



Изучение оптических свойств углеродных нанотрубок и их современных приложений

**Хусейн Сафаа Мохаммед
ридха Хусейн**

аспирант Самарского национального
исследовательского университета имени
академика С.П. Королева; г. Самара

Кербела Государственный Университет;
Ирак, Кербела

e-mail: Safaa_m333@yahoo.com

Наджари Хоссейна

аспирант Самарского национального
исследовательского университета имени
академика С.П. Королева; г. Самара

Ханфар Адама

аспирант Самарского национального
исследовательского университета имени
академика С.П. Королева; г. Самара

Аннотация. Углеродные нанотрубки – это искусственно созданные однослойные или многослойные полые цилиндрические структуры, получаемые из атомов углерода и обладающие исключительными оптическими, механическими, физическими и электрофизическими свойствами. Благодаря своим оптическим свойствам, углеродные нанотрубки имеют широкий спектр применения в оптике, биомедицине и других областях. В данной статье рассмотрены оптические свойства углеродных нанотрубок и их применение.

Ключевые слова: оптические свойства, полупроводники, углеродные нанотрубки, графит, углерод, проводимость.

Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) – это молекулярные соединения искусственного происхождения, являющиеся аллотропной модификацией углерода и представляющие собой бесшовные протяженные цилиндры, полученные путем свертывания плоской гексагональной сетки графита (рис. 1). Такие цилиндрические структуры имеют диаметр от одного до нескольких десятков нанометров и длину – от одного до нескольких микрон.

Однослойные углеродные нанотрубки – это нанотрубки, состоящие из одного атомарного слоя (рис. 2), их диаметр составляет порядка

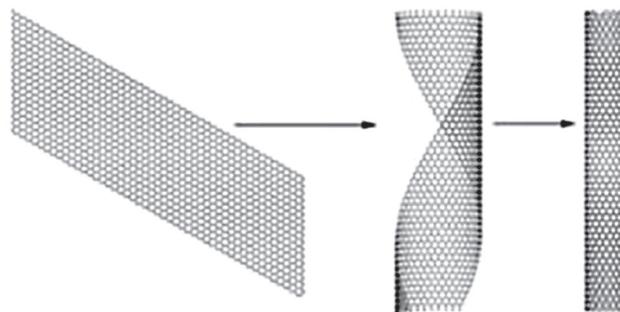


Рис. 1. Схема образования углеродной нанотрубки из гексагональной сетки графита

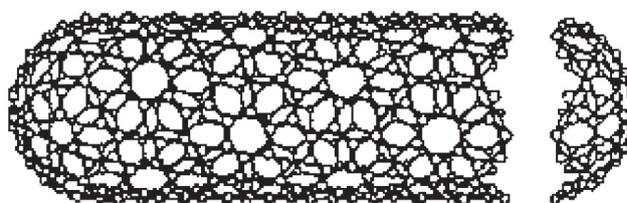


Рис. 2. Однослойная углеродная нанотрубка

0,6...1,8 нм. Однослойные УНТ имеют коэффициент прочности 50 ГПа, в то время как коэффициент прочности стали – всего 1 ГПа [2].

Материалы и методы

Углеродные нанотрубки бывают закрытыми и открытыми. Закрытые трубки заканчиваются полусферическими вершинами, которые содержат не только правильные шестиугольники, но и правильные пятиугольники. Чаще всего нанотрубки состоят из нескольких графитовых слоев. Многослойная УНТ представляет собой структуру из нескольких атомарных графитовых слоев (рис. 3). Расстояние между такими слоями составляет приблизительно 0,34 нм, то есть равно величине расстояния, на котором расположены друг от друга соседние плоскости кристаллического графита [3]. Многослойные трубки имеют диаметр 20...50 нм. Многослойные УНТ бывают различных конфигураций (рис. 4).

Структура, называемая «русская матрешка», – это совокупность однослойных нанотрубок, которые вложены друг в друга коаксиально (рис. 4а). Структура «свиток» – совокупность графитовых слоев, навитых на общую ось (рис. 4б). Конфигурация многослойных нанотрубок зависит от условий их синтеза.

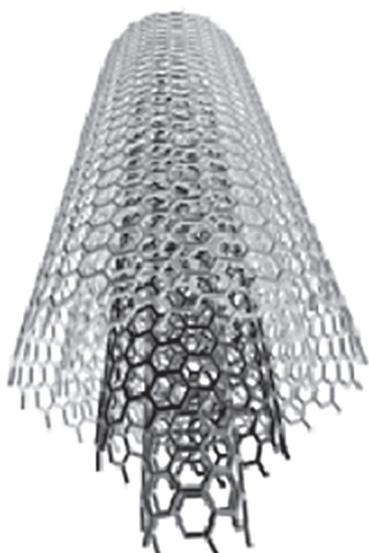


Рис. 3. Многослойная углеродная нанотрубка

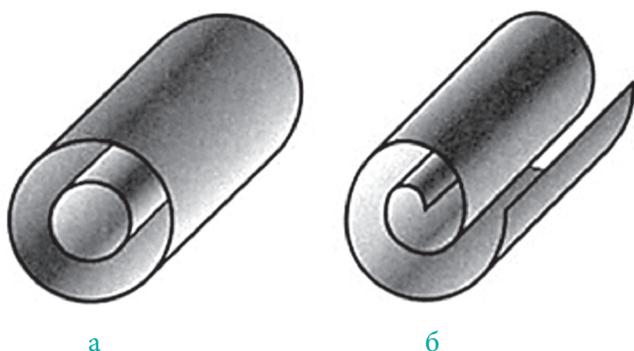


Рис. 4. Разновидности поперечного сечения многослойных УНТ: а – «русская матрешка»; б – «свиток»

Возможны различные направления сворачивания графенового слоя:

- вдоль грани шестиугольника – кресельные трубки;
- перпендикулярно грани шестиугольника – зигзагные трубки;
- во всех промежуточных направлениях – хиральные трубки (рис. 5) [4].

Взаимная ориентация продольной оси цилиндрической структуры и гексагональной сетки графита определяет хиральность нанотрубки. От этого параметра зависят электрические характеристики нанотрубки.

Цилиндрическая структура нанотрубки получается путем сворачивания графитового листа до совмещения двух конечных точек вектора C (рис. 6) [5]. Каждая комбинация чисел (n, m) , называемых индексами хиральности, соответствует определенной структуре нанотрубки.

Кресельная нанотрубка образуется при $n = m$, зигзагная – при $m = 0$. При всех остальных значениях n и m образуются хиральные нанотрубки [6].

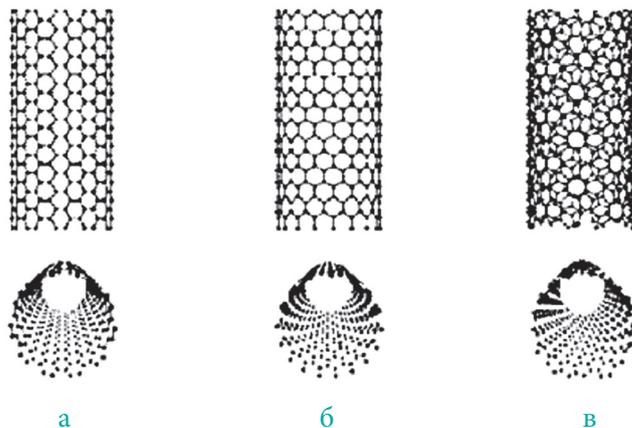


Рис. 5. Разновидности структуры однослойных нанотрубок:

а – кресельная; б – зигзагная; в – хиральная

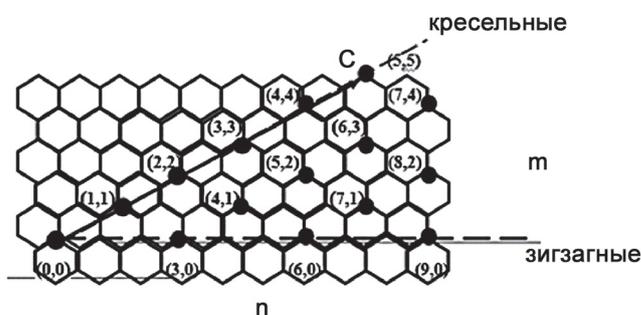


Рис. 6. Графитовый лист с атомами, обозначенными при помощи индексов хиральности (n, m)

Для всех кресельных нанотрубок характерны металлические свойства. Для хиральных и зигзагных нанотрубок металлические свойства характерны при условии соблюдения равенства $n - m = 3 \cdot k$, где k – целое число.

Если $n - m \neq 3 \cdot k$, то хиральные и зигзагные нанотрубки имеют свойства прямозонных полупроводников, следовательно, для них характерно явление рекомбинации электрон-дырочных пар, которое приводит к испусканию фотона. Такие УНТ обладают оптическими свойствами.

Автоэлектронная эмиссия происходит, когда на полупроводник воздействует внешнее электрическое поле, вследствие чего электроны проводимости, первоначально находившиеся в прямоугольной потенциальной яме, могут выходить за пределы полупроводника посредством квантового туннелирования.

Ранее считалось, что в окрестности вершины нанотрубки напряженность поля имеет максимальное значение, и источник автоэлектронной эмиссии – вершина нанотрубки. Однако экспериментально было доказано, что боковая поверхность нанотрубок – также хороший источник автоэлек-



тронной эмиссии [7]. А поскольку площадь боковой поверхности нанотрубки значительно больше площади поверхности ее вершины, следовательно, вклад автоэлектронной эмиссии с боковой поверхности нанотрубки в полный ток эмиссии может стать определяющим. Это подтверждают вольтамперные характеристики эмиттеров, экспериментально полученные для разных ориентаций нанотрубок относительно подложки (рис. 7) [8].

Углеродные нанотрубки – это лучшие эмиттеры электронов. Причиной такого обстоятельства является высокая электрическая проводимость и невероятно малый диаметр нанотрубок. Причем с уменьшением радиуса кривизны кончика нанотрубки возрастает возможная концентрация электрического поля на этом кончике, и, соответственно, увеличивается эмиссия электронов. Благодаря наличию у нанотрубки острого кончика, высокая эмиссия возможна при приложении низкого напряжения, что бывает необходимо для создания электрических устройств, имеющих низкое потребление энергии. Получаемый ток эмиссии обладает высокой плотностью и экстремальной стабильностью. Эта особенность УНТ позволяет применять их при создании катодолюминесцентных источников света и, как следствие, излучателей электронов, применяемых в гибких экранах дисплеев (называемых *Nanopage*) [9]. Экраны *Nanopage* – легкие, гибкие, допускают скручивание. Они имеют низкую потребляемую мощность, невысокую стоимость, а также отличную

четкость изображения [10]. Такой экран состоит из множества миниатюрных катодных лучевых трубок, установленных на полимерную основу.

Другое применение данных свойств УНТ – низковольтные источники света с холодным катодом (*LEDs*).

Очевидные достоинства автоэлектронных катодов на нанотрубках заключаются в высокой плотности тока эмиссии (до 1 А/см²), равномерности токоотдачи по поверхности, очень низкой работе выхода (1эВ) и возможности варьирования геометрии катода. При таких же рабочих характеристиках, как у лампы накаливания мощностью 100 Вт, потребляемая мощность источника света с автоэлектронным катодом на нанотрубках составляет всего 25 Вт. Источники света с катодом на нанотрубках могут активировать люминофор при 1...3 В/мкм, а молибденовые нити при 50...100 В/мкм.

При современных методах производства образуется смесь нанотрубок, в составе которой присутствуют и яркосветящиеся, и тусклые полупроводниковые нанотрубки, и металлические нанотрубки, совсем не имеющие люминесценции. В настоящее время разработан метод выделения ярких люминесцентных нанотрубок. На первом этапе производят диспергирование смеси в воде. Для этого используют специальное поверхностно-активное вещество и ультразвуковую обработку. Получившуюся жидкость темного цвета помещают в ультрацентрифугу для удаления примесей. После этого снимают наиболее плавучий слой и через некоторое время помещают его в ультрацентрифугу. Жидкость разделяется на несколько четко видимых слоев. Самый верхний слой имеет фиолетовый цвет и, как показывают исследования, содержит нанотрубки с самой яркой люминесценцией. Такой метод повышает квантовый выход в 20...100 раз по сравнению с исходной смесью, достигая предельного соотношения один испущенный фотон к ста поглощенным [11].

Представляет интерес исследование взаимодействия экситонов – квазичастиц, состоящих из пары электрон-дырка в связанном состоянии, с фотонами, падающими на нанотрубку. Эксперименты показывают, что достичь деформации экситонов при воздействии падающего на нанотрубку света возможно лишь в том случае, если свет распространяется вдоль нанотрубки [12]. Чтобы добиться такого эффекта, нанотрубки обрабатывают искусственно созданными ДНК, чтобы они не «слипались» друг с другом. После этого их заливают полимером, в котором они располагаются в одном направлении. Такой метод позволяет использовать нанотрубки в оптике, наносенсорах и биомедицинской диагностике.

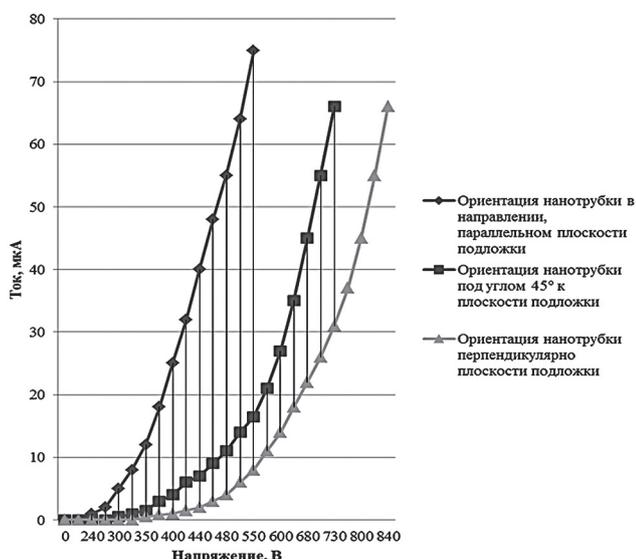


Рис. 7. Вольтамперные автоэмиссионные характеристики многослойных нанотрубок
 1 – ориентация нанотрубки в направлении, параллельном плоскости подложки;
 2 – ориентация нанотрубки под углом 45° к плоскости подложки; 3 – ориентация нанотрубки перпендикулярно плоскости подложки

Свойства УНТ и их возможные применения [13]

Свойства	Характеристики	Значения	Возможное применение
Геометрические	Слоистость, диаметр	Однослойные/многослойные ~ 0,4 нм → 3 нм (однослойные) ~ 1,4 нм → 100 нм (многослойные)	Структурные элементы, ножницы, пинцеты, зонды, шприцы
Механические	Длина, модуль Юнга, прочность на разрыв, плотность	Несколько микрон ~ 1 ТПа (сталь 0,2 ТПа) 45 ГПа (сталь 2 ГПа) ~ 1,33 ... 1,4 г/см ³ (Al 2,7 г/см ³)	
Электрические	Проводимость, максимальная плотность тока, полевая эмиссия	Металлическая/полупроводниковая ~ 1 ТА/см ³ (Си 1 ГА/см ³) при 1...3 В	Диоды, транзисторы, переключатели, логические схемы, провода, кабели, сенсоры
Термические	Теплопроводность	> 3 кВт/мК (алмаз 2 кВт/мК)	Схемы, сенсоры, термические актюаторы

Особенности строения углеродных нанотрубок, их исключительная механическая прочность, уникальные электрические характеристики, а также другие интересные физические свойства (табл. 1) делают их перспективным материалом в разных областях применения.

Применение углеродных нанотрубок стремительно развивается в биомедицине. Углеродные нанотрубки биосовместимы с живыми клетками организма, поскольку большая часть тканей человека состоит из углерода. УНТ используются как сенсоры, определяющие наличие веществ, повреждающих ДНК, или определяющие влияние лекарств на раковые клетки. Такие сенсоры используют для установления наличия и расположения в клетках отдельных молекул введенных веществ. К углеродным нанотрубкам присоединяют ДНК, которые, попадая в клетку, в свою очередь захватывают молекулы вещества, агрессивного к ДНК. В результате изменяется длина волны или интенсивность флуоресценции нанотрубок в ближней инфракрасной области [14]. Такой метод позволяет распознать любые молекулы веществ, проникающих в клетки организма.

Таким образом, благодаря своим оптическим свойствам УНТ могут применяться в оптоэлектронике, измерительной технике, биомедицине и других областях.

Заключение

Целью данной работы является изучение оптических свойств углеродных нанотрубок и их современных приложений. В ходе рассмотрения оптических свойств углеродных нанотрубок были выявлены их особенности и сделаны следующие выводы:

- оптическими свойствами обладают только полупроводниковые модификации углеродных нанотрубок;

- полупроводниковые углеродные нанотрубки – это лучшие эмиттеры электронов, поскольку у них высокая электрическая проводимость и вероятно малый диаметр;

- благодаря наличию у нанотрубки острого кончика высокая эмиссия возможна даже при низком напряжении; получаемый ток эмиссии отличается высокой плотностью и экстремальной стабильностью;

- благодаря сверхминиатюрным размерам, полупроводниковым свойствам, хорошей электропроводности, высоким эмиссионным характеристикам и способности присоединять к себе химические радикалы углеродные нанотрубки имеют широкий спектр применения в оптоэлектронике, измерительной технике, химическом производстве и биомедицине [15]. Следовательно, необходимо дальнейшее детальное исследование характеристик и свойств УНТ.

- Проблема разработки экономичных технологий массового производства углеродных нанотрубок, имеющих заранее заданные свойства и контролируемые размеры, является одной из важнейших задач современной науки.

Литература

1. Кац Е.А. Фуллерены, углеродные нанотрубки и нанокластеры. Родословная форм и идей. – Изд-во: Либроком, 2014. – 296 с.
2. Грек А. Огонь, вода и нанотрубки // Популярная механика. – 2017. – № 1. – С. 39–47.
3. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки. Строение, свойства, применения. – Изд-во: Бином. Лаборатория знаний, 2006. – 296 с.
4. Дьячков П.Н. Электронные свойства и применение нанотрубок. – Изд-во: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 488 с.



5. Левшов Д. Структура и динамика решетки индивидуальных углеродных наносистем. – Изд-во: LAP Lambert Academic Publishing, 2014. – 136 с.

6. Левшов Д. Структура и динамика решетки индивидуальных углеродных наносистем. – Изд-во: LAP Lambert Academic Publishing, 2014. – 136 с.

7. Хатуль Л. Электроны и углеродные трубки/ Л. Хатуль// Химия и жизнь. – 2004. – № 6. – С. 22–25.

8. Булярский С. Коллективная монография. Туннельно-рекомбинационные процессы в наноструктурированных элементах. – Изд-во: Palmarium Academic Publishing, 2014. – 168 с.

9. Хехт Б., Новотный Л. Основы нанооптики. Изд-во: Физмалит, 2009. – 484 с.

10. Дьячков П.Н. Материалы для компьютеров XXI века /П.Н. Дьячков // Природа. – 2000. – № 11. – С. 12–22.

11. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства/ А.В. Елецкий// УФН.-2002. – Т. 172, № 4. – С. 401–438.

12. Комаров Ф.Ф., Самцов М.Л., Карпович В.Б., Лещенко Е.Ю., Кирина И.К. Структурные и оптические свойства углеродных нанотрубок, выращенных методом декомпозиции углерода // Вестник БГУ. Сер. 1 2005. № 3.

13. Baughman R.H., et al., Science (2002) 297, 787.

14. Харрис П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века/ М.: Техносфера, 2003. – 366 с.

15. Baughman R.H., et al., Science (2002) 297, 787.

Study of Optical Properties of Carbon Nanotubes and their Modern Applications

Hussain Safaa Mohammed Ridkha Hussain,
postgraduate student of Samara national research
University named after academician S.P. Korolev; Samara
State University Of Karbala; Karbala, Iraq

e-mail: Safaa_m333@yahoo.com

Nadzari Hosseina, postgraduate student of Samara
national research University named after academician
S.P. Korolev; Samara

Hanphar Adama, postgraduate student of Samara
national research University named after academician
S.P. Korolev; Samara

Summary. Carbon nanotubes is an artificially created single – or multi-layered hollow cylindrical structure derived from carbon atoms and has exceptional optical, mechanical, physical and electrical properties. Due to their optical properties, carbon nanotubes have a wide range of applications in optics, Biomedicine and other fields. This article discusses the optical properties of carbon nanotubes and their modern applications.

Keywords: optical properties, semiconductors, carbon nanotubes, graphite, carbon, conductivity.

References:

1. Katz E. A. Fullerenes, carbon nanotubes and nanoclusters. Pedigree of forms and ideas. Publishing house Librokom. 2014. 296 p.

2. Grek A. Fire, water and nanotubes. Popular mechanics. 2017, No. 1. p. 39–47.

3. Dyachkov P.N. Carbon nanotubes. Structure, properties, applications. Publishing house Binom. Laboratory of knowledge. 2006. 296 p.

4. Dyachkov P.N. Electronic properties and application of nanotubes. Publishing house Binom. Laboratory of knowledge. 2014. 488 p.

5. Levshov D. Structure and dynamics of the lattice of individual carbon nanosystems. LAP Lambert Academic Publishing. 2014. 136 p.

6. Levshov D. Structure and dynamics of the lattice of individual carbon nanosystems. LAP Lambert Academic Publishing. 2014. 136 p.

7. Khatul L. Electrons and carbon tube. Chemistry and life. 2004, No. 6. pp. 22–25.

8. Bulyarsky P. Collective monograph. Tunnel-recombination processes in nanostructured elements. Palmarium Academic Publishing. 2014. 168 p.

9. Khokht B., Novotny L. Fundamentals of nanooptics. Fizmatlit Publishing house. 2009. 484 p.

10. Dyachkov P. N. Materials for computers of the XXI century. Nature. 2000, No. 11. p. 12–22.

11. Eletsky A.V. Carbon nanotubes and their emission properties. Magazine: Achievements of physical sciences. 2002, volume 172, No. 4. pp. 401–438.

12. Komarov F.F., Samtsov M.L., Karpovich V.B., Leshchenko E.Yu., Kirina I. K. Structural and optical properties of carbon nanotubes grown by the method of decomposition of carbon. Bulletin of the Bryansk state university. 2005, No. 3.

13. Baughman R. H., et al. Science. 2002, 297, 787.

14. Harris P. Carbon nanotubes and related structures. New materials of the XXI century. Technosphere. Moscow, 2003. 366 p.

15. Baughman, R.H., et al., Science (2002) 297, 787.