Fe из водной дисперсии УНТ. Интересна модификация данного метода, позволяющая повысить степень извлечения магнитных примесей [93]. Для механического разрушения углеродной оболочки на металлических примесях в дисперсию с УНТ вводили частицы какого-либо неорганического соединения, не растворявшегося в используемом растворителе (ZrO₂, CaCo₃ и др.). Затем эту дисперсию подвергали в течение 24 ч ультразвуковой обработке, а затем уже магнитной сепарации ферромагнитных примесей при напряженности поля 0,1 Т. Методом ЭПР-спектроскопии подтверждена высокая эффективность такого метода очистки.

4.2.9. Высокотемпературная обработка в вакууме

Полного удаления примесей из УНТ ни один из известных сейчас методов очистки обеспечить не может. Поэтому, как уже отмечалось, на практике обычно применяют последовательно (или совместно) несколько методов. Их выбор и реализуемые методики очистки зависят от конкретных требований к УНТ, которые в итоге должны быть получены. При необходимости максимально полного удаления из УНТ металлических примесей (УНТ для ряда электронных приборов, биологического применения, точных физико-хими-

ческих измерений и пр.) может быть использован высокотемпературный отжиг в вакууме. Суть состоит в том, что УНТ подвергаются деструкции при нагреве в окислительной среде, однако в вакууме они обладают высокой термической устойчивостью. Это позволяет нагревать их в вакууме выше температуры плавления некоторых каталитических примесей, например, Ni и Fe (соответственно 1453°C и 1539°C) и др. А температура плавления наноразмерных частиц, как известно, ниже температуры плавления макрообразцов. Поэтому в высоком вакууме расплавленный металл подвергается испарению даже ниже точки кипения.

Применяя высокотемпературный отжиг в вакууме в диапазоне температур 1500–2150 °C авторам [94] удалось обеспечить чистоту УНТ по металлсодержащим примесям 99,9%. Очищаемые нанотрубки были получены CVD-методом с использованием Fe- Mo -Al -катализатора. При правильном выборе режима высокотемпературной обработки в вакууме возможно не только очищать УНТ, но и определенным образом изменять их структуру – уменьшать количество структурных дефектов, изменять геометрические размеры и количество слоев в трубках [95–97]. Методом высокотемпературного отжига в вакууме можно подвергать контролируемой и воспроизводимой обработке сразу достаточно большое количество материала и после подробного изучения влияния различных режимов термообработки на УНТ он найдет широкое применение в промышленном производстве.

Охарактеризованные выше методы очистки УНТ, как химические, так и физические, продолжают непрерывно совершенствоваться и поэтому нет сомнения, что уже в скором времени будет опубликована информация о новых усовершенствованиях и даже разработке новых методов очистки и разделения УНТ.

5. Выводы

Углеродные нанотрубки являются новым и очень перспективным материалом электронной техники, широкое внедрение которого в практику позволит достичь значительного прогресса в развитии всей электроники. Однако на пути разработки и быстрого промышленного внедрения приборов на основе УНТ стоит ряд сложных задач, как теоретического, так и конструктивно-технологического характера, которые еще предстоит решить. На данном этапе одной из главных технологических задач является получение достаточно чистых, однородных по свойствам и доступных по цене УНТ, на основе которых по уже существующим технологиям при некоторой их доработке возможно создание того или иного прибора элементного базиса. В обзоре рассмотрены основные свойства УНТ и два технологических подхода к созданию на их основе электронных приборов, заключающихся в создании приборов с использованием отдельных УНТ и их массива. Подробно рассмотрен широкий спектр существующих методов очистки УНТ, которая является необходимой и одной из важ-

нейших операций всего технологического процесса при любом из двух упомянутых подходов.

Литература: 1. *Азаренков Н.А., Орлов В.Д., Слипченко Н.И., Удовичкий В.Г., Фареник В.И.* Обучение и подготовка кадров в области нанотехнологий и использование при этом научного наследия // *Фізична інженерія поверхні*. 2009. Т.7, №3. С.273–280. 2. *Удовичкий В.Г.* Открытие углеродных нанотрубок, фуллеренов и размерных эффектов в твердых телах – некоторые исторические аспекты // *Збірн. наук. праць Міжн. наук. конф. „Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур”* (FMMN²2009). Т.1.С.91–93. 3. *International Technology Roadmap for Semiconductors*. 2009 Edition. Emerging Research Materials, 61p. Электронный ресурс: http://www.itrs.net/Links/2009ITRS/2009Chapters_2009Tables/2009_ERM.pdf. 4. *Avouris P., Chen Z., Perebeinos V.* Carbon-based electronics // *Nature Nanotechnology*. 2007. Vol. 2. № 10. P.605–615. 5. *Nicholas R.J., Mainwood A., Eaves L.* Introduction. Carbon-based electronics: fundamentals and device applications // *Philosophical Transactions of the Royal Society, A*. 2008. Vol.366. P.189–193. 6. *Anantram M.P., Leonard F.* Physics of carbon nanotube electronic devices // *Reports on Progress in Physics*. 2006. Vol. 69. №3. P.507–561. 7. *Kong J. A. (Ed.)* Carbon Nanotube Electronics, Springer Science+Business Media, LLC, 2009. 267p. 8. *Kang S.J., Kocabas C., Ozel T.* High-performance electronics using dense, perfectly aligned arrays of single-walled carbon nanotubes // *Nature Nanotechnology*. 2007. Vol. 2, № 4. P. 230–236. 9. *Cao Q., Rogers J.A.* Ultrathin Films of Single-Walled Carbon Nanotubes for Electronics and Sensors: A Review of Fundamental and Applied Aspects // *Advanced Materials*. 2009. Vol. 21, №1. P.29–53. 10. *Hierold C.* Carbon Nanotube Devices: Properties, Modeling, Integration and Applications, Wiley-VCH, 2008. 376 p. 11. *Jorio A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S.(Eds.)* Carbon Nanotubes. Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications (Topics in Applied Physics, Volume 111/2008), Springer Berlin / Heidelberg. 720p. 12. *Cui J.B., Burghard M., Kern K.* Room Temperature Single Electron Transistor by Local Chemical Modification of Carbon Nanotubes // *NanoLetters*. 2002. Vol.2. № 2. P.117–120. 13. *Hoenlein W., Kreupl F., Duesberg G. et al.* Carbon nanotube applications in microelectronics // *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*. 2004. Vol. 27, № 4. P.629–634. 14. *Novak J.P., Lay M.D., Perkins F.K. et al.* Macroelectronic applications of carbon nanotube networks // *Solid-State Electronics*. 2004. Vol.48, №10–11. P.1753–1756. 15. *Fiorito S.* Carbon Nanotubes Angels or Demons? Singapore, Copyright, 2008. 147 p. 16. *Odom T.W., Huang J.-L., Kim P. et al.* Structure and electronic properties of carbon nanotubes // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2000. Vol.104, №13. P.2794–2809. 17. *Ajayan P.M., Ebbesen T.W.* Nanometer size tubes of Carbon // *Reports on progress in Physics*. 1997. Vol.60, №10. P.1025–1062. 18. *Durkop T., Kim B.M., Fuhrer M.S.* Properties and applications of high-mobility semiconducting nanotubes // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004. Vol.16, № 18. P.R553–R580. 19. *Kibis O.V., Rosenau M., Portnoi M.E.* Carbon nanotubes as a basis for novel terahertz devices // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2008. Vol. 40, № 5–6. P.399–407. 20. *Kim P., Shi L., Majumdar A. et al.* Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes // *Physical Review Letters*. 2001. Vol.87, № 21. P.215502–4. 21. *Berber S., Kwon Y.-K., Tomanek D.* Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes // *Physical*

Review Letters. 2000. Vol. 84, № 20. P.4613-4616. **22.** *Shinde S.L., Goela J.S.* High thermal conductivity materials, Springer, 2006. 271 p. **23.** *Takesue I., Haruyama J., Kobayashi N. et al.* High- T_c superconductivity in entirely end-bonded multi-walled carbon nanotubes // *Microelectronics Journal*. 2008. Vol. 39, № 2. P.165-170. **24.** *Lortz I R., Wang Z., Shi W. et al.* Superconducting characteristics of 4-A carbon nanotube-zeolite composite // *Proc. of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS)*. 2009. Vol. 106, № 18. P.7299-7303. **25.** *Park T.-J., Banerjee S., Benny T.H. et al.* Purification strategies and purity visualization techniques for single-walled carbon nanotubes // *Journal of Materials Chemistry*. 2006. Vol. 16, №2. P.141-154. **26.** *Hou P.-X., Liu C., Cheng H.-M.* Purification of carbon nanotubes // *Carbon*. 2008. Vol. 46, №15. P.2003-2025. **27.** *Chaturvedi P., Verma P., Singh A. et al.* Carbon Nanotube-Purification and Sorting Protocols // *Defence Science Journal*. 2008. Vol. 58, № 5. P.591-599. **28.** *MacKenzie K., Dunens O., Harris A.T.* A review of carbon nanotube purification by microwave assisted acid digestion // *Separation and Purification Technology*. 2009. Vol. 66, №2. P.209-222. **29.** *Zhao X., Ohkohchi M., Inoue S. et al.* Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes prepared by electric arc discharge // *Diamond & Related Materials*. 2006. Vol. 15, № 4-8. P.1098-1102. **30.** *Strong K.L., Anderson D.P., Lafdi K. et al.* Purification process for single-wall carbon nanotubes // *Carbon*. 2003. Vol. 41, №8. P.1477-1488. **31.** *Удовуцкий В.Г.* Методы оценки чистоты и характеристики свойств углеродных нанотрубок // *Фізична інженерія поверхні*. 2009. Т.7, №4. С.351-373. **32.** *Moon J.-Mi, An K.H., Lee Y.H.* High-Yield Purification Process of Singlewalled Carbon Nanotubes // *The Journal of Physical chemistry B*. 2001. Vol.105, №24. P.5677-5681. **33.** *Tran N. E., Lambrakos S. G.* Purification and defect elimination of single-walled carbon nanotubes by the thermal reduction technique // *Nanotechnology*. 2005. Vol. 16, №6. P.639-646. **34.** *Gajewski S., Maneck H.-E., U. Knoll et al.* Purification of single walled carbon nanotubes by thermal gas phase oxidation // *Diamond & Related Materials*. 2003. Vol.12, № 3-7. P.816-820. **35.** *Datsyuka V., Kalyva M., Papagelis K. et al.* Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes // *Carbon*. 2008. Vol.46, №6. P. 833-840. **36.** *Terrones M.* Science and technology of the twenty- first century: synthesis, properties and applications of carbon nanotubes // *Annual Review of Materials Research*. 2003. Vol.33. P. 419-509. **37.** *Chiang I.W., Brinson B.E., Smalley R.E. et al.* Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes // *The Journal of Physical chemistry B*. 2001. Vol.105, №6. P.1157-1161. **38.** *Xu Y.-Q., Peng H., Hauge R.H. et al.* Controlled Multistep Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes // *NanoLetters*. 2005. Vol. 5, № 1. P.163-168. **39.** *Jeong T., Kim T.H., Kim W.-Y. et al.* High Yield Purification of Carbon Nanotubes with H₂S-O₂ Mixture // *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2002. Vol. 19, № 3. P.519-523. **40.** *Zimmerman J.L., Bradley R.K., Huffman C.B. et al.* Gas-Phase Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes // *Chemistry of Materials*. 2000. Vol. 12, № 5. P.1361-1366. **41.** *Smith M.R., Hedges S.W., LaCount R. et al.* Selective oxidation of single-walled carbon nanotubes using carbon dioxide // *Carbon*. 2003. Vol. 41, №6. P. 1221-1230. **42.** *Hou P.X., Bai S., Yang Q.H. et al.* Multi-step purification of carbon nanotubes // *Carbon*. 2002. Vol. 40, №1. P. 81-85. **43.** *Hernadi K., Siska A., Thien-Nga L. et al.* Reactivity of different kinds of carbon during oxidative purification of catalytically prepared carbon nanotubes // *Solid state ionics*. 2001. Vol.141-142. P.203-209. **44.** *Reyhani A., Mortazavi S.Z., Golikand A.N. et al.* The effect of various acids treatment on the purification and electrochemical hydrogen storage of multi-walled carbon nanotubes // *Journal of Power Sources*. 2008. Vol. 183, №2. P. 539-543. **45.** *Wang Y., Shan H., Hauge R.H. et al.* A highly selective, one-pot purification method for single-walled carbon nanotubes // *The journal of physical chemistry B*. 2007. Vol.111, №6. P.1249-1252. **46.** *Fang H.-T., Liu C.-G., Liu C. et al.* Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Electrochemical Oxidation // *Chemistry of Materials*. 2004. Vol.16, № 26. P.5744-5750. **47.** *Georgakilas V., Voulgaris D., Vazquez E. et al.* Purification of HiPCO Carbon Nanotubes via Organic Functionalization // *Journal of the American Chemical Society*. 2002. Vol.124, № 48. P. 14318-14319. **48.** *Djordjevic V., Djuric J., Cveticanin J. et al.* Methods of purification and characterization of carbon // *Journal of optoelectronics and Advanced materials*. 2006. Vol. 8, № 4. P.1631-1634. **49.** *Yerushalmi-Rozen R., Szleifer I.* Utilizing polymers for shaping the interfacial behavior of carbon nanotubes // *Soft Matter*. 2006. Vol.2, № 1. P.24-28. **50.** *Nish A., Hwang J.-Y., Doig J. et al.* Highly selective dispersion of single-walled carbon nanotubes using aromatic polymers // *Nature Nanotechnology*. 2007. Vol.2, №10. P.640-646. **51.** *Ismail A.F., Goh P.S., Tee J.C. et al.* A review of purification techniques for carbon nanotubes // *NANO: Brief Reports and Reviews*. 2008. Vol.3, №3. P.127-143. **52.** *Biswas C., Kim Ki K., Geng H.-Z. et al.* Strategy for High Concentration Nanodispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes with Diameter Selectivity // *The Journal of Physical chemistry C*. 2009. Vol.113, №23. P.10044-10051. **53.** *Wang Y., Wu J., Wei F.* A treatment method to give separated multi-walled carbon nanotubes with high purity, high crystallization and a large aspect ratio // *Carbon*. 2003. Vol.41, №15. P. 2939-2948. **54.** *Niyogi S., Hamon M. A., Perea D. E. et al.* Ultrasonic Dispersions of Single-Walled Carbon Nanotubes // *The journal of physical chemistry B*. 2003. Vol. 107, №34. P. 8799-8804. **55.** *Shelimov K.B., Esenaliev R.O., Rinzler A.G. et al.* Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration // *Chemical Physics Letters*. 1998. Vol.282, №5-6. P.429-434. **56.** *Liu P., Wang T.* Ultrasonic-assisted chemical oxidative cutting of multiwalled carbon nanotubes with ammonium persulfate in neutral media // *Applied Physics A*. 2009. Vol.97, №4. P.771-775. **57.** *Chen C., Yan L., Kong E.S.-W. et al.* Ultrasonic nanowelding of carbon nanotubes to metal electrodes // *Nanotechnology*. 2006. Vol.17, №9. P.2192-2197. **58.** *Bandow S., Rao A.M., Williams K.A. et al.* Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Microfiltration // *The Journal of Physical chemistry B*. 1997. Vol. 101, №44. P.8839-8842. **59.** *Abatemarco T., Stickel J., Belfort J. et al.* Fractionation of Multiwalled Carbon Nanotubes by Cascade Membrane Microfiltration // *The Journal of Physical chemistry B*. 1999. Vol.103, №18. P. 3534-3538. **60.** *Duesberg G.S., Burghard M., Muster J. et al.* Separation of carbon nanotubes by size exclusion chromatography // *Chemical Communications*. 1998. №3. P.435-436. **61.** *Niyogi S., Hu H., Hamon M.A. et al.* Chromatographic Purification of Soluble Single-Walled Carbon Nanotubes (s-SWNTs) // *Journal of the American Chemical Society*. 2001. Vol. 123, №4. P. 733-734. **62.** *Huang X., Mclean R.S., Zheng M.* High-Resolution Length Sorting and Purification of DNA-Wrapped Carbon Nanotubes by Size-Exclusion Chromatography // *Analytical Chemistry*. 2005. Vol.77, №19. P.6225-6228. **63.** *Harutyunyan A.R., Pradhan B.K., Chang J. et al.* Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Selective Microwave Heating of Catalyst Particles // *The journal of physical chemistry B*. 2002. Vol.106, №34. P.8671-8675. **64.** *Vazquez E., Georgakilas V., Prato M.* Microwave-assisted purification of HiPCO carbon nanotubes // *Chemical Communications*. 2002. №20. P.2308-2309. **65.** *Ko C.-J., Lee C.-Y., Ko Fu-H. et al.* Highly efficient microwave-assisted purification of

multiwalled carbon nanotubes // *Microelectronic Engineering*. 2004. Vol.73-74. P.570-577. **66.** *Pejman H.-T., George S.* Microwave-based treatments for multi-walled carbon nanotubes // *Physica status solidi C*. 2009. Vol.6, №10. P.2170-2173. **67.** *Tian R., Wang X., Xu Y. et al.* Microwave-assisted functionalization of single-walled carbon nanotubes with 3-chloropro-pene // *Journal of Nanoparticle Research*. 2009. Vol.11, №5. P. 1201-1208. **68.** *MacKenzie K., Dunens O., Harris A.T.* A review of carbon nanotube purification by microwave assisted acid digestion // *Separation and Purification Technology*. 2009. Vol.66, №2. P.209-222. **69.** *Hurst K.E., Dillon A.C., Keenan D.A. et al.* Cleaning of carbon nanotubes near the p-plasmon resonance // *Chemical Physics Letters*. 2007. Vol.433, №4-6. P.301-304. **70.** *Hurst K.E., Dillon A.C., Yang S. et al.* Purification of Single Wall Carbon Nanotubes As a Function of UV Wavelength, Atmosphere, and Temperature // *The journal of physical chemistry C*. 2008. Vol.112, №2. P.16296-16300. **71.** *Sulong A.B., Azhari C.H., Zulkifli R. et al.* A Comparison of Defects Produced on Oxidation of Carbon Nanotubes by Acid and UV Ozone Treatment // *European Journal of Scientific Research*. 2009. Vol.33, №2. P.295-304. **72.** *Cai Ling F., Wei L., Xin L. et al.* Efficient photo-assisted Fenton oxidation treatment of multi-walled carbon nanotubes // *Chinese Science Bulletin*. 2007. Vol.52, №15. P.2054-2062. **73.** *Grujicica M., Caoa G., Raob A.M. et al.* UV-light enhanced oxidation of carbon nanotubes // *Applied Surface Science*. 2003. Vol.214, №1-4. P.289-303. **74.** *Miko C., Seo J.W., Gaal R. et al.* Effect of electron and ultraviolet irradiation on aligned carbon nanotube fibers // *Physica status solidi (b)*. 2006. Vol.243, №13. P.3351-3354. **75.** *Najafi E., Kimb J.-Y., Hanc S.-H. et al.* UV-ozone treatment of multi-walled carbon nanotubes for enhanced organic solvent dispersion // *Colloids and Surfaces A*. 2006. Vol.284-285. P.373-378. **76.** *Huang S., Dai L.* Plasma Etching for Purification and Controlled Opening of Aligned Carbon Nanotubes // *The journal of physical chemistry B*. 2002. Vol.106, №14. P.3543-3545. **77.** *Xu T., Yang J., Liu J. et al.* Surface modification of multi-walled carbon nanotubes by O₂ plasma // *Applied Surface Science*. 2007. Vol.253, №2. P.8945-8951. **78.** *Szetsen L., Jr-Wei P., Chih L.-H.* Raman study of carbon nanotube purification using atmospheric pressure plasma // *Carbon*. 2008. Vol.46, №15. P.2124-2132. **79.** *Naseh M.V., Kho-dadadi A.A., Mortazavi Y. et al.* Functionalization of Carbon Nanotubes Using Nitric Acid Oxidation and DBD Plasma // *International Journal of Chemical and Biomolecular Engineering*. 2009. Vol.2, №2. P.66-68. **80.** *Hassanien A., Tokumoto M., Umek P. et al.* Selective etching of metallic single-wall carbon nanotubes with hydrogen plasma // *Nanotechnology*. 2005. Vol.16, №2. P.278-281. **81.** *Yuan D., Liu J.* Purification of Semiconducting Carbon Nanotubes // *Small*. 2007. Vol.3, №3. P. 366-367. **82.** *Krupke R., Hennrich F., Kappes M.M. et al.* Surface Conductance Induced Dielectrophoresis of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes // *Nano Letters*—2004. Vol.4, №8. P.1395-1399. **83.** *Yamamoto K., Akita S., Nakayama Y. et al.* Orientation and purification of carbon nanotubes using ac electrophoresis // *Journal of physics D*. 1998. Vol.31, №8. P.L34-L36. **84.** *Shim H.C., Lee H.W., Yeom S.J. et al.* Purification of Carbon Nanotubes through an Electric Field near a Microelectrode // *Journal of Physics: conference series*. 2007. Vol. 61. P.1061-1065. **85.** *Banerjee S., White B.E., Huang L. et al.* Precise positioning of single-walled carbon nanotubes by ac dielectrophoresis // *The Journal of Vacuum Science and Technology B*. 2006. Vol.24, №6. P.3173-3178. **86.** *Lee D.S.,*

Kim D.W., Kim H.S. et al. Extraction of semiconducting CNTs by repeated dielectrophoretic filtering // *Applied Physics A*. 2005. Vol.80, №1. P.5-8. **87.** *Boccaccini A.R., Cho J., Roether J.A.* Electrophoretic deposition of carbon nanotubes // *Carbon*. 2006. Vol.44, №15. P.3149-3160. **88.** *Yu A., Bekyarova E., Itkis M.E. et al.* Application of Centrifugation to the Large-Scale Purification of Electric Arc-Produced Single-Walled Carbon Nanotubes // *Journal of the American Chemical Society*. 2006. Vol.128, № 30. P.9902-9908. **89.** *Nishide D., Miyata Y., Yanagi K. et al.* Effective Separation of Carbon Nanotubes and Metal Particles from Pristine Raw Soot by Ultracentrifugation // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2009. Vol.48, №1. P.015004-4. **90.** *Arnold M.S., Green A.A., Hulvat J.F. et al.* Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation // *Nature Nanotechnology*. 2006. Vol.1, №1. P.60-65. **91.** *Deng X., Xiong D., Wang H. et al.* Bulk enrichment and separation of multi-walled carbon nanotubes by density gradient centrifugation // *Carbon*. 2009. Vol.47, №6. P.1608-1610. **92.** *Wiltshire J.G., Li L.J., Khlobystov A.N. et al.* Magnetic separation of Fe catalyst from single-walled carbon nanotubes in an aqueous surfactant solution // *Carbon*. 2005. Vol.43, №6. P.1151-1155. **93.** *Thien-Nga L., Hernadi K., Ljubovic E.* Mechanical Purification of Single-Walled Carbon Nanotube Bundles from Catalytic Particles // *Nano Letters*. 2002. Vol.2, №12. P.1349-1352. **94.** *Huang W., Wang Y., Luo G. et al.* 99.9% purity multi-walled carbon nanotubes by vacuum high-temperature annealing // *Carbon*. 2003. Vol.41, №13. P.2585-2590. **95.** *Kim Y.A., Muramatsu H., Hayashi T. et al.* Thermal stability and structural changes of double-walled carbon nanotubes by heat treatment // *Chemical Physics Letters*. 2004. Vol.398, №1-3. P. 87-92. **96.** *Yuda-saka M., Ichihashi T., Kasuya D. et al.* Structure changes of single-wall carbon nanotubes and single-wall carbon nanohorns caused by heat treatment // *Carbon*. 2003. Vol.41, №6. P.1273-1280. **97.** *Koshio A., Yudasaka M., Iijima S.* Disappearance of inner tubes and generation of double-wall carbon nanotubes from highly dense multiwall carbon nanotubes by heat treatment // *The journal of physical chemistry C*. 2007. Vol. 111, №11. P.10-12.

Поступила в редколлегию 12.12.2009

Рецензент: д-р физ.-мат. наук, проф. Чурюмов Г.А.

Слипченко Николай Иванович, д-р физ.-мат. наук, проф., проректор по научной работе ХНУРЭ. Научные интересы: наноэлектроника и нанотехнологии, теория и практика СВЧ-диагностики материалов и сред. Адрес: Украина, 61166, Харьков, пр. Ленина, 14, тел. (057) 702-10-13, e-mail: n.slip@kture.kharkov.ua

Удовецкий Виктор Григорьевич, канд. техн. наук, зав. НИЛ наноструктур Научного физико-технологического центра МОН и НАН Украины. Научные интересы: нанотехнологии и наноматериалы, молекулярная электроника, фуллерены и углеродные нанотрубки. Адрес: Украина, 61022, Харьков, пл. Свободы, 6, а/я 4499, тел. (057) 707-53-82, e-mail: uvgviktor@yandex.ru

Кропотов Александр Юрьевич, канд. физ.-мат. наук, зав. НИЛ ионно-плазменных нанотехнологий Научного физико-технологического центра МОН и НАН Украины. Научные интересы: нанотехнологии и наноматериалы, плазменные технологии синтеза углеродных и др. наноструктур. Адрес: Украина, 61022, Харьков, пл. Свободы, 6, а/я 4499, тел. (057) 707-53-82, e-mail: alekropotov@yandex.ru