

Л. Г. БУЛУШЕВА, А. В. ОКОТРУБ, С. В. ЛАРИОНОВ

НАНОТРУБКА,

зажгись!

Принципиальная схема традиционного электрического светильника включает в себя излучающий элемент, к которому присоединены два провода, подводящие электрический ток. Сибирские ученые на основе углеродных нанотрубок создали гибридный наноматериал, для люминесцентного свечения которого достаточно одного электрического контакта. Эффективность и экономичность устройства от этого только увеличилась

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, сульфид кадмия, гибридный наноматериал, электролюминесценция.
Key words: nanotubes, cadmium sulfide, hybrid nanomaterial, electroluminescence



БУЛУШЕВА Любовь Геннадьевна – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН (Новосибирск). Автор и соавтор 126 научных публикаций и 5 патентов

ОКОТРУБ Александр Владимирович – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией физикохимии наноматериалов Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН (Новосибирск). Автор и соавтор 250 научных публикаций и 9 патентов

ЛАРИОНОВ Станислав Васильевич – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории синтеза комплексных соединений Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН (Новосибирск). Автор и соавтор 440 научных публикаций и 13 патентов

Сегодня используется множество люминесцентных устройств, эффективно преобразующих электрическую энергию в оптическое излучение. Такие устройства широко применяются не только в осветительных приборах, но и в средствах отображения видеoinформации: рекламных панелях, экранах телевизоров, дисплеях компьютеров и мобильных телефонов, без которых немислима жизнь современного человечества. Поэтому задачи повышения качества изображения – улучшение цветопередачи и увеличение разрешающей способности – являются как нельзя более актуальными.

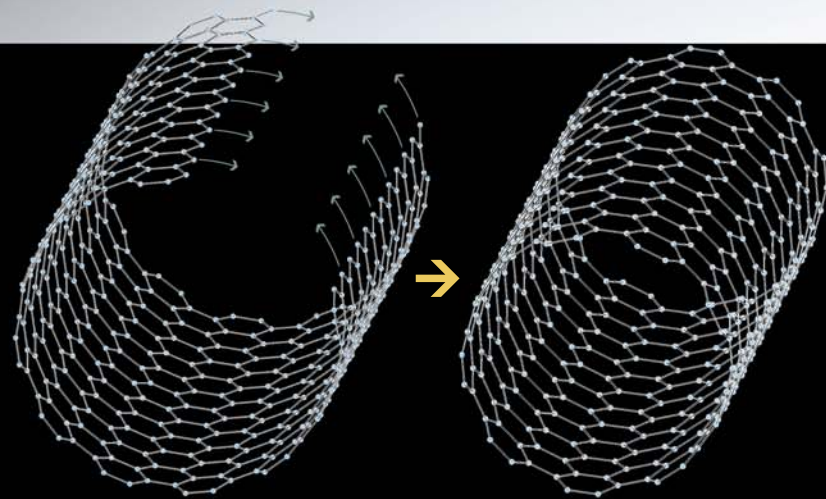
Один из возможных путей их решения – создание наноразмерных светоизлучающих структур. В Институте неорганической химии (ИНХ) СО РАН (Новосибирск) сегодня разрабатываются прототипы люминесцентных устройств на базе так называемых гибридных материалов из углеродных нанотрубок и полупроводниковых наночастиц. Нужно отметить, что создание материалов, сочетающих свойства составляющих их компонентов, является одним из интереснейших направлений современной химии. Связи между компонентами могут быть весьма разнообразными (ковалентные, вандерваальсовы, ионные и пр.), что позволяет варьировать физические характеристики гибридных структур в очень широких пределах.

Растим наногибриды

Углеродные нанотрубки представляют собой длинные полые цилиндры из изогнутых графеновых слоев. Интерес к ним как объекту наноэлектроники появился более 20 лет назад (Iijima, 1991), а за последние годы были разработаны сотни методик синтеза, позволяющие получать трубки с различными параметрами структуры – длиной, диаметром, толщиной стенок, дефектностью и т. п.

Одним из специфических свойств углеродных нанотрубок является испускание электронов при сравнительно низких напряженностях приложенного электрического поля (*полевая эмиссия*). Этому явлению способствует большое отношение длины трубки к ее диаметру, которое может достигать 10^4 . Поскольку вблизи конца нанотрубки электрическое поле усиливается, выход электронов в вакуум может происходить при напряженности приложенного поля 1 В/мкм и менее (Bonard *et al.*, 2001), хотя для эмиссии из традиционных электропроводящих материалов нужно приложить напряжение на 2–3 порядка больше.

Таким образом, через углеродные нанотрубки можно пропускать электрический ток, не подводя механически второго контакта, что может существенно повысить эффективность их использования в качестве



Углеродная нанотрубка в идеале может быть представлена в виде цилиндра, полученного сворачиванием графитовой (или графеновой) полоски. Диаметр цилиндра обычно порядка нескольких десятков нанометров, в то время как его длина может быть более 10 мкм. Поверхность этого цилиндра представляет собой сетку из шестиугольных ячеек, образованных атомами углерода. Торцы цилиндра могут быть открытыми – или же закрыты полусферическими или полиэдрическими головками

полевого катода световых панелей (Елецкий, 2002). При этом рабочие напряжения катодов из таких трубок могут быть в десятки раз меньше, чем в обычных молибденовых или кремниевых автоэмиссионных катодах.

Кривизна поверхности нанотрубок обуславливает ее повышенную реакционную активность по сравнению с плоским графитовым листом, что открывает возможность их химической модификации с целью получения новых наноматериалов. Например, трубки могут быть использованы в качестве носителя для инородных полупроводниковых наночастиц (Eder, 2010). Последние два десятилетия подобные частицы называют *квантовыми точками*, подчеркивая этим зависимость их оптических и электронных свойств от размера. Поскольку характеристики квантовых точек можно «настраивать», варьируя размер самой частицы, их можно использовать для создания различных оптоэлектронных устройств – солнечных батарей, светоизлучающих приборов, оптических детекторов и т. д. (Nann & Skinner, 2011).

Обычно квантовые точки выращивают методами растворной химии, а затем распределяют в полимерной пленке, которую и помещают на катод. Основными проблемами при использовании такого полимера являются невысокая степень диспергирования квантовых точек и электрическое взаимодействие между ними, а также электрический контакт между пленкой и катодом. Все эти проблемы можно в значительной степени решить, если в качестве катода использовать проводящую подложку с массивом углеродных нанотрубок, на концах которых будут сформированы квантовые точки. В этом случае нанотрубка, сама являющаяся хорошим проводником, обеспечит подвод электронов к полупроводниковой наночастице.

В настоящее время в качестве потенциальных квантовых точек наиболее активно изучаются халькогениды

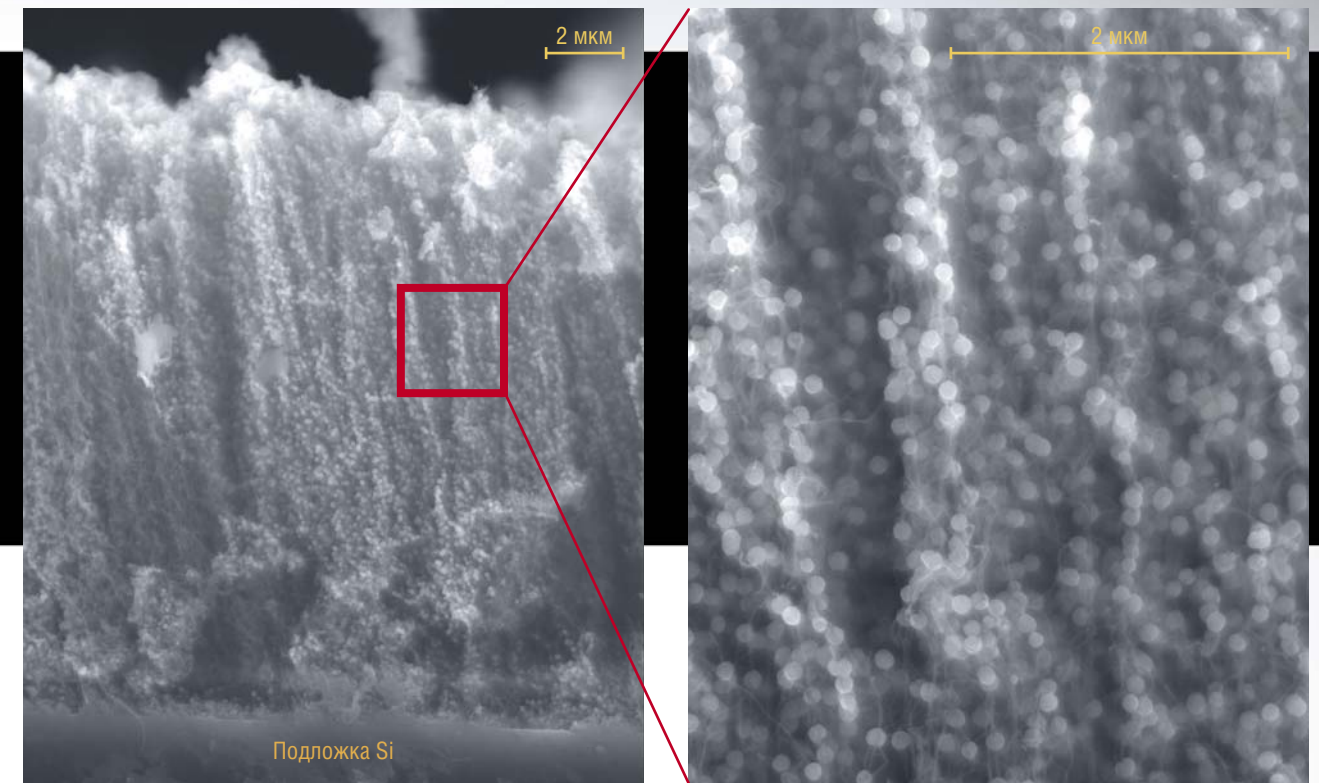
кадмия (CdTe, CdSe, CdS), нанокристаллы которых излучают фотоны при облучении или под действием электрического поля. Так, в ИНХ была разработана методика формирования наночастиц сульфида кадмия на поверхности углеродных нанотрубок.

Подобные работы начались за рубежом уже несколько лет назад: например, в США и в Китае разработаны гибридные материалы из нанотрубок и полупроводниковых частиц для использования в элементах солнечных батарей (Li *et al.*, 2010). Новизна отечественной разработки в том, что полученный гибридный материал обладает электролюминесцентными свойствами, поэтому он может быть использован, например, в осветительных приборах.

Полезные дефекты

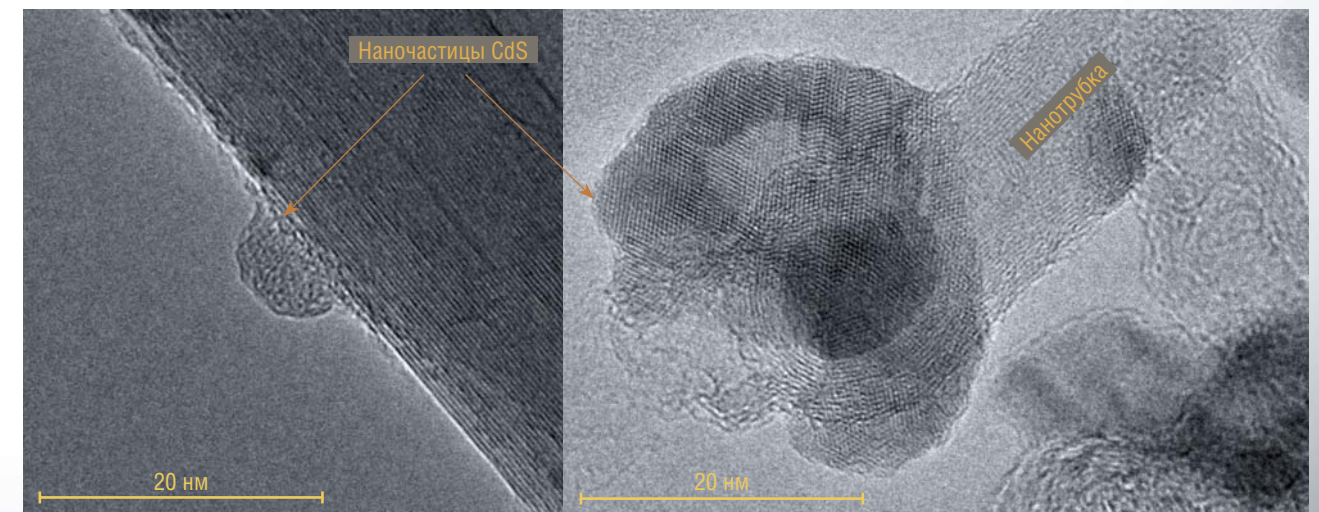
Гибридные материалы «квантовые точки CdS-углеродные нанотрубки» можно получить двумя традиционными способами. Например, «пришить» к нанотрубкам через функциональные группы уже сформированные полупроводниковые наночастицы. Другой способ заключается в создании на поверхности нанотрубки «зародыша», из которого и вырастет наночастица. Оба эти метода включают процедуру химической модификации углеродной поверхности.

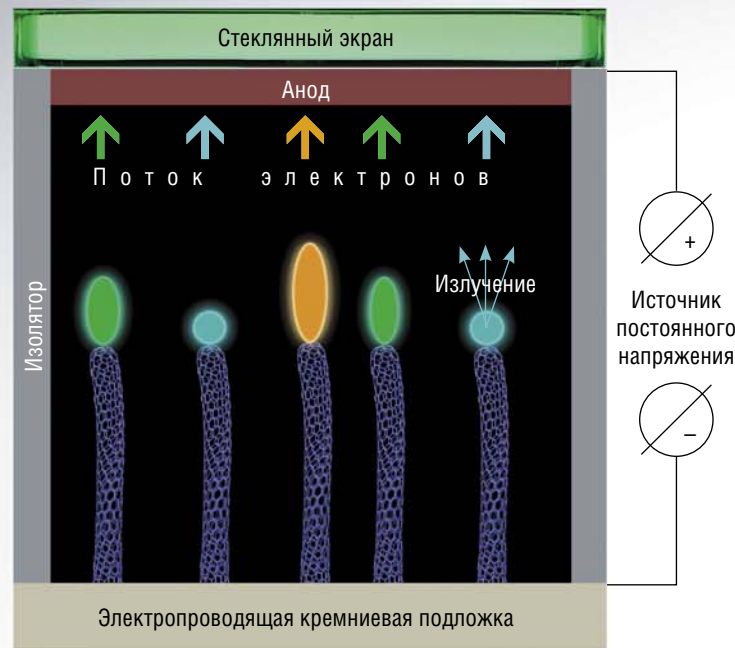
Однако модификации поверхности не потребуется, если для создания гибридных материалов использовать массив нанотрубок, выращенных на кремниевых подложках по разработанной в институте методике. В ходе каталитического разложения углеводородных паров при температуре около 900 °С поверхность нанотрубок сразу приобретает необходимые свойства: на ней формируются топологические дефекты (углеродные кольца, отличные от шестиугольных) и вакансии (отсутствие одного или нескольких атомов в кристаллической решетке).



Так выглядит массив углеродных нанотрубок, ориентированных перпендикулярно кремниевой подложке, на которых в течение 8 мин при 60 °С осаждались наночастицы CdS. Последние имеют почти одинаковые размеры и нанизаны на трубки подобно бусинам. *Растровая электронная микроскопия*

Эта частица сульфида кадмия размером 8 нм сформировалась на боковой поверхности углеродной нанотрубки всего за одну минуту при комнатной температуре. *Справа* – наночастица CdS, обволакивающая конец углеродной нанотрубки. *Просвечивающая электронная микроскопия*





Принцип работы полевого катода на основе гибридного полупроводникового материала: на кремниевую подложку с массивом из углеродных нанотрубок подается напряжение, в результате между катодом и анодом возникает эмиссионный ток электронов, вызывающих свечение наночастиц CdS на концах трубок. Излучение наблюдается через прозрачный анод и может быть зафиксировано с помощью фотокамеры

● ● ● Квантовые точки CdS
 [] Углеродная нанотрубка

Кроме того, очень часто морфология полученных этим методом нанотрубок отличается от правильной цилиндрической. Графитовые слои могут быть ориентированы под углом к оси нанотрубки, формируя структуру из конусов, вложенных друг в друга. Атомы углерода на краях такой структуры обладают намного большей реакционной способностью по сравнению с атомами идеальной графитовой поверхности.

Для промышленного синтеза сульфида кадмия обычно используется токсичный сероводород или сульфид натрия. Однако эти реагенты можно заменить на доступные малотоксичные соединения, способные выступать в качестве поставщика атома серы. Так, еще полвека назад в ИНХ СО РАН был разработан метод получения пленок CdS из тиомочевины и хлорида кадмия. Этот метод в модификации и был использован для создания наногибридных фотолюминесцентных материалов (Кудашов и др., 2010).

Исследование полученных образцов показало, что в реакционном растворе на концах и на боковой поверхности углеродных нанотрубок формируются округлые наночастицы CdS, при этом целостность массива и ориентация трубок сохраняются. Эксперименты показали, что размер наночастиц можно варьировать, меняя температуру реакционной смеси и длительность пребывания нанотрубок в растворе.

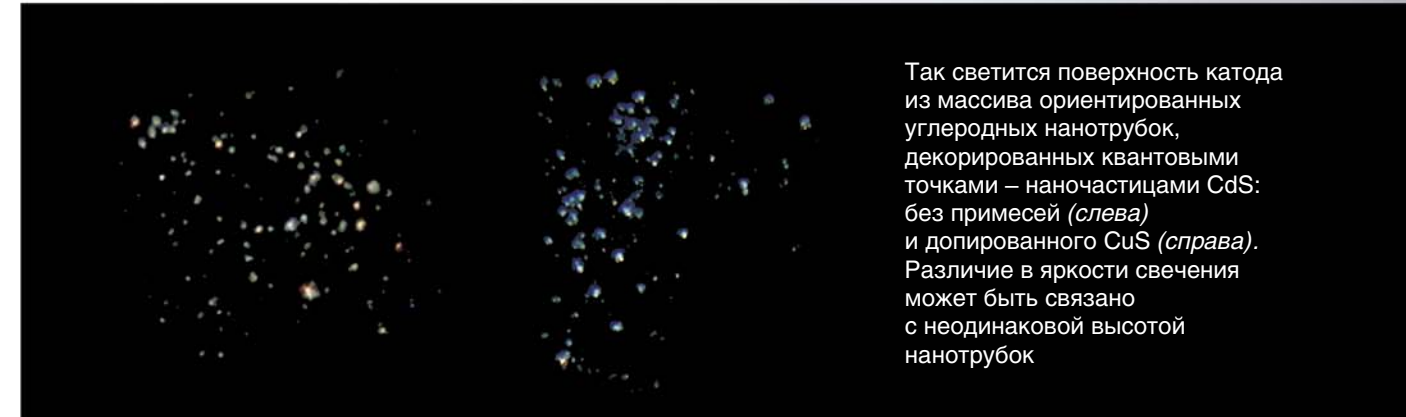
При невысоких температурах синтеза на поверхности катода формируются довольно однородные квантовые точки. Так, наночастицы, выросшие за 5 минут из раствора, нагретого до 60 °С, имели сферическую форму, узкий диапазон размеров (150–200 нм) и были «нанизаны» на нанотрубки словно бусины. Последнее ука-

зывает на то, что зародышеобразование и рост частицы CdS происходит непосредственно на поверхности углеродной нанотрубки. Понижение температуры реакции до 30 °С и сокращение времени осаждения до одной минуты привело к уменьшению среднего размера наночастиц до 20–30 нм.

Более того, оказалось, что поверхность «конических» нанотрубок является настолько активной, что осаждение наночастиц CdS происходит даже при комнатной температуре. Справедливости ради следует отметить, что в таких условиях наночастицы вырастают редко и, по-видимому, только на наиболее дефектных участках поверхности, таких как концы нанотрубок. Но ведь именно эти концевые наночастицы и будут обеспечивать наиболее эффективное свечение под действием электрического поля!

Светят как звезды

С помощью метода контролируемого осаждения сульфида кадмия новосибирским химикам удалось получить катод из массива углеродных нанотрубок, на концах которых зафиксировано по наночастице CdS. При подаче напряжения на проводящую подложку по нанотрубкам течет электрический ток, при этом на квантовых точках на концах нанотрубок создается высокая напряженность электрического поля, под действием которого электроны в них возбуждаются. Время существования возбужденной системы – около 10^{-10} секунд, после чего электрон возвращается в исходное состояние. Этот переход сопровождается испусканием фотона – происходит электролюминесценция.



Так светится поверхность катода из массива ориентированных углеродных нанотрубок, декорированных квантовыми точками – наночастицами CdS: без примесей (слева) и допированного CuS (справа). Различие в яркости свечения может быть связано с неодинаковой высотой нанотрубок

Изображения светящегося катода подобны снимкам звездного неба, только цвет этих «звезд» преимущественно зеленый с редким включением оранжевого. Преобладание зеленых точек указывает на то, что сформировавшиеся на концах нанотрубок частицы CdS имеют кристаллическую структуру, близкую к совершенной. Оранжевое или красное свечение обычно относят к поверхностным состояниям с нарушенным упорядочением атомов (Таппо, 1998).

Если зеленая и красная палитра являются обычными для люминесценции сульфида кадмия, то синий цвет получить очень трудно. Пока имеется единственное сообщение о получении синей эмиссии CdS-нанокристаллов в результате комбинации нескольких электронных переходов (Zhang, 2007). При этом для смешивания исходных цветов в нужной пропорции кристаллы подвергались дополнительной многочасовой обработке.

Синее свечение CdS также получается и в том случае, если в наночастице будут существовать одновременно области как с «идеальным» расположением атомов в кристаллической решетке, так и с нарушенным. Такого рода «беспорядок» может быть достигнут при внедрении в решетку небольшого количества атомов другого металла.

В качестве такого «гостя» была выбрана медь, поскольку было известно, что добавление солей Cu^{2+} в реакционную смесь, используемую для роста пленок, приводит к структурной деформации кристаллической решетки CdS (Petre, 1999). И действительно, проделанные в ИНХ эксперименты показали, что квантовые точки, полученные добавкой в реакционный раствор небольшого количества (10^{-4} моль/л) хлорида меди, светятся в основном голубым цветом.

Поскольку цвет светящейся квантовой точки можно изменять в зависимости от условий реакции, это позволяет в принципе получить люминесцирующие элементы широкой цветовой гаммы. Такие элементы будут очень востребованы для создания источников света большой площади с малым потреблением электроэнергии. Высокая плотность тока позволит получить и источники света малого размера, но очень высокой яркости.

Если углеродные нанотрубки выращивать не на электропроводящей подложке, а на специальной плате, то можно организовать быстрый подвод электрической энергии к любой индивидуальной полупроводниковой наночастице через связанную с ней нанотрубку. Разрешающая способность дисплея на основе таких «наносхем» должна быть на порядок лучше существующих устройств.

Литература

- Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // *Успехи физических наук*. 2002. Т. 172. С. 401–438.
- Кудашов А.Г. и др. Синтез гибридного материала из наночастиц CdS и углеродных нанотрубок // *Изв. Акад. наук. Серия химическая*. 2010. Т. 9. С. 1674–1677.
- Bonard J.-M. et al. Field emission from carbon nanotubes: the first five years // *Solid-State Electronics*. 2001. Vol. 45. P. 893–914.
- Eder D. Carbon nanotube – inorganic hybrids // *Chem. Rev.*, 2010. Vol. 110. P. 1348–1385.
- Fregnaux M. et al. Physical and chemical analyses on single-source precursor-grown CdS semiconductor nanomaterials // *J. Phys. Chem. C*. 2010. Vol. 114. P. 17318–17323.
- Li X. et al. Solar Cells and Light Sensors Based on Nanoparticle-Grafted Carbon Nanotube Films // *ACS Nano*. 2010. Vol. 4. No. 4. P. 2142–2148.
- Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. 1991. Vol. 354. P. 56–58.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №10-03-00696)