

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/318563840>

Одностенные углеродные нанотрубки (Single-wall carbon nanotubes)

Chapter · May 2017

CITATIONS

0

READS

971

5 authors, including:



Elena D Obratsova

Russian Academy of Sciences

361 PUBLICATIONS 4,969 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Anton V. Tausenev

Russian Academy of Sciences

23 PUBLICATIONS 525 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



N. R. Arutyunyan

A.M.Prokhorov General Physics Institute, RAS

53 PUBLICATIONS 332 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Pavel Fedotov

Prokhorov General Physics Institute, RAS

42 PUBLICATIONS 417 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



New nanohybrides based on single-wall carbon nanotubes for optoelectronics [View project](#)



Carbon Photonics [View project](#)

*Е. Д. Образцова, А. И. Чернов, А. В. Таусенев,
Н. Р. Арутюнян, П. В. Федотов*

4.1. Структура и синтез одностенных углеродных нанотрубок

Одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) [1, 2] представляют собой полосы листов графена (монослоев графита) [3], свернутые в цилиндры. Данные структуры устойчивы, если диаметр трубки составляет 5–20 Å.

Схема формирования нанотрубки приведена на рис. 4.1. Для того чтобы получить одностенную нанотрубку, необходимо вырезать полосу из воображаемой графеновой плоскости и соединить ее края так, чтобы точка В перешла в точку В', а точка О —

в точку А. При этом будет сформирована трубка, заданная вектором свертки $\mathbf{C}_h = 4\mathbf{a}_1 + 2\mathbf{a}_2$, где \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 — базисные векторы кристаллографических осей графитового слоя. В общем случае

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2, \quad (4.1)$$

где n и m — целые числа, определяющие число базисных векторов, из которых состоит вектор свертки.

Этот вектор определяет длину окружности трубки и перпендикуля-

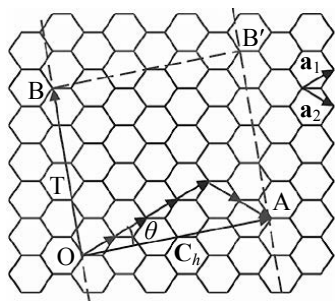


Рис. 4.1. Схема формирования одностенной углеродной нанотрубки

рен ее оси. Таким образом, геометрию нанотрубки можно однозначно задать двумя индексами: числами n, m .

Другой способ задания ОУНТ — по диаметру и углу свертки θ (угол между вектором свертки \mathbf{C}_h и базисным вектором \mathbf{a}_1). Если положить $n \geq m$, то благодаря симметрии графита все возможные геометрии нанотрубки задаются углом свертки $0 \leq \theta \leq 30^\circ$. Диаметр и угол свертки связаны с индексами n, m следующими формулами:

$$d = \frac{a_0 \sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi}, \quad (4.2)$$

$$\cos \theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}}, \quad (4.3)$$

где $a_0 = 2,46 \text{ \AA}$ — период кристаллической решетки графена, d — диаметр нанотрубки, n и m — индексы нанотрубки.

Существуют два специфических типа геометрии одностенной нанотрубки: при $n = m$ ($\theta = 30^\circ$) нанотрубка называется «кресло», а при $m = 0$ ($\theta = 0$) — «зигзаг» (рис. 4.2 и 4.3). Наименования даны по характерному виду краев трубок, получающихся в этих случаях. Все остальные нанотрубки называются хиральными, поскольку обладают спиральностью с различными углами закручивания спирали.

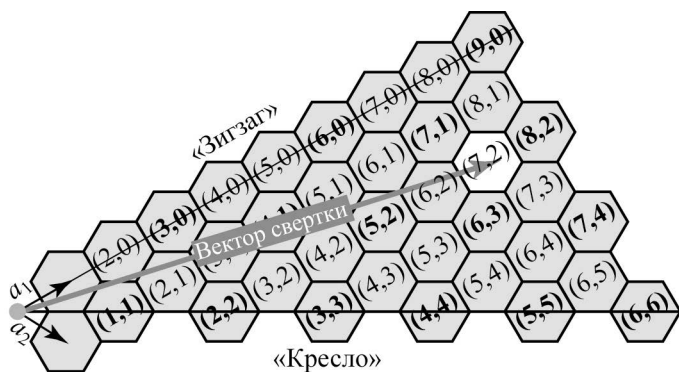


Рис. 4.2. Схема формирования различных нанотрубок

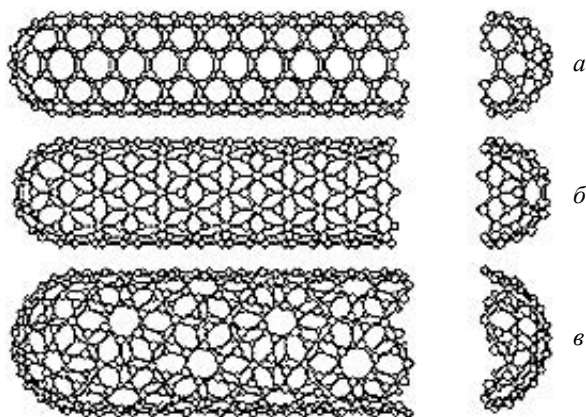


Рис. 4.3. Модели одностенных нанотрубок: (а) $\theta = 30^\circ$ «кресло», (б) $\theta = 0$ «зигзаг», (в) хиральная нанотрубка

До настоящего времени остается открытым вопрос, кто первый обнаружил и исследовал углеродные нанотрубки [4]. Однако известно, что одни из первых упоминаний об углеродных структурах, имеющих «правильную нитевидную форму», относятся к 1952 году [5]. В этой работе исследовалась структура сажи, образующаяся при термическом разложении оксида углерода на железном контакте. Впоследствии развитие просвечивающей электронной микроскопии позволило достичь необходимого разрешения, позволяющего наглядно продемонстрировать структуру синтезированного материала. В известной работе 1991 года Сумио Иджимы [6] была исследована сажа, полученная как побочный продукт при синтезе фуллеренов [7]. При этом были обнаружены многостенные углеродные нанотрубки, состоящие из различного числа концентрических графеновых слоев. Во многом данная работа послужила толчком для широкого исследования углеродных нанотрубок. Целенаправленный синтез одностенных нанотрубок был впервые произведен в 1996 году в группе Смолли методом каталитического лазерного испарения графита, где в качестве катализатора была использована смесь Co–Ni [8]. Помимо лазерной абляции [8–10], одним из первых методов синтеза ОУНТ является электродуговой метод [11]. В большинстве современных методов

синтеза ОУНТ, таких как каталитический пиролиз углеродсодержащих газов (CVD — Chemical Vapor Deposition) [12–14], разложение СО при высоком давлении (HiPco — High Pressure CO Decomposition) [15, 16] и аэрозольный метод [17], в качестве катализатора используются частицы металлов. При любом методе синтеза образуются ОУНТ различных геометрий и диаметров. Метод синтеза определяет наличие преобладающих геометрий и ширину распределения нанотрубок по диаметрам. Так как электронная структура одностенной углеродной нанотрубки зависит от ее диаметра и геометрии, для получения нанотрубок с одинаковыми свойствами необходимо синтезировать нанотрубки идентичной геометрии. До сих пор ни один метод синтеза не позволяет получить такие результаты. Тем не менее создание катализатора и подбор температурных параметров позволяют существенно сократить набор синтезируемых геометрий ОУНТ [18, 19]. Важной задачей с точки зрения применения ОУНТ в нанoeлектронике является синтез исключительно полупроводниковых нанотрубок (без примеси металлических) [20].

Одностенные углеродные нанотрубки могут быть синтезированы дуговым методом в разряде постоянного тока [11]. Дуговой метод был предложен и использовался для получения фуллеренов и многослойных углеродных нанотрубок [21]. Благодаря модификации этого метода стал возможным синтез исключительно одностенных нанотрубок.

Схема и фотография установки для синтеза нанотрубок в разряде постоянного тока приведены на рис. 4.4. Она представляет собой вакуумную камеру с охлаждаемыми водой стенками и катодом. Дуговой разряд зажигается между двумя вертикально расположенными электродами — катодом и анодом. Графитовый катод (диаметр 20 мм) зафиксирован. Полый анод (внешний диаметр 6 мм) заполняется порошками Ni и Y_2O_3 и измельченным графитом в соотношении 1:1:2 по весу соответственно. По мере сгорания для сохранения 2-мм расстояния между электродами анод можно перемещать вертикально с помощью шагового двигателя. Синтез производится в гелиевой атмосфере при давлении 500–700 торр. Напряжение приложено непосредственно к электродам. Ток дугового разряда можно изменять в пределах 45–195 А [22].

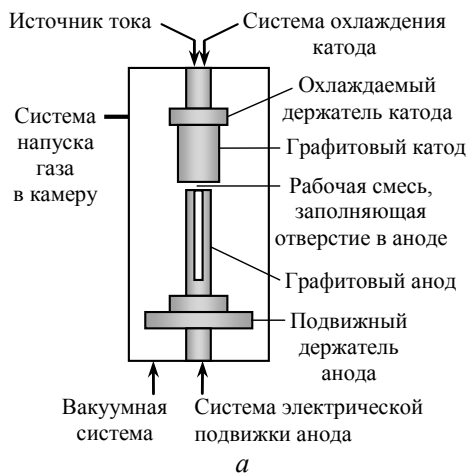


Рис. 4.4. Схема (а) и фотография (б) установки для синтеза одностенных углеродных нанотрубок методом дугового разряда

Одностенные углеродные нанотрубки, синтезированные любым методом, демонстрируют набор различных геометрий и диаметров. Метод синтеза определяет наличие преобладающих геометрий и ширину распределения нанотрубок по диаметрам. Для большинства применений использование углеродных нанотрубок с одинаковой электронной структурой позволяет достичь оптимальных характеристик устройств на их основе. Для получения нанотрубок с одинаковыми свойствами необходимо синтезировать нанотрубки идентичной геометрии. Практически ни один метод синтеза не позволяет это сделать. Для выделения таких трубок из смеси применяются различные методики постсинтезной обработки. Как правило, основой для последующего разделения нанотрубок является их селективная химическая функционализация различных типов (вклейка 1, рис. 4.5) [23, 24]:

- а) ковалентная химия стенок нанотрубки,
- б) ковалентная химия на дефектах и открытых концах нанотрубок,
- в) нековалентное взаимодействие с поверхностно-активным веществом (ПАВ),

- г) нековалентное обволакивание полимерами,
- д) помещение молекул внутрь ОУНТ.

Ковалентная химия стенок нанотрубки позволяет производить селекцию по электронным свойствам и диаметрам.

4.2. Разделение одностенных углеродных нанотрубок по диаметру

Градиентное центрифугирование является удобным методом для разделения ОУНТ, позволяющим разделять нанотрубки по диаметрам и типу проводимости [25, 26], отделять однослойные нанотрубки от двухслойных [27]. Метод был впервые предложен группой проф. Херсама [26] (вклейка 2, рис. 4.6). Он основан на разделении ОУНТ по их плавучей плотности. Причем разделение происходит не по плавучей плотности отдельных нанотрубок, а по плавучей плотности системы «отдельная углеродная нанотрубка + окружающее ее поверхностно-активное вещество». В кювете для центрифугирования с помощью среды, которая сама способна создавать градиент плотности, формируются слои с плотностью, близкой к плотности ОУНТ. Затем в данную кювету помещаются разделенные углеродные нанотрубки, покрытые поверхностно-активным веществом. Во время ультрацентрифугирования (ускорение $g > 100\,000$) ОУНТ перемещаются в слои, где их плотность соответствует плотности раствора. Таким образом, после процесса центрифугирования нанотрубки формируют слои с одинаковой плавучей плотностью. Если считать, что ПАВ одинаково равномерно взаимодействуют со всеми ОУНТ в кювете [28], то плавучая плотность нанотрубки будет зависеть только от ее диаметра.

Гидродинамическая модель движения ОУНТ во время центрифугирования с градиентом плотности представлена в работах [28, 29]. Поверхностно-активные вещества, применяемые при разделении, определяют тип разделения. Использование одного ПАВ позволяет осуществить разделение нанотрубок по диаметру.

Для создания образцов нанотрубок, разделенных по размерам, были использованы жидкие суспензии с изолированными одностенными углеродными нанотрубками.

Жидкие суспензии были приготовлены смешиванием исходного порошка нанотрубок с ПАВ (DOC — натриевая соль дезоксихолевой кислоты, SC — натриевая соль холевой кислоты или SDS — натриевая соль лаурилсульфокислоты) с дистиллированной водой. Затем суспензия подвергалась ультразвуковой обработке на приборе Hielscher UP200H (90 мин, 200 Вт). После этого выполнялось ультрацентрифугирование на центрифуге Beckman-Coulter Maxima-E (140 000g, 1 час, ротор MLA-80).

Полученные суспензии можно было использовать для разделения ОУНТ по размерам. Для этого применялся метод градиентного центрифугирования, первым этапом которого является формирование градиента плотности [24].

Для формирования градиента плотности использовалось жидкое вещество иодиксанол 60% [29] (OptiPrep), которое смешивалось с водой в различных пропорциях, формируя тем самым слои с различной плотностью. Слои помещались в пробирку для центрифугирования снизу вверх по убыванию плотности слоя. Затем методом диффузии в пробирке устанавливался непрерывный градиент плотности. При разделении нанотрубок методом градиентного центрифугирования суспензия ОУНТ помещалась в пробирку со сформированным непрерывным градиентом плотности в место, где плотность суспензии нанотрубок соответствовала плотности раствора в градиенте. После этого выполнялось ультрацентрифугирование пробирки на центрифуге Beckman-Coulter Maxima-E с ротором MLA-80 (183 000g, 12 час).

В результате ультрацентрифугирования с градиентом плотности в пробирке образуются слои нанотрубок, содержащие ОУНТ с одинаковыми диаметрами [30].

С помощью методики градиентного центрифугирования были выделены ОУНТ с одинаковыми диаметрами (вклейка 2, рис. 4.7). Было обнаружено, что основными параметрами, определяющими характер разделения, являются концентрация и тип ПАВ. Экспериментально обнаружено, что при использовании одного типа ПАВ при формировании суспензии ОУНТ и последующего центрифугирования после процесса разделения происходит перераспределение нанотрубок в кювете в зависимости от их диаметра.

При этом нанотрубки с большими диаметрами оказываются в слоях с большей плотностью, расположенных в нижней части кюветы. По спектрам оптического поглощения можно наблюдать постепенное смещение полосы поглощения ОУНТ в зависимости от расположения слоя в кювете. Теоретически процесс разделения в случае монодисперсного распределения частиц может быть описан однокомпонентным уравнением Ламма

$$\frac{\partial c(r,t)}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial t} \left[rD \frac{\partial c(r,t)}{\partial t} - s\omega^2 r^2 c(r,t) \right], \quad (4.4)$$

где c — концентрация ПАВ, r — расстояние от нанотрубки до центра ротора, t — время, ω — частота вращения ротора, D — коэффициент диффузии, s — коэффициент осаждения.

В случае различных частиц (различных нанотрубок в нашем случае) общий профиль распределения может быть описан суперпозицией однокомпонентных уравнений для каждого типа нанотрубок:

$$c(r,t) = \sum \alpha_j c_j(r,t), \quad (4.5)$$

где j — количество различных типов нанотрубок, α — исходная концентрация каждого типа нанотрубок.

Параметры s , D и $c_j(r,t)$ зависят от длины нанотрубки (в нашем случае средняя длина нанотрубок становится ≈ 500 нм, так как на этапе приготовления суспензий разделенных ОУНТ применяется ультразвуковая обработка). После процесса разделения слои одинакового цвета были извлечены из пробирки. Каждый слой был исследован методом спектроскопии оптического поглощения света. На рис. 4.7б (вклейка 2) представлены спектры оптического поглощения слоев. Пунктирной линией обозначена динамика изменения полос поглощения в зависимости глубины залегания слоя. По спектрам оптического поглощения были определены средние диаметры нанотрубок для каждого слоя. Максимальные диаметры выделенных однослойных нанотрубок составили 1,5 нм, минимальные — 1,2 нм.

4.3. Сортировка металлических и полупроводниковых нанотрубок

Применение двух ПАВ с различной плотностью, по-разному взаимодействующих с ОУНТ в зависимости от поляризуемости нанотрубок, позволяет разделить нанотрубки по типу проводимости [26, 28]. Чистота металлических фракций ОУНТ способна достигать 99%. При исследовании молекулярно-динамической системы «вода + ОУНТ + два ПАВ», наиболее часто используемой для разделения нанотрубок по типу проводимости, было обнаружено, что возможно не только взаимодействие ПАВ с внешней поверхностью нанотрубки, но и его проникновение внутрь нанотрубки. Это может вносить существенный вклад в общую плотность системы. Механизм взаимодействия двух ПАВ может быть описан как процесс встраивания одного ПАВ в свободные места на поверхности нанотрубки, не занятые другим ПАВ, изначально взаимодействовавшим с данной нанотрубкой. При этом использование двух ПАВ усиливает зависимость плавучей плотности нанотрубок от их диаметра и позволяет получить более чистые фракции с одинаковой геометрией.

В случае применения нескольких ПАВ во время приготовления суспензии нанотрубок и последующего центрифугирования характер взаимодействия ПАВ с нанотрубками и относительные концентрации данных ПАВ определяют результат разделения. Экспериментально было продемонстрировано, что использование двух веществ SC (натриевая соль) и SDS (натриевая соль лаурилсульфокислоты) в качестве ПАВ при градиентном центрифугировании позволяет помимо разделения нанотрубок по диаметрам осуществить разделение по типу проводимости. На рис. 4.8*а,б* (вклейка 3) представлены фотографии кюветы после процесса градиентного центрифугирования, проведенного при использовании комбинации двух ПАВ: SC и SDS. Верхний слой суспензии фиолетового цвета был проанализирован с помощью спектроскопии оптического поглощения света (вклейка 3, рис. 4.8*в*). В результате сравнения спектров исходной суспензии и выделенной фракции установлено, что в выделенной фракции значительно сократилось

число пиков поглощения, что свидетельствует о сужении распределения нанотрубок по диаметрам. Несмотря на то, что в спектре поглощения выделенной фракции остались пики поглощения в области 1300–1350 нм, которые соответствуют полупроводниковым нанотрубкам с большим диаметром (для данного метода синтеза ОУНТ), большинство пиков расположено в области 400–700 нм. Эта полоса поглощения соответствует металлическим ОУНТ.

Были определены параметры, позволяющие выделить чистые металлические фракции ОУНТ. На рис. 4.9б (вклейка 3) представлена фотография кюветы после градиентного центрифугирования. Слой голубого цвета содержит только металлические ОУНТ. Для данного разделения были использованы нанотрубки, синтезированные методом дугового разряда. Концентрации ПАВ были подобраны следующим образом: 1,5% вес./об. SC; 1,5% вес./об. SDS; 0,5% вес./об. TDOC (натриевой соли тауродезоксихоловой кислоты). Из кюветы последовательно были извлечены слои по 450 мкл. На рис. 4.9в (вклейка 3) представлены спектры оптического поглощения данных слоев. В верхних слоях пики полос поглощения E_{22s} , E_{33s} постепенно исчезают. В самом верхнем слое (синий цвет на рис. 4.9в) присутствуют только пики полосы E_{11m} , относящиеся к металлическим ОУНТ. Таким образом, при данных концентрациях ПАВ после процесса градиентного центрифугирования в верхних слоях были выделены исключительно металлические ОУНТ.

За счет изменения концентраций ПАВ, использованных при градиентном центрифугировании, были получены фракции металлических нанотрубок с различным распределением по диаметрам. Были использованы две комбинации ПАВ: (1) 0,6% вес./об. SC, 2,4% вес./об. SDS и (2) 1,25% вес./об. SC, 0,9% вес./об. SDS. Верхние слои после процесса градиентного центрифугирования были проанализированы (вклейка 4, рис. 4.10). Визуально слой, полученный при концентрации (1), был синего цвета, а слой, полученный при концентрации (2), зеленого. Более четкое различие между слоями можно наблюдать на спектрах оптического поглощения (см. рис. 4.10в).

Поверхностно-активное вещество TDOC обеспечивает высокую степень суспендирувания ОУНТ. Применение этого ПАВ позволило использовать химически неочищенную исходную сажу, содержащую дуговые нанотрубки, для выделения чистых металлических и полупроводниковых фракций методом градиентного центрифугирования. Кроме TDOC, для суспендирувания ОУНТ была использована комбинация двух ПАВ: SC 0,6% вес./об. и SDS 2,4% вес./об., позволившая разделить нанотрубки по типу проводимости и одновременно выделить не только металлические ОУНТ (в верхних слоях кюветы), но и полупроводниковые ОУНТ (в нижних слоях кюветы). Помимо постепенного смещения полос поглощения в красную область с уменьшением плотности суспензии (с увеличением высоты слоя), означающего увеличение диаметров нанотрубок, в верхних слоях подавляются полосы E_{22s} , E_{33s} , соответствующие полупроводниковым ОУНТ. При этом в нижних слоях практически исчезает полоса поглощения E_{11m} , соответствующая металлическим ОУНТ.

Отдельно был исследован нижний слой кюветы, содержащий полупроводниковые ОУНТ (вклейка 4, рис. 4.11). На основании спектров поглощения была проведена оценка чистоты фрак-

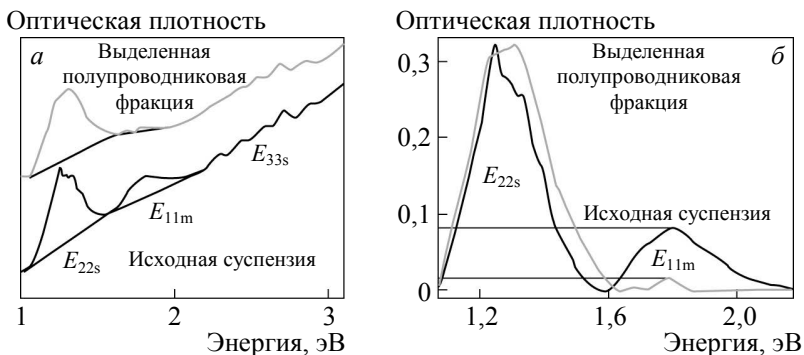


Рис. 4.12. Методика определения чистоты разделения трубок по типу проводимости на основе спектров оптического поглощения: (а) спектры оптического поглощения выделенного слоя и исходной суспензии, перестроенные в координатах «оптическая плотность–энергия»; (б) те же спектры, нормированные на интенсивность полосы поглощения E_{22s} [31]

ции полупроводниковых ОУНТ по площадям пиков поглощения, соответствующим металлическим и полупроводниковым ОУНТ (E_{11m} и E_{22s}). Спектры поглощения были перестроены в координатах «оптическая плотность—энергия» для возможности вычитания линейного фона (рис. 4.12). Поскольку стояла задача оценить количество полупроводниковых ОУНТ, данные спектры были нормированы на интенсивность полосы поглощения E_{22s} , полупроводниковых нанотрубок.

Затем были определены значения площадей пиков полосы E_{11m} для исходной суспензии и выделенной фракции. Для разделения использовались дуговые нанотрубки. Для них известно, что в исходной саже находится 33% металлических нанотрубок, остальные — полупроводниковые. На основании отношения значений площадей пиков и при условии нахождения 33% металлических нанотрубок в исходной суспензии была определена количественная доля полупроводниковых ОУНТ в выделенной фракции, составившая 95%.

4.4. Новые нанокompозиты на основе одностенных углеродных нанотрубок с высокими нелинейно-оптическими характеристиками

4.4.1. Подходы к созданию наноструктурированных композитных оптических материалов с высокими нелинейно-оптическими характеристиками

В настоящее время существуют два основных типа нелинейно-оптических элементов на основе однослойных углеродных нанотрубок. Один из них — это суспензия ОУНТ в жидкости. В ряде случаев требуется присутствие дополнительных агентов, способных диспергировать нанотрубки. Обычно для этой цели используются поверхностно-активные вещества. Однако на применение жидких нелинейно-оптических элементов накладывается целый ряд ограничений. Среди неблагоприятных факторов следует перечислить агломерацию ОУНТ или даже выпадение в осадок из жидкой фазы, неудобство в практическом использовании, а также жесткие температурные ограничения. Ко второму типу нелинейно-

оптических элементов можно отнести композитные материалы. В этом случае материал находится в твердой фазе, что существенно облегчает работу с оптическими элементами на его основе.

4.4.2. Полимеры как матрицы для равномерного диспергирования однослойных углеродных нанотрубок

Выбор полимерной матрицы как основы для оптических элементов является одним из наиболее важных моментов. Определяющими являются такие параметры, как ее прозрачность в рабочем оптическом диапазоне, достаточные термическая стойкость и механическая прочность, способность равномерно диспергировать нанотрубки. Также полимерная матрица не должна вносить искажения в нелинейно-оптические свойства самого рабочего вещества — однослойных углеродных нанотрубок. Нами было предложено использовать водорастворимый полимер — карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ), которая удовлетворяет всем перечисленным выше требованиям [30, 31]. Поскольку этот полимер может сам по себе выступать в водной среде для нанотрубок как диспергирующий агент, может быть обеспечено равномерное распределение нанотрубок в пленке.

4.4.3. Формирование насыщающихся поглотителей на основе полимерных матриц и однослойных углеродных нанотрубок

В наших работах в основном используются одностенные углеродные нанотрубки (средний диаметр 1,35 нм), синтезированные методом дугового разряда [32]. Содержание ОУНТ в продукте синтеза составляет 20%, что является типичной величиной для данного метода. Большая часть ОУНТ организована в пучки толщиной до нескольких десятков нанотрубок. Остальная часть материала содержит частицы металлического катализатора (наночастицы никеля), графитовые частицы, микрокристаллический и аморфный углерод, а также другие наноуглеродные структуры. На рис. 4.13 представлено изображение одностенных углеродных нанотрубок, синтезированных методом дугового разряда, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Видно, что нанотрубки различного диаметра находятся в агрегированном состоянии, в плотном пучке с малыми расстояниями

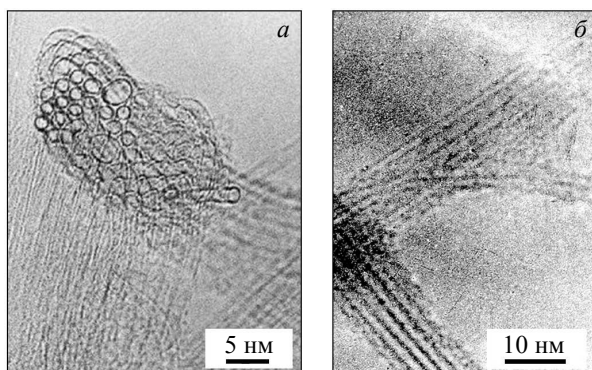


Рис. 4.13. Изображения пучка одностенных углеродных нанотрубок, синтезированных методом дугового разряда, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения: (а) поперечное сечение пучка [32], (б) вид сбоку

между ними, типичном для продуктов этого метода синтеза (см. рис. 4.13а). Диаметр пучка составляет около 12 нм. Находящиеся в пучке нанотрубки имеют диаметры от 1,2 до 1,5 нм.

Близкое соседство нанотрубок в пучке приводит к сильному взаимодействию между ними. Фактически, пучок является одномерным кристаллом (см. рис. 4.13б). Между трубками возможны процессы передачи энергии и заряда. Это приводит к уширению спектральных линий поглощения и люминесценции. Поскольку одна треть нанотрубок имеет металлический тип проводимости, а две трети — полупроводниковый, вероятность нахождения в пучке хотя бы одной металлической нанотрубки близка к 100%. Наличие металлического канала для релаксации энергии возбуждения приводит к ускорению этого процесса и практически полному тушению люминесценции.

Для того чтобы получить материал с изолированными нанотрубками, предлагается использовать метод создания суспензий одиночных нанотрубок в присутствии поверхностно-активного вещества [33–36].

Исходный материал, содержащий ОУНТ, добавляется в водный раствор поверхностно-активного вещества. Далее произво-

дится ультразвуковое воздействие, которое приводит к разбиению пучков и кластеров нанотрубок. Молекулы ПАВ обволакивают нанотрубки, препятствуя взаимодействию между нанотрубками и их обратной агрегации в пучки. Образуются мицеллы, содержащие нанотрубку (или несколько нанотрубок), на поверхности которой расположены молекулы ПАВ. Пример такой мицеллы показан на рис. 4.14 (вклейка 5). В качестве поверхностно-активного вещества использован SDS (додецилсульфат натрия).

Для отделения фракции мицелл, содержащих одиночные нанотрубки, используется центрифугирование суспензии при высоких ($>100\,000g$) ускорениях. Плотность системы «одиночная нанотрубка + ПАВ» меньше, чем плотность металлических частиц катализатора, крупных углеродных частиц или системы «пучок нанотрубок + ПАВ». При центрифугировании фракции с меньшей плотностью оказываются в верхней части кюветы. Все тяжелые частицы, такие как примеси углеродного происхождения и металлические наночастицы, оказываются на дне, выпадая в осадок. Непосредственно после центрифугирования верхняя фракция отделяется.

Полученный раствор является оптически прозрачным в отличие от исходного черного поглощающего материала. В спектрах поглощения такой суспензии ОУНТ вместо широких полос, обусловленных поглощением ансамбля нанотрубок, наблюдаются многочисленные узкие пики, соответствующие электронным переходам в отдельных нанотрубках различных геометрий.

Процесс формирования полимерных пленок с диспергированными нанотрубками, которые в дальнейшем должны выступать в качестве нелинейно-оптических элементов — насыщающихся поглотителей, можно разделить на два основных этапа:

- 1) создание суспензии, содержащей ОУНТ,
- 2) добавление полимера и высушивание пленки.

На первом этапе конечным продуктом должна являться суспензия одностенных углеродных нанотрубок. Она должна обладать долгосрочной стабильностью, т.е. отсутствием агрегации нанотрубок в толстые пучки и кластеры. При этом следует предотвратить выпадение последних в осадок. При создании водных сус-

пензий ОУНТ для этого используются поверхностно-активные вещества. Одним из наиболее перспективных полимеров является карбоксиметилцеллюлоза [30, 31].

ОУНТ в концентрации 1 мг/мл помещаются в 1%-ный водный раствор карбоксиметилцеллюлозы. Если требуется изменить концентрацию нанотрубок в конечном продукте, содержание последних в водном растворе можно варьировать в пределах от 0 до 2 мг/мл. После обработки ультразвуком в течение 1 час при мощности 200 Вт гомогенизированная суспензия наливается в центрифужные пробирки объемом 5 мл. Пробирки помещаются в центрифугу на 1 час. Ускорение центрифугирования обычно составляет 150 000g. Верхняя фракция суспензии (3 мл из 5 мл), содержащая одиночные изолированные нанотрубки, используется в дальнейшем для изготовления пленок. Фотография верхних фракций с различным содержанием нанотрубок приведена на рис. 4.15 (вклейка 5).

Водный раствор, содержащий 4% карбоксиметилцеллюлозы, готовится отдельно с помощью магнитной мешалки-гомогенизатора с подогревом. Температура нагревания составляет 40°C, длительность перемешивания 3 час. После полного растворения полимерного порошка этот раствор смешивается с полученной ранее верхней фракцией суспензии ОУНТ в массовой пропорции 3:1 с помощью магнитной мешалки в течение 30 мин при температуре 40°C. Далее жидкость охлаждается до комнатной температуры и переливается в чашку Петри, которая помещается

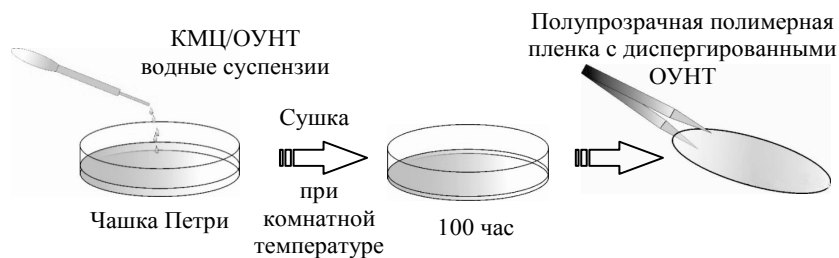


Рис. 4.16. Схема формирования полимерных пленок с диспергированными одностенными углеродными нанотрубками

под защитную крышку для предотвращения оседания пыли. Испарение воды происходит при температуре 25°C в течение 100 час. При этом полимер с диспергированными в нем однослойными углеродными нанотрубками формирует полупрозрачную пленку, которую можно отделить от чашки Петри (рис. 4.16).

Подобные пленки очень удобны в использовании в качестве нелинейно-оптических элементов в лазерах, а именно в качестве насыщающихся поглотителей. Они могут находиться как в свободном состоянии (вклейка 6, рис. 4.17а), так и на оптических элементах, например на зеркалах (вклейка 6, рис. 4.17б) твердотельного лазера. При работе с волоконными лазерами их легко ввести в резонатор, зажав между разъемами волоконного коннектора.

4.4.4. Линейное оптическое поглощение суспензий, содержащих ОУНТ, и наноструктурированных композитных оптических материалов на основе полимерных матриц и одностенных углеродных нанотрубок

Спектроскопия линейного оптического поглощения света является удобным методом определения таких параметров ОУНТ, как диаметр и распределение по диаметрам, концентрация нанотрубок в образце, коэффициент оптического пропускания образца и основные полосы его поглощения, которые определяют рабочий диапазон элементов на основе ОУНТ. Также этот метод позволяет оценить степень чистоты материала и агрегированности нанотрубок в пучки.

Спектр оптического поглощения отдельно взятой одностенной углеродной нанотрубки представляет собой набор узких максимумов, которые соответствуют переходам между лежащими по разные стороны от уровня Ферми первыми, вторыми и т.д. сингулярностями Ван Хофа в плотности одноэлектронных состояний в ОУНТ. Схема оптических переходов изображена на рис. 4.18.

Геометрические параметры нанотрубки (диаметр и хиральность) полностью определяют энергетическое положение сингулярностей Ван Хофа. В случае, когда в образце присутствуют нанотрубки различных геометрий, спектр поглощения образца будет представлять собой суперпозицию всех возможных энергетиче-

ческих переходов для всех имеющихся в образце нанотрубок. Набор узких максимумов преобразуется в их суперпозицию. В результирующем спектре это будет выражаться в появлении широких полос, соответствующих переходам между первыми, вторыми и т.д. сингулярностями Ван Хова в плотности одноэлектронных состояний.

На рис. 4.19 приведен типичный спектр оптического поглощения света в суспензии ОУНТ, синтезированных методом дугового разряда. Этот спектр был получен для ОУНТ, суспендированных в 1%-ном растворе додецилсульфата натрия (SDBS) в тяжелой воде (D_2O).

На графике обозначены хорошо различимые широкие полосы E_{11s} , E_{22s} и E_{11m} , являющиеся суперпозицией оптических переходов между первыми и вторыми сингулярностями Ван Хова в полупроводниковых нанотрубках и первыми в металлических нанотрубках соответственно. Для ОУНТ, синтезированных методом дугового разряда, диаметры нанотрубок лежат в пределах 10–16 Å, поэтому основной интерес представляет спектральный диапазон, в котором хорошо выражены переходы, соответствующие оптическому поглощению света. Для таких диаметров некоторые переходы не перекрываются между собой и хорошо разрешимы: так, переход $E_{11}^{полупр}$ расположен в области 1500–1850 нм, $E_{22}^{полупр}$ — в области 830–1060 нм, $E_{11}^{мет}$ — в области 600–720 нм. Если суспензия ОУНТ приготовлена не в тяжелой воде (оксид

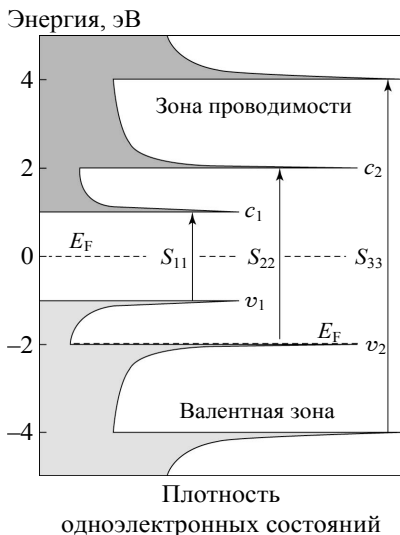


Рис 4.18. Схема оптических переходов в одностенных углеродных нанотрубках: E_F — уровень Ферми, S_{ii} — оптические переходы для полупроводниковых трубок

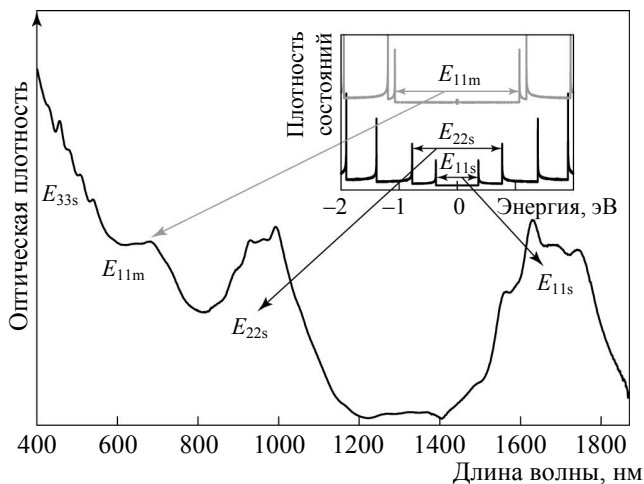


Рис. 4.19. Спектр оптического поглощения света в суспензии одностенных углеродных нанотрубок, синтезированных методом дугового разряда. E_{11s} и E_{11m} — оптические переходы для полупроводниковых и металлических нанотрубок соответственно

дейтерия), а в обычной (H_2O), то в диапазоне 1400–2000 нм наблюдается сильное поглощение, вызванное поглощением молекул воды. Для молекул оксида дейтерия эта полоса сдвинута в сторону ИК-области, что позволяет проводить измерения в диапазоне до 1850 нм.

В зависимости от исходной концентрации нанотрубок, типа и концентрации поверхностно-активного вещества, использованного при диспергировании, условий воздействия ультразвуковой (УЗ) обработки и центрифугирования можно добиться различной концентрации нанотрубок в пленке и, следовательно, различной величины поглощения. Однако самый простой метод получения требуемой величины поглощения — это изменение объема суспензии, используемого для создания пленки (нелинейно-оптического элемента). При этом поглощение изменяется пропорционально толщине пленки, т.е. пропорционально исходному объему суспензии ОУНТ.

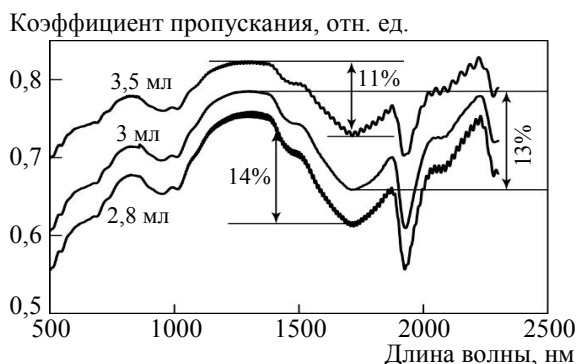


Рис. 4.20. Спектры оптического пропускания пленок на основе КМЦ и ОУНТ, полученных из суспензий различного объема (2,8, 3 и 3,5 мл)

На рис. 4.20 показаны спектры оптического пропускания образцов — пленок, полученных при высушивании суспензий ОУНТ объемом 2,8, 3 и 3,5 мл в чашках Петри диаметром 4 см. Суспензии были получены при исходном содержании ОУНТ 1 мг/мл в водном 1%-ном растворе карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). После центрифугирования верхняя фракция смешивалась с 4%-ным водным раствором КМЦ в пропорции 1:3.

Важным параметром являются оптические потери на первом полупроводниковом переходе ОУНТ в пленке. Для наиболее эффективной работы нелинейно-оптического элемента в качестве насыщающегося поглотителя рабочую длину волны лазера следует подбирать именно в этом спектральном диапазоне.

Из спектров пропускания, приведенных на рис. 4.19, видно, что величины оптических потерь на первом переходе составляют от 11 до 14% для различных образцов. Другая серия образцов-пленок была получена при использовании одинакового исходного объема суспензий (2 мл), но исходные концентрации ОУНТ и ПАВ были различными.

На рис. 4.21 приведены спектры пропускания четырех образцов из этой серии, полученных при изменении концентрации ОУНТ и исходной концентрации КМЦ (до обработки УЗ и центрифугирования). Образец А был получен при концентрации ОУНТ $K_{\text{ОУНТ}} = 1$ мг/мл и концентрации КМЦ $K_{\text{КМЦ}} = 1\%$, образец Б

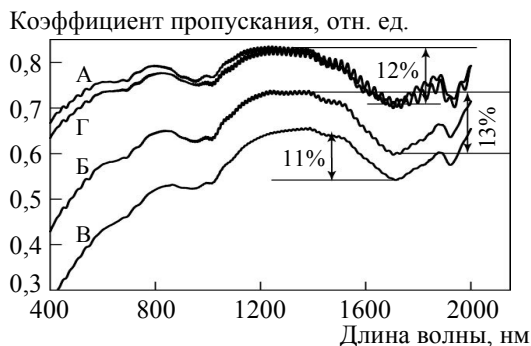


Рис. 4.21. Спектры оптического пропускания пленок. Образец А был получен при исходной концентрации ОУНТ $K_{\text{ОУНТ}} = 1$ мг/мл, концентрации КМЦ $K_{\text{КМЦ}} = 1\%$, образец Б — при $K_{\text{ОУНТ}} = 1$ мг/мл, $K_{\text{КМЦ}} = 1,5\%$, образец В — при $K_{\text{ОУНТ}} = 1,5$ мг/мл, $K_{\text{КМЦ}} = 1,5\%$, образец Г — при $K_{\text{ОУНТ}} = 1,5$ мг/мл, $K_{\text{КМЦ}} = 1\%$

— при $K_{\text{ОУНТ}} = 1$ мг/мл и $K_{\text{КМЦ}} = 1,5\%$, образец В — при $K_{\text{ОУНТ}} = 1,5$ мг/мл и $K_{\text{КМЦ}} = 1,5\%$, образец Г — при $K_{\text{ОУНТ}} = 1,5$ мг/мл и $K_{\text{КМЦ}} = 1\%$. Видно, что содержание ОУНТ в конечных пленках одинаково для образцов А и Г, при этом потери за счет рассеяния света в пленке и поглощения углеродных примесей в этих образцах минимальны. Поэтому в дальнейшем предлагается использовать рабочие концентрации ОУНТ и КМЦ, при которых был получен образец А. Выбор нелинейно-оптического элемента в качестве насыщающегося поглотителя должен учитывать рабочий диапазон лазера. Данные пленки лучше всего подходят для работы в лазерах с длиной волны генерации в ближнем ИК-диапазоне. Лазерная длина волны должна попадать в область поглощения первого полупроводникового перехода, т.е. перехода между первыми сингулярностями Ван Хова в плотности одноэлектронных состояний полупроводниковых нанотрубок, находящихся в материале.

4.4.5. Нелинейно-оптические характеристики насыщающихся поглотителей на основе одностенных углеродных нанотрубок

Для исследования нелинейно-оптических характеристик сред на основе ОУНТ, используемых в качестве насыщающихся погло-

тителей, применялись два подхода: спектроскопия накачки–зондирования (pump-probe spectroscopy) [37] и методика измерения методом z-сканирования (z-scan) [38].

При исследованиях методом спектроскопии накачки–зондирования образец облучается двумя импульсами: сигнал и накачка. Задержка между импульсами изменяется при постоянной накачке. По поглощению и отражению сигнального импульса можно определить динамику его затухания и оценить быстродействие насыщающегося поглотителя. Для ОУНТ существуют два характерных времени затухания: $\approx 100\text{--}300$ фс и $\approx 1\text{--}10$ пс [39], определяющих вклады различных механизмов релаксации [37]. В синтезированных нами образцах были исследованы времена релаксации, которые составили 280 фс и 10 пс соответственно [39].

Методика z-сканирования позволяет определять коэффициент нелинейно-оптического поглощения материала. В эксперименте на образец падает сфокусированный лазерный луч, имеющий гауссов поперечный профиль. При перемещении образца вдоль оптической оси интенсивность света I_0 на образце меняется, проходя через максимальное значение в точке фокуса:

$$I_0 = \frac{E_{\text{имп}}}{\pi R_0^2 \tau}, \quad (4.6)$$

где R_0 — радиус перетяжки гауссова пучка, $E_{\text{имп}}$ — энергия импульса, τ — длительность импульса.

Величина пропускания образца измеряется в зависимости от интенсивности падающего излучения: в случае его возрастания наблюдается нелинейный эффект просветления, а в случае его уменьшения — эффект нелинейного поглощения. Для сред на основе ОУНТ наблюдается нелинейный эффект просветления с возможным увеличением значения пропускания до 20%.

Схема для реализации z-сканирования представлена на рис. 4.22. В наших измерениях источником излучения служил фемтосекундный волоконный Er^{3+} -лазер (Авеста-Проект, EFO-150, длительность импульсов 100 фс, частота следования 70 МГц, средняя мощность 10 мВт). Пучок излучения фокусировался с помощью линзы с фокусным расстоянием 20 мм. Прошедшее через

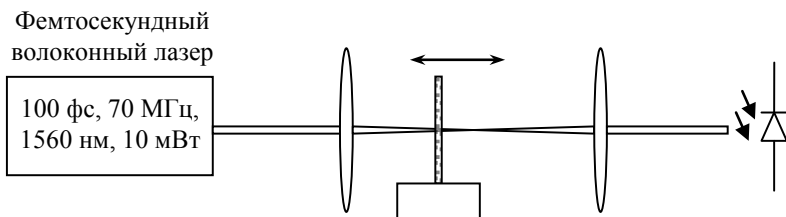


Рис. 4.22. Схема установки для измерения насыщающегося поглощения методом z -сканирования

образец излучение снова коллимировалось в параллельный пучок с помощью линзы с фокусным расстоянием 30 мм и регистрировалось широкоапертурным германиевым фотодиодом.

Исследование насыщения поглощения проводились в области длин волн, на которых ОУНТ обладают поглощением. Данные значения длин волн определялись предварительно с помощью спектроскопии оптического поглощения света. По положениям пиков поглощения ОУНТ в суспензиях возможно определение значений энергии электронных переходов нанотрубок. Исследуемый образец помещался в перетяжку лазерного пучка, при этом поверхность образца была перпендикулярна оси z (рис. 4.23), совпадающей с направлением распространения лазерного пучка. Об-

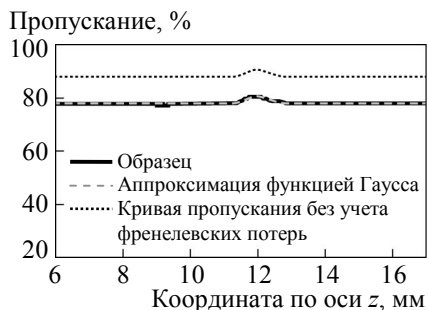


Рис. 4.23. Коэффициент пропускания образца ОУНТ в зависимости от его положения относительно перетяжки лазерного пучка при измерении методом z -сканирования

разец перемещался вдоль оси z . При этом плотность мощности пучка на образце изменялась. Результат измерения показан на графике зависимости коэффициента пропускания от величины смещения относительно перетяжки лазерного пучка. Коэффициент пропускания составил 78% при низкой интенсивности лазерного пучка и 80,7% при максимальной интенсивности. Таким образом, в перетяжке пучка коэффициент оптического

ского пропускания увеличился на 2,7% за счет эффекта насыщения поглощения. На рис. 4.23 пунктирной линией приведен график теоретической зависимости без учета френелевских потерь на отражение (около 10%).

4.5. Комплексные методы диагностики оптических композитов на основе одностенных углеродных нанотрубок

4.5.1. Методы комбинационного рассеяния света, фотолюминесценции и оптического поглощения света

Для характеристики наноструктурированных композитных оптических материалов на основе одностенных углеродных нанотрубок используется комплексный подход, включающий несколько различных методов: комбинационное рассеяние (КР) света, оптическое поглощение света в широком спектральном диапазоне, фотолюминесцентную спектроскопию, спектроскопию накачки–зондирования и методику z-сканирования. Благодаря такому широкому набору экспериментальных методов полученные образцы могут быть всесторонне охарактеризованы. Можно получить информацию о наличии ОУНТ, о типе их проводимости, о взаимодействии нанотрубок в среде между собой и непосредственно со средой, о распределении нанотрубок по диаметрам, а также точно определить геометрию и относительную концентрацию конкретных геометрий нанотрубок в образце. Несмотря на то, что для открытия углеродных нанотрубок потребовалась просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, оптические методы исследования оказываются во многом удобнее для изучения образцов, содержащих большое количество нанотрубок. Оптическая спектроскопия комбинационного рассеяния света позволяет в короткий срок, не подготавливая специальным образом образец, определить наличие углеродных нанотрубок в материале. Спектроскопия оптического поглощения и флуоресцентная спектроскопия позволяют оценить распределение нанотрубок по диаметрам и получить информацию об электронной структуре материала. Комбинационное рассеяние света [40] широко используется как один из наиболее информативных методов диагностики различных

форм углерода. Алмаз, графит, карбин, фуллерены в виде монокристаллов, поликристаллических пленок и порошков имеют уникальный вид спектра КР и могут быть идентифицированы с помощью этого метода [41]. КР света — это процесс неупругого рассеяния, при котором падающая световая волна рассеивается на фоновых средах с образованием фотонов на суммарной и разностной частотах. Согласно квантовой теории, процесс КР состоит из двух связанных между собой актов: поглощения падающего фотона с энергией $\hbar\omega_i$ и испускания фотона с энергией $\hbar\omega_s$, где $\omega_s = \omega_i \pm \omega_0$, ω_0 — частота фонона. На рис. 4.24 приведена энергетическая диаграмма процесса КР в молекуле. Если молекула находится в невозбужденном колебательном состоянии, то под действием кванта с энергией $\hbar\omega_i$ через виртуальное электронное состояние она переходит в состояние с колебательной энергией $\hbar\omega_0$, испуская квант $\hbar\omega_i - \hbar\omega_0$. Этот процесс приводит к появлению в рассеянном свете стоксовой линии с частотой $\omega_s^c = \omega_i - \omega_0$ (см. рис. 4.24). Если фотон поглощается системой, в которой уже возбуждены колебания, то после рассеяния система может перейти в основное состояние. При этом энергия рассеянного фотона превышает энергию поглощенного. Этот процесс приводит к появлению антистоксовой полосы с частотой $\omega_s^{ac} = \omega_i + \omega_0$.

При приближении частоты возбуждающего излучения к собственным частотам поглощения кристалла интенсивность

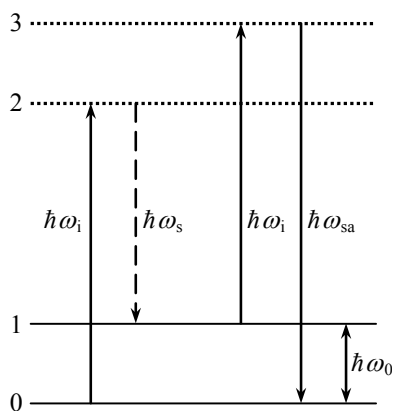


Рис. 4.24. Схема стоксова и антистоксова процессов при комбинационном рассеянии света молекулой: 0 — основной электронный уровень молекулы, 1 — возбужденный колебательный уровень, 2 и 3 — промежуточные виртуальные электронные уровни, $\hbar\omega_i$ — энергия фотона падающего света, $\hbar\omega_s$ — энергия фотона рассеянного излучения с уменьшением энергии (стоксова фотона), $\hbar\omega_{sa}$ — энергия фотона рассеянного излучения с увеличением энергии (антистоксова фотона)

комбинационного рассеяния света резко возрастает. В этом случае реализуется резонансное комбинационное рассеяние света.

Для углеродных нанотрубок КР-спектроскопия является очень эффективным методом исследования. Она позволяет быстро определить наличие углеродных нанотрубок в образце, оценить их диаметры и определить тип проводимости, а также позволяет получить сигнал от отдельно расположенной одиночной нанотрубки. В случае ансамбля нанотрубок, обычно присутствующего в образце, возможно резонансное возбуждение отдельных нанотрубок при длине волны падающего излучения, совпадающей с оптическими переходами нанотрубок. Так как нанотрубки представляют собой не что иное, как слои графена, свернутые в цилиндры, спектр комбинационного рассеяния света в ОУНТ подобен спектру хорошо упорядоченного пиролитического графита. Основное отличие заключается в расщеплении тангенциальной моды (G -моды) в спектре графита, расположенной на 1582 см^{-1} [42], и появлении дополнительных полос (так называемых дыхательных мод) в спектре КР в области низких частот (рис. 4.25).

Расщепление тангенциальной моды можно объяснить в рамках модели складывания зоны [43]. Из-за возникновения периодических условий, накладываемых на волновой вектор \mathbf{k} , фо-

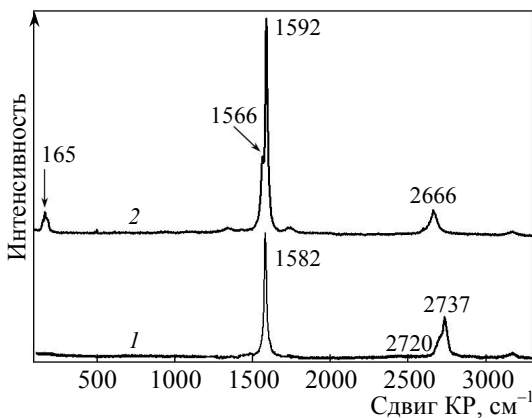


Рис. 4.25. Спектр КР хорошо ориентированного пиролитического графита (1) и ансамбля ОУНТ (2). Длина волны возбуждения 507,1 нм

нонная структура листа графена искажается. При этом происходит расщепление G -моды на несколько линий, частота и форма которых зависят от геометрических параметров нанотрубки и от ее типа проводимости [44, 45].

Расщепленные компоненты тангенциальной моды, присутствующие на характерном спектре КР в образце, содержащем набор различных нанотрубок, принято называть G^- и G^+ по отношению к низкочастотной и высокочастотной компонентам соответственно. При этом в случае полупроводниковых ОУНТ G^- -компоненту относят к ТО (поперечным оптическим) фононам, а G^+ -компоненту относят к LO (продольным оптическим) фононам [46].

Для металлических углеродных нанотрубок характерно уширение тангенциальной моды и смещение в область меньших частот. При этом форма линии, аппроксимированная контуром Брейгт–Вигнер–Фано, описывается формулой

$$I(\omega) = I_0 \frac{[1 + (\omega - \omega_{\text{БВФ}})/q\Gamma]^2}{1 + [(\omega - \omega_{\text{БВФ}})/\Gamma]^2}, \quad (4.7)$$

где $1/q$ — параметр, характеризующий взаимодействие фонона с континуумом электронных состояний, $\omega_{\text{БВФ}}$ — частота резонанса Брейгта–Вигнера–Фано при максимальной интенсивности I , Γ — параметр уширения линий спектра, I_0 — пиковая интенсивность линии.

Причиной возникновения данной формы спектра считается электрон-фононное взаимодействие, появляющееся из-за наличия свободных электронов в металлических нанотрубках [47–49].

При исследовании углеродных нанотрубок методом КР-спектроскопии для получения сигнала необходимо возбуждать образец излучением с энергией фотона, соответствующей энергии перехода для конкретных нанотрубок. Для того чтобы определить все варианты возможных геометрий, присутствующих в образце, требуется изменять длину волны возбуждения в широких пределах. Зачастую спектроскопия оптического поглощения света в образце позволяет намного эффективнее оценить распределение ОУНТ по диаметрам.

Электронные переходы между симметричными относительно уровня Ферми сингулярностями Ван Хоа могут происходить с поглощением кванта света с энергиями E_{11} , E_{22} , ... при переходах из валентной зоны в зону проводимости. На рис. 4.18 схематически изображен процесс поглощения света нанотрубками. При наличии в образце нанотрубок только с одной геометрией спектр оптического поглощения будет представлять собой набор узких спектральных линий (с шириной около 30 мэВ, обусловленной тепловым уширением) с максимумами на длинах волн, соответствующих энергетическим переходам E_{11} , E_{22} , ...

Как правило, в материале присутствуют нанотрубки с широким распределением по диаметрам. При этом спектр оптического поглощения состоит из набора спектральных линий, каждая из которых соответствует ОУНТ с определенной геометрией (рис. 4.26). В результате спектральные линии отдельных нанотрубок формируют полосы поглощения E_{11} , E_{22} и т.д. На основании положений данных полос поглощения можно оценивать диаметры ОУНТ, присутствующих в образце. В [50, 51] были проведены исследования одиночных ОУНТ и экспериментально получены

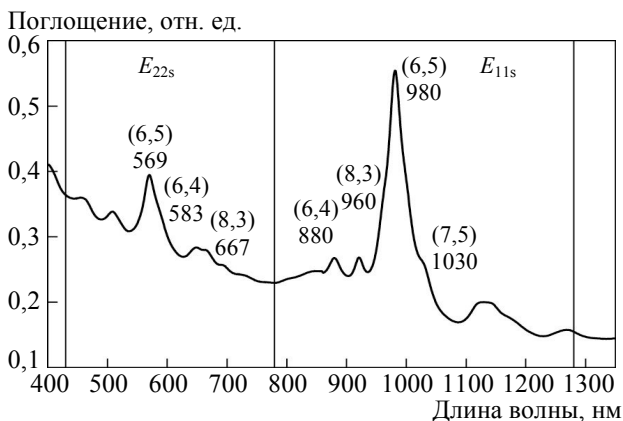


Рис. 4.26. Спектр оптического поглощения суспензии, содержащей ОУНТ с различными диаметрами (синтезированные методом CoMoCat). В образце преобладают нанотрубки с геометрией (6,5). Вертикальными линиями обозначены границы полос поглощения E_{11} , E_{22}

данные о значениях энергий оптических переходов и соответствующей им геометрии нанотрубок. На основании этих данных возможно сопоставление пиков поглощения и диаметров нанотрубок. Спектроскопия оптического поглощения позволяет регистрировать как полупроводниковые, так и металлические нанотрубки.

Для исследования образцов ОУНТ методом оптического поглощения света необходима специальная обработка, заключающаяся в очистке нанотрубок от присутствующих в исходном материале примесей, таких как частицы катализатора, углеродная сажа, микрокристаллический графит и другие углеродные наноструктуры. Такая обработка производилась при создании суспензии одиночных изолированных ОУНТ и последующем формировании насыщающихся поглотителей на основе однослойных углеродных нанотрубок. Тем самым на основании данных, полученных с помощью спектроскопии оптического поглощения света, можно определить геометрию нанотрубок в образце, значения линейного пропускания и поглощения, а также оценить чистоту углеродного наноматериала. Помимо этого, при формировании композитных оптических материалов можно детектировать остаточные примеси воды.

Метод флуоресцентной спектроскопии позволяет не только точно определить геометрию полупроводниковых нанотрубок, присутствующих в образце, но и исследовать их электронную структуру, взаимодействие между трубками в пучках [52, 53] между трубками и окружающей их средой [54, 55]. Возбуждение происходит с энергиями E_{22} , E_{33} , ..., при этом излучение флуоресценции может регистрироваться только на переходе E_{11} . Характерный спектр флуоресценции приведен на рис. 4.27.

Построение трехмерных карт при последовательном возбуждении образца излучением с различными длинами волн и регистрации спектров флуоресценции в одном и том же диапазоне длин волн (вклейка 6, рис. 4.28) позволяет точно определять энергии переходов и, тем самым, идентифицировать геометрию нанотрубок, присутствующих в образце.

Оптические переходы в ОУНТ, регистрируемые при измерении спектров флуоресценции, определяются их экситонными состояниями [56]. Помимо основных переходов, обладающих яркой

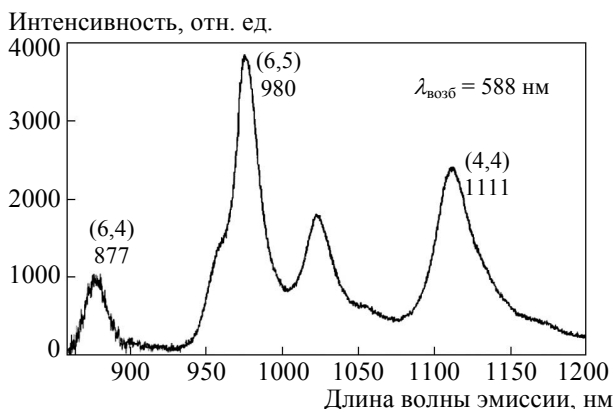


Рис. 4.27. Спектр флуоресценции суспензии ОУНТ (синтезированных методом с применением Со-Мо-катализатора, CoMoCat), зарегистрированный при длине волны возбуждения 588 нм

флуоресценцией, на спектрах можно различить менее интенсивные характерные особенности. На спектрах флуоресценции в области возбуждения на 200 мэВ выше основного перехода E_{11} находится спектральная компонента, которая объясняется экситонным поглощением и рекомбинацией при участии фононов [57–59].

Разработанный комплексный метод исследования композитных материалов включал в себя последовательную характеристику образцов методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, оптического поглощения света в широком спектральном диапазоне, фотолюминесценции, спектроскопии накачки–зондирования и z -сканирования. С помощью этого комплексного подхода нами было охарактеризовано качество композитных полимерных пленок, содержащих одностенные углеродные нанотрубки, с высокой лучевой стойкостью и улучшенными нелинейно-оптическими характеристиками для работы в спектральном диапазоне 1,0–2,5 мкм.

4.5.2. Картирование фотолюминесценции и просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

Исследование структуры ОУНТ по их электронным микрофотографиям является одним из наиболее наглядных методов caracteriza-

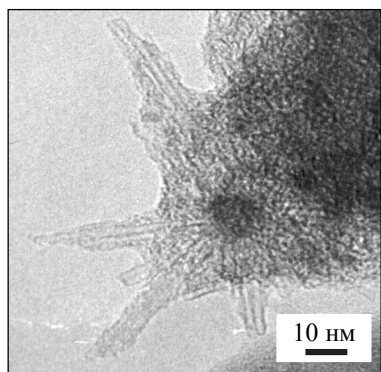


Рис. 4.29. Изображение растущего из частицы катализатора пучка одностенных углеродных нанотрубок, синтезированных методом дугового разряда, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения

ции. По результатам данного исследования становится возможным оценить диаметр нанотрубок, их расположение, качественно оценить тенденцию формирования пучков нанотрубок в зависимости от параметров синтеза и дальнейшего формирования насыщающихся поглотителей. Кроме этого, электронные микрофотографии позволяют оценить чистоту композитных материалов, так как примеси в виде частиц катализатора легко идентифицировать. Однако данный метод исследований является наиболее длительным, и для получения статистически достоверных результатов, например,

при определении распределения нанотрубок по диаметрам, необходимо производить большое число измерений.

Характерное изображение растущего из частицы катализатора пучка ОУНТ, синтезированных методом дугового разряда, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, представлено на рис. 4.29. Благодаря увеличению (указанный масштаб изображения 10 нм) становится возможным провести оценку диаметров ОУНТ, синтезированных методом дугового разряда. Средний диаметр составил $1,4 \pm 0,2$ нм.

Были исследованы исходные ОУНТ сразу после синтеза. Обзорное изображение ОУНТ, синтезированных методом дугового разряда, до химической очистки представлено на рис. 4.30. На изображении отчетливо видны черные скопления, которые представляют собой частицы исходного катализатора. Причиной наличия побочных частиц на микрофотографиях является использование при синтезе различных металлов в качестве катализаторов. Схема

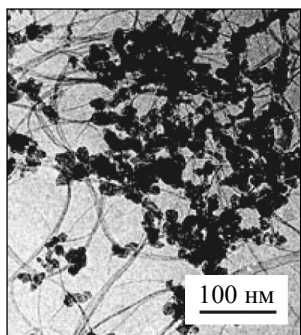


Рис. 4.30. Изображение одностенных углеродных нанотрубок, синтезированных методом дугового разряда, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии сразу после синтеза

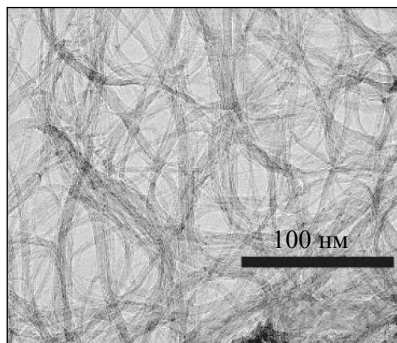


Рис. 4.31. Изображение одностенных углеродных нанотрубок, синтезированных методом дугового разряда, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии после очистки ОУНТ от остаточных частиц катализатора

и изображение установки для проведения дугового синтеза были приведены на рис. 4.4.

В исходных ОУНТ, синтезированных методом дугового разряда [32], содержатся комбинированные частицы Ni и иттрия. При использовании других методов синтеза, например каталитического пиролиза CO, в образцах выявляются частицы других катализаторов: Co и Mo. Остаточные металлические наночастицы катализатора ухудшают нелинейно-оптические характеристики насыщающихся поглотителей на основе ОУНТ, поэтому необходимо производить очистку от них. В нашей работе для этой цели применялась методика центрифугирования и формирования суспензий оптического качества на основе ОУНТ. Характерное изображение ОУНТ после очистки представлено на рис. 4.31. При сравнении рис. 4.30 и 4.31 видно, что после очистки частицы катализатора практически отсутствуют.

Формирование жидких суспензий, содержащих индивидуальные нанотрубки, позволило не только осуществить очистку материала от примесей, внесенных при синтезе, но и исследовать об-

разцы методом флуоресцентной спектроскопии. На основании полученных двумерных карт (контурных изображений) флуоресценции были точно определены геометрии присутствующих в суспензиях полупроводниковых ОУНТ (вклейка 7, рис. 4.32). Данный метод позволяет также оценивать относительное распределение нанотрубок в образце по интенсивности сигнала флуоресценции. Так, например, было зарегистрировано и определено большое число геометрий в суспензиях, сформированных из нанотрубок, синтезированных методом разложения газа СО при высоком давлении (HiPco). При этом нанотрубки с геометрией (9,4) демонстрировали наиболее яркую флуоресценцию. Для нанотрубок, синтезированных методом CoMoCat, определено наличие меньшего числа геометрий, чем для дугowych нанотрубок. Преобладающей геометрией для этих нанотрубок является геометрия (6,5). Обнаружено, что геометрия нанотрубок сильно меняется в зависимости от метода синтеза. Данный факт в значительной степени влияет на оптические характеристики насыщающихся поглотителей, определяя рабочий спектральный диапазон материала.

Методом флуоресцентной спектроскопии было исследовано формирование пучков в жидких суспензиях индивидуальных ОУНТ. Исходное контурное изображение флуоресценции суспензии отдельных нанотрубок представлено на рис. 4.33а (вклейка 7). Через 1 месяц контурное изображение флуоресценции той же суспензии было повторно зарегистрировано (вклейка 7, рис. 4.33б). Большинство пиков флуоресценции продемонстрировали значительное уширение в красную область. Интенсивность всех пиков флуоресценции ОУНТ уменьшилась. Формирование пучков нанотрубок в суспензии позволяет объяснить данные экспериментальные результаты.

Методами КР-спектроскопии и спектроскопии оптического поглощения света было установлено, что в суспензиях имеются металлические ОУНТ. После формирования жидкой суспензии нанотрубки отделены друг от друга, что обеспечивает условия для наблюдения интенсивного сигнала флуоресценции от отдельных полупроводниковых ОУНТ. При образовании пучков металлические ОУНТ, которые также участвуют в коалесценции, гасят

флуоресценцию, являясь каналами безызлучательной релаксации. Передача энергии в пучке от трубок с большей шириной запрещенной зоны к трубкам с меньшей шириной запрещенной зоны является причиной уширения пиков флуоресценции и их смещения в красную область, т.е. передача энергии происходит от нанотрубок с меньшим диаметром к нанотрубкам с большим диаметром, и происходит это за счет экситонного взаимодействия. На рис. 4.33б (вклейка 7) наибольшее уширение (на 0,02 эВ) наблюдается в области пика, соответствующего нанотрубкам с геометрией (6,5), что является следствием преобладания количества нанотрубок с данной геометрией в образце. Пик флуоресценции нанотрубок (7,3) уширился на 0,017 эВ. При повторной обработке ультразвуком жидкой суспензии, содержащей пучки, сигнал флуоресценции становится аналогичным сигналу исходной суспензии (не содержащей пучки), как на рис. 4.33а (вклейка 7), что подтверждает факт передачи энергии между нанотрубками в пучках.

4.5.3. Изменение структуры, линейных и нелинейно-оптических свойств нанотрубок в зависимости от параметров синтеза

Использование ОУНТ в лазерной физике подразумевает применение не только водных суспензий с индивидуальными нанотрубками, но и других сред для их диспергирования. Полученные нами результаты по формированию в суспензиях пучков из индивидуальных нанотрубок с течением времени и влиянию этого процесса на оптические характеристики материала обусловили необходимость исследования взаимодействия нанотрубок в полимерных пленках. Создание суспензий оптического качества на основе одиночных ОУНТ из исходной сажи позволяет исследовать электронную структуру образцов методом спектроскопии оптического поглощения. При использовании жидких суспензий одиночных ОУНТ в качестве растворителя были сформированы пленки из водорастворимых полимеров с внедренными в них нанотрубками. В качестве полимерного основания был использован полимер карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ). Сравнение спектров жидких суспензий одиночных ОУНТ и сформированных на их основе по-

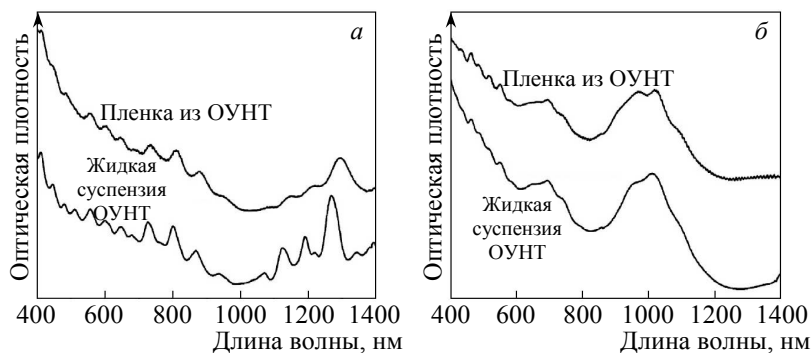


Рис. 4.34. Спектры оптического поглощения жидких суспензий ОУНТ и сформированных из них пленок для нанотрубок, синтезированных методом NiPco (а) и методом дугового разряда (б)

лимерных пленок (рис. 4.34) показало, что при формировании полимерной пленки ширина пиков поглощения не изменяется, а их положения смещаются в длинноволновую область незначительно. Это свидетельствует о том, что при формировании полимерной пленки нанотрубки, синтезированные методом NiPco , остаются частично изолированными друг относительно друга и не формируют пучков, в которых они находились непосредственно после синтеза. В противном случае на спектрах поглощения пленок было бы невозможно идентифицировать хорошо разрешенные пики поглощения, соответствующие отдельным нанотрубкам.

Из жидких суспензий нанотрубок, синтезированных при различных параметрах, с использованием полимерного основания КМЦ, были сформированы полимерные пленки со встроенными ОУНТ [30]. Данные образцы были охарактеризованы с помощью флуоресцентной спектроскопии [60]. Контурные изображения флуоресценции жидкой суспензии и полимерной пленки, сформированных из нанотрубок, синтезированных методом CoMoCat , представлены на рис. 4.35а,б, вклейка 8. Данный тип нанотрубок был выбран по причине преобладания полупроводниковых ОУНТ в исходной саже. Это позволило зарегистрировать сравнительно интенсивный сигнал флуоресценции нанотрубок, встроенных в полимерную пленку (см. рис. 4.35б, вклейка 8). Безусловно, ин-

тенсивность флуоресценции нанотрубок в пленке значительно ниже, чем в исходной суспензии одиночных нанотрубок, однако полосы, соответствующие нескольким преимущественным геометриям ОУНТ, остаются достаточно интенсивными.

Ширина пиков флуоресценции увеличилась с 14–36 мэВ в суспензии до 32–40 мэВ в пленке. Это говорит о том, что нанотрубки остаются частично изолированными друг относительно друга, несмотря на формирование пучков и возникновение каналов передачи энергии между нанотрубками. При этом не при всех геометриях в полимерной пленке наблюдается сдвиг полос флуоресценции в красную область по сравнению с исходной суспензией. Например, полосы для нанотрубок с геометриями (8,3) и (7,3) смещены в область больших энергий на 5 и 3 мэВ соответственно. Остальные нанотрубки демонстрируют сдвиг в область меньших энергий на 20–30 мэВ. Можно считать, что в полимерной пленке нанотрубки неоднородно распределены и окружены ПАВ, в результате чего они по-разному взаимодействуют с полимером, и происходит выборочная изоляция отдельных геометрий нанотрубок.

Для подтверждения полученных результатов были исследованы жидкие суспензии и полимерные пленки, образованные из нанотрубок, обладающих другим распределением по диаметрам. Были использованы нанотрубки, синтезированные при высоком давлении газа СО (HiPco). Нанотрубки (как полупроводниковые, так и металлические), входящие в состав исследованных материалов, обладают большим числом различных геометрий. Наличие в образцах металлических ОУНТ, являющихся дополнительными каналами релаксации электронных возбуждений, обусловило меньшую интенсивность сигнала флуоресценции (см. рис. 4.35*в,г*, вклейка 8), по сравнению с суспензиями и пленками, образованными из нанотрубок, синтезированных методом CoMoCat (см. рис. 4.35*а,б*, вклейка 8). Из-за большого числа геометрий нанотрубок пики флуоресценции отдельных нанотрубок перекрываются. Как и в случае нанотрубок, синтезированных методом CoMoCat, пленка со встроенными ОУНТ демонстрирует меньшую интенсивность сигнала флуоресценции по сравнению с жидкой суспензией. Большинство пиков смещается в красную область, однако имеются

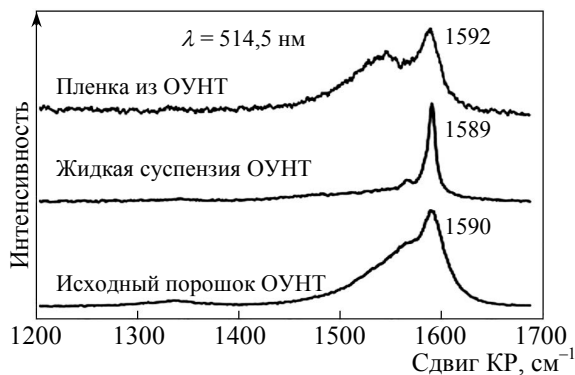


Рис. 4.36. Спектры КР света в различных средах на основе нанотрубок, синтезированных методом HiPco

пики, неменяющие положения, а также пики флуоресценции, которые, наоборот, смещаются в синюю область, как, например, пик, соответствующий нанотрубкам с геометрией (8,6), т.е. происходит различное взаимодействие нанотрубок.

Исследование методом КР-спектроскопии исходной сажи, суспензии отдельных ОУНТ и сформированных полимерных пленок подтвердило тот факт, что при переходе от суспензий к пленкам происходит частичное образование пучков. На рис. 4.36 представлены спектры КР в области тангенциальной моды (1592 см^{-1}) для нанотрубок, синтезированных методом HiPco и диспергированных в различных средах. Длина волны возбуждения была подобрана таким образом, чтобы резонансно возбуждать преимущественно металлические ОУНТ в образце исходной сажи. При этом было обнаружено, что при переходе от сажи к суспензии с отдельными ОУНТ вид тангенциальной моды изменялся. Пики, соответствующие модам G^- и G^+ , становились узкими, а уширение, характерное для металлических ОУНТ, пропадало. Таким образом, для изолированных ОУНТ в суспензии выбранная длина волны излучения становилась резонансной для полупроводниковых трубок. Поскольку диаметры нанотрубок в исходной саже и в приготовленных суспензиях были одинаковыми, данное изменение в спектрах объясняется тем фактом, что в исходной саже нанотрубки

находятся в пучках, в которых существуют каналы передачи энергии, позволяющие резонансно возбуждать металлические ОУНТ на данной длине волны. В полимерных пленках, сформированных из жидких суспензий, снова появляется уширение, характерное для металлических ОУНТ, что свидетельствует о том, что при формировании пленок часть нанотрубок снова образует пучки, и становится возможной передача энергии между ними.

При исследовании насыщающихся поглотителей, сформированных при объединении суспензий ОУНТ с полимерными основаниями, обнаружено, что вне зависимости от параметров синтеза возможно формирование поглотителей, обладающим равномерной упорядоченной структурой.

Для получения насыщающихся поглотителей с однородной структурой необходимо придерживаться разработанной методики, которая подробно описана в разд. 4.4.2 (см. рис. 4.16).

Исследование насыщения поглощения проводилось на длинах волн, совпадающих с положениями пиков поглощения. Данные значения длин волн определялись предварительно с помощью спектроскопии оптического поглощения света. По положениям пиков поглощения ОУНТ в суспензиях возможно определение значений энергии электронных переходов нанотрубок. Уменьшение потерь за счет насыщения поглощения оценивалось с помощью метода *z*-сканирования (см. разд. 4.4.5, рис. 4.22).

4.5.4. Установление эффективных путей повышения нелинейно-оптических характеристик композитов на основе одностенных углеродных нанотрубок

Рабочий спектральный диапазон лазеров, в которых могут использоваться насыщающиеся поглотители на основе ОУНТ, очень широк (1–3 мкм) и может изменяться в зависимости от диаметров используемых нанотрубок. Это позволяет применять их в различных твердотельных лазерах. Нанотрубки обладают характерными временами релаксации электронных возбуждений порядка 150–200 фс [37], что является гарантией возможности получения с их помощью фемтосекундных импульсов. Для сохранения высоких эксплуатационных свойств нелинейно-оптические элементы должны

обладать устойчивостью к термическому разрушению при лазерном воздействии, оставаясь стабильными для плотностей мощности вплоть до 10^9 Вт/см². Были созданы полимерные композиты, содержащие одностенные углеродные нанотрубки, с высокой лучевой стойкостью и улучшенными нелинейно-оптическими характеристиками для работы в спектральном диапазоне 1,0–2,5 мкм, необходимом для развития оптических коммуникаций, лазерной хирургии, спектроскопии с временным разрешением, диагностики загрязнений в атмосфере и многих других применений в науке и технике.

Спектральное качество и квантовый выход полученных нелинейно-оптических элементов можно улучшить за счет процессов градиентного центрифугирования, позволяющих разделить нанотрубки как по диаметру, так и по типу проводимости (полупроводниковые или металлические). Помимо этого, подбор полимерного основания позволяет смещать центр рабочего спектрального диапазона, тем самым осуществляя точную подстройку оптического элемента под рабочую длину волны лазера. Варьирование величины оптических потерь позволяет подобрать значение, необходимое для повышения эффективности нелинейно-оптического элемента. Широкий диапазон значений линейного пропускания нелинейно-оптического элемента позволяет достичь высоких эксплуатационных свойств. Уменьшение потерь за счет насыщения поглощения в сформированных композитных материалах измерялось методом *z*-сканирования. При варьировании описанных выше параметров становится возможным выбрать образцы с максимальным уменьшением оптических потерь.

Эффективным путем повышения нелинейно-оптических характеристик может являться не только разделение нанотрубок методом постсинтезной обработки, но и изначальный контроль параметров синтеза для обеспечения роста нанотрубок с заданной геометрией. При наличии меньшего числа геометрий возможно получение больших значений квантовой эффективности.

Для оптимизации режима синтеза нанотрубок с целью получения ОУНТ заданной геометрии необходимо определение параметров роста (температуры роста, давления инертной атмосфе-

ры, плотности потока газа — источника углерода и т.п.) как на макро-, так и на микроуровне (подбор химических соединений и конфигураций для катализатора). Изменяя параметры газофазного осаждения углерода возможно достижение контроля над геометриями ОУНТ.

В нашей работе [19] реализован метод синтеза практически монодисперсной фракции нанотрубок с геометрией (6,5). Источником углерода являлся газ CO, а катализатором были частицы, внедренные в пористую подложку MgO. На начальном этапе подбора параметров синтеза исследовалась зависимость характеристик продуктов синтеза от варьируемой температуры и комбинации состава железно-медного катализатора. Три серии фракций нанотрубок отличались типом катализатора, используемого в процессе роста: наночастицы Fe, наночастицы Cu и композитные наночастицы FeCu. Полученные фракции ОУНТ были исследованы оптическими методами. Типичные спектры поглощения и карты фотолюминесценции таких фракций ОУНТ представлены на рис. 4.37 (вклейка 9) и рис. 4.38 (вклейка 10) соответственно.

Анализ спектральных характеристик выявил минимальное содержание ОУНТ в серии, синтезированной на Cu-катализаторе, несколько большее содержание было в серии, синтезированной на Fe-катализаторе, но главным результатом является обнаружение существенного увеличения выхода продуктов синтеза при использовании композитного FeCu-катализатора. Также на картах фотолюминесценции было выявлено, что с ростом температуры синтеза увеличивается количество пиков основных переходов и соответственно увеличивается ширина распределения ОУНТ по геометриям: появляются новые пики, а интенсивности уже наблюдавшихся пиков выравниваются. При этом по мере повышения температуры также возрастает интенсивность эмиссии, а следовательно, возрастает общий выход продуктов синтеза (формируется большее количество ОУНТ).

На рис. 4.39 (вклейка 11) представлена оценка распределения ОУНТ по различным геометриям, полученная на основе анализа спектров фотолюминесценции, при выбранных температурах синтеза. На основе приведенной оценки можно сделать вывод

о том, что при температуре синтеза 600°C происходит преимущественный синтез нанотрубок геометрии (6,5). При температуре роста 750°C нанотрубки геометрии (7,5) доминируют, однако содержание нанотрубок других геометрий достаточно высоко. Также можно заметить, что с повышением температуры синтеза относительное количество нанотрубок с меньшим диаметром (6,5) убывает, а с большим диаметром (7,6) возрастает.

Таким образом, были исследованы возможности по увеличению эффективности выделения ОУНТ с определенной геометрией при изменении параметров синтеза с целью улучшения нелинейно-оптических характеристик насыщающихся поглотителей.

Был подобран оптимальный катализатор для максимизации количественного выхода нанотрубок и определена оптимальная температура синтеза для роста монодисперсных ОУНТ геометрии (6,5). Возможности постсинтезной обработки позволяют более тонко варьировать параметры выделяемых геометрий ОУНТ и достигать лучшего совпадения положений их пиков поглощения с длинами волн возбуждения при использовании композитов в качестве нелинейно-оптических материалов.

4.5.5. Изменение рабочего диапазона композитов на основе одностенных углеродных нанотрубок

Оптические характеристики жидких суспензий и пленок, содержащих ОУНТ, существенно зависят от способа синтеза нанотрубок. Поскольку каждый метод синтеза характеризуется определенным распределением нанотрубок по диаметрам, он определяет положение полос поглощения в материале. В случае применения сред на основе ОУНТ в качестве насыщающихся поглотителей необходимо так подбирать исходный материал, чтобы положение пика поглощения нанотрубок совпадало с рабочей длиной волны лазера. Выбор метода синтеза ОУНТ позволяет подобрать материал, необходимый для работы в определенном спектральном диапазоне. Был проведен цикл исследований по сравнительному анализу оптических характеристик одностенных углеродных нанотрубок, синтезированных тремя различными методами: HiPco, дугового разряда и аэрозольным. На рис. 4.40 (вклейка 11) приведены спектры опти-

ческого поглощения полимерных пленок, содержащих ОУНТ различного типа. Видно, что каждый тип нанотрубок способен работать в своем спектральном диапазоне. Центры диапазонов: 1190 нм для HiPco-нанотрубок, 1750 нм для дуговых нанотрубок и 2130 нм для аэрозольных нанотрубок. На основе этих данных по опубликованным экспериментальным таблицам численных значений [51] были оценены средние диаметры нанотрубок для трех материалов: 1,0 нм для HiPco-нанотрубок, 1,4 нм для дуговых нанотрубок и 1,8 нм для аэрозольного материала. Для дуговых ОУНТ значения совпадают со значениями, полученными методом просвечивающей электронной микроскопии, описанном в разд. 4.5.2. Положение полос в спектре поглощения определяется средним диаметром нанотрубок, а их полуширина на полувысоте определяет ширину распределения нанотрубок по диаметру в данном материале. Видно, что дуговые и аэрозольные нанотрубки имеют достаточно узкое распределение по диаметрам, в то время как HiPco-нанотрубки имеют существенно более широкое распределение.

Благодаря проведенной оценке на основе положения полос поглощения можно подобрать подходящий тип нанотрубок, работающий на необходимой длине волны, для использования в качестве насыщающегося поглотителя в конкретном лазере. Например, для эрбиевых (1,56 мкм) и тулиевых (1,93 мкм) волоконных лазеров подходящим материалом являются дуговые нанотрубки, в то время как для гольмиевых волокон (2,1 мкм) могут быть использованы только аэрозольные нанотрубки, рабочий спектральный диапазон которых доходит до 2,6 мкм.

Нелинейно-оптические элементы в виде полимерных пленок были исследованы методом КР-спектроскопии (рис. 4.41, вклейка 12). Расщепленная форма тангенциальных мод в спектрах КР пленок, содержащих нанотрубки, подтверждает наличие одностенных УНТ в образцах. Диаметры нанотрубок оценивались по положению дыхательных мод. Для HiPco-нанотрубок эти диаметры варьировались в диапазоне 0,9–1,33 нм, для дуговых — в диапазоне 1,3–1,65 нм, для аэрозольных — в диапазоне 1,4–1,85 нм. Полученные значения хорошо согласуются с данными спектроскопии оптического поглощения света при учете того, что

не все ОУНТ в образце были резонансно возбуждены при использовании нескольких длин волн возбуждения.

При выборе рабочего спектрального диапазона полимерных пленок, содержащих нанотрубки, определяющую роль играет метод синтеза ОУНТ, однако были выявлены и другие факторы (ПАВ, полимерное основание), которые можно использовать для тонкой подстройки спектральных характеристик композитных пленок. Выбор типа полимера может влиять на положение пиков поглощения. На рис. 4.42 (вклейка 13) приведены спектры оптического поглощения пленок NiPco -нанотрубок, образованных из различных полимеров (ПВА и КМЦ). Общий вид спектра остается неизменным, однако основные пики поглощения смещены друг относительно друга в среднем на 15 нм. Было установлено, что причиной данного смещения является не только выборочное взаимодействие полимера с нанотрубками, а в основном различное механическое напряжение, действующее на нанотрубки и возникающее при формировании пленки из разных полимерных оснований. На спектрах (см. рис. 4.42) видно, что КМЦ-полимерная матрица вносит меньшие оптические потери и позволяет снизить общее значение оптической плотности при том же качестве модуляции спектра, что и в случае полимерной матрицы из ПВА. Для применения полимерных пленок на основе ОУНТ в качестве насыщающихся поглотителей в лазерах оптимальная полимерная матрица должна обладать минимальным фоновым поглощением и не содержать собственных пиков поглощения в рабочей области длин волн лазера. Кроме того, КМЦ сама по себе является очень эффективным поверхностно-активным веществом, что позволяет при получении композита ограничиться двумя компонентами: углеродными нанотрубками и КМЦ (без дополнительного ПАВ).

В результате экспериментов было установлено, что целлюлоза и ее производные являются наилучшим полимерным основанием для формирования пленок оптического качества. На ее основе могут быть получены гибкие и существенно более тонкие, чем в случае других полимеров, однородные пленки (с толщиной до 4 мкм).

Другим важным параметром, установленным ранее, является величина оптических потерь в полимерных средах с диспер-

гированными нанотрубками. При использовании жидких суспензий и полимерных пленок с ОУНТ в резонаторах твердотельных лазеров возможность варьирования уровня оптических потерь является необходимым условием для поддержания режима генерации. Например, для Nd:GdVO₄-лазера (с рабочей длиной волны 1,34 мкм) установлено, что генерация возможна при значении коэффициента пропускания полимерной пленки со встроенными ОУНТ 40–60%, в то время как для F₂⁻:LiF-лазера (длина волны 1,17 мкм) значение коэффициента пропускания жидкой суспензии нанотрубок не должно быть ниже 95–96%. Для того чтобы добиться контролируемого изменения коэффициента пропускания полимерных пленок со встроенными ОУНТ, варьировалась концентрация вводимых нанотрубок посредством дозированного разбавления первоначальных жидких суспензий одиночных ОУНТ. При этом толщина формируемых пленок поддерживалась постоянной. Оптическая плотность полученных пленок существенно различалась даже визуально (рис. 4.43).

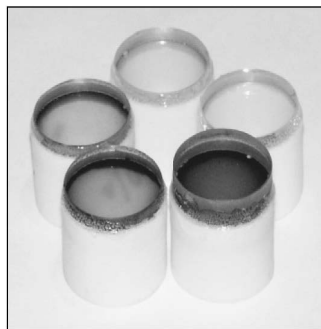


Рис. 4.43. Полимерные пленки с ОУНТ различной оптической плотности, нанесенные на кварцевые подложки

По спектрам оптического поглощения была определена величина коэффициента пропускания пленок, который изменялся в диапазоне 30–90% (рис. 4.44) [31].

Было установлено, что даже пленки, обладающие минимальными оптическими потерями (менее 5%), демонстрировали спектры поглощения с хорошо расщепленными пиками, соответствующими поглощению одиночных нанотрубок.

Для модифицированных образцов была исследована кинетика фотовозбуждения. Помимо исследования взаимодействия между нанотрубками в различных средах методами флуоресцентной спектроскопии и КР-спектроскопии, проведено исследование кинетики фотовозбуждения сред методом спектроскопии накачки–

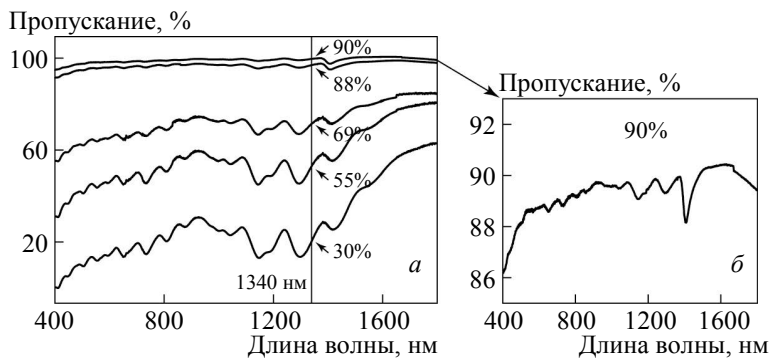


Рис. 4.44. (а) Спектры оптического пропускания полимерных пленок с различными концентрациями диспергированных в них ОУНТ. (б) Спектр полимерной пленки с ОУНТ с коэффициентом пропускания 90%. При этом пики поглощения, соответствующие одиночным нанотрубкам, остаются хорошо различимыми

зондирования. Были исследованы характерные времена релаксации электронного возбуждения в нанотрубках, встроенных в полимерное основание и осажденных на кварцевые подложки, а также в пучках нанотрубок. Определены времена релаксации, обуславливающие быстроедействие оптического элемента на базе ОУНТ.

Для исследования временных характеристик использовался метод оптической спектроскопии накачки–зондирования. На рис. 4.45 (вклейка 13) приведена зависимость оптического пропускания образца от задержки между импульсами накачки и сигнала [61]. Длины волн импульсов накачки подбирались в диапазоне 450–750 нм (для совпадения с максимумом в области полосы поглощения E_{33s} ОУНТ), а длины волн импульсов сигнала — в диапазоне 850–1050 нм (для совпадения с максимумом в области полос поглощения E_{22s} (в случае дуговых ОУНТ) либо E_{11s} (в случае HiPco-ОУНТ)). Для всех типов образцов наблюдались два характерных времени затухания: ≈ 100 и ≈ 900 фс, соответствующих двум различным механизмам релаксации. Короткое время затухания соответствует внутризонным переходам электронов фотовозбуждения, а длинное время затухания — межзонным переходам.

Обнаружено уменьшение характерного времени релаксации при увеличении взаимодействия между нанотрубками. Наименьшим временем релаксации обладают пучки нанотрубок в суспензии. Проведенные исследования показали, что наличие каналов передачи энергии между нанотрубками, например при формировании пучков, позволяет увеличить быстродействие оптических элементов.

Таким образом, в данной главе мы продемонстрировали возможность формирования линейных и нелинейных оптических элементов с варьируемыми свойствами на основе одностенных углеродных нанотрубок и описали основные подходы, являющиеся эффективными при формировании таких элементов из нанотрубок, синтезированных различными методами.

Литература

1. *Iijima S., Ichinashi T.* Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter // *Nature*. 1993. Vol. 363. P. 603–605.
2. *Bethune D.S., Kiang C.-H., de Vries M.S., Gorman G., Savoy R., Vazquez J., Beyers R.* Cobalt catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls // *Nature*. 1993. Vol. 363. P. 605–607.
3. *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A.* Electric field effect in atomically thin carbon films // *Science*. 2004. Vol. 306. P. 666–669.
4. *Monthieux M., Kuznetsov V.L.* Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes // *Carbon*. 2006. Vol. 44. P. 1621–1623.
5. *Радушкевич Л.В., Лукьянович В.М.* О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте // *Журн. физ. хим.* 1952. Т. 26. С. 88–95.
6. *Iijima S.* Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. 1991. Vol. 359. P. 56–58.
7. *Kroto H., Heath J., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E.* C60: Buckminsterfullerene // *Nature*. 1985. Vol. 318. P. 162–163.
8. *Guo T., Nikolaev P., Thess A., Colbert D.T., Smalley R.E.* Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization // *Chem. Phys. Lett.* 1995. Vol. 243. P. 49–54.
9. *Thess A., Lee R., Nikolaev P., Dai H., Petit P., Robert J., Xu C., Lee Y.H., Kim S.G., Rinzler A.G., Colbert D.T., Scuseria G.E., Tomanek D., Fischer J.E., Smalley R.E.* Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes // *Science*. 1996. Vol. 273. P. 483–487.

10. Yudasaka M., Tomatsu T., Ichihashi T., Iijima S. Single-wall carbon nanotube formation by laser ablation using double-targets of carbon and metal // *Chem. Phys. Lett.* 1997. Vol. 278. P. 102–106.
11. Journet C., Maser W.K., Bernier P., Loiseau A., Lamy de la Chapelle M., Lefrant S., Deniard P., Lee R., Fisher J.E. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric arc technique // *Nature*. 1997. Vol. 388. P. 756–758.
12. Ivanov V., Nagy J.B., Lambin Ph., Lucas A.A., Zhang X.B., Zhang X.F., Bernaerts D., van Tendeloo G., Amelinckx S., van Landuyt J. The study of carbon nanotubules produced by catalytic method // *Chem. Phys. Lett.* 1994. Vol. 223. P. 329–332.
13. Hsu W.K., Zhu Y.Q., Trasobares S., Terrones H., Terrones M., Grobert N., Takikawa H., Hare J.P., Kroto H.W., Walton D.R.M. Solid-phase production of carbon nanotubes // *Appl. Phys. A*. 1999. Vol. 68. P. 493–495.
14. Hafner J.H., Bronikowski M.J., Azamian B.R., Nikolaev P., Rinzler A.G., Colbert D.T., Smith K.A., Smalley R.E. Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles // *Chem. Phys. Lett.* 1998. Vol. 296. P. 195–202.
15. Nikolaev P., Bronikowski M.J., Bradley R.K., Rohmund F., Colbert D.T., Smith K.A., Smalley R.E. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide // *Chem. Phys. Lett.* 1999. Vol. 313. P. 91–97.
16. Bronikowski M.J., Willis P.A., Colbert D.T., Smith K.A., Smalley R.E. Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2001. Vol. 19. P. 1800–1805.
17. Nasibulin A.G., Moisala A., Brown D., Jiang H., Kauppinen E.I. A Novel aerosol method for single-walled nanotube synthesis // *Chem. Phys. Lett.* 2005. Vol. 402. P. 227–232.
18. Bachilo S.M., Balzano L., Herrera J.E., Pompeo F., Resasco D.E., Weisman R.B. Narrow (n, m) -distribution of single-walled carbon nanotubes grown using a solid supported catalyst // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125, N 37. P. 11186–11187.
19. He M., Chernov A.I., Fedotov P.V., Obratsova E.D., Sainio J., Rikkinen E., Jiang H., Zhu Z., Tian Y., Kauppinen E.I., Niemel M., Krause A.O.I. Predominant (6,5) single-walled carbon nanotube growth on a copper-promoted iron catalyst // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132, N 40. P. 13994–13996.

20. Ding L., Tselev A., Wang J., Yuan D., Chu H., McNicholas T.P., Li Y., Liu J. Selective growth of well-aligned semiconducting single-walled carbon nanotubes // *Nano Lett.* 2009. Vol. 9. P. 800–805.
21. Krätschmer W., Lamb L.D., Kostiropoulos K., Huffman D.R. Solid C₆₀: A new form of carbon // *Nature*. 1990. Vol. 347. P. 354–357.
22. Hirsch A. Functionalization of single-walled carbon nanotubes // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002. Vol. 41. P. 1853–1859.
23. Hirsch A., Vostrowsky O. Functionalization of carbon nanotubes // *Functional Molecular Nanostructures / Topics in Current Chemistry* / Ed. by A.D. Schlüter. Springer, 2005. Vol. 245. P. 193–237.
24. Arnold M.S., Green A.A., Hulvat J.F., Stupp S.I., Hersam M. Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation // *Nature Nanotech.* 2006. Vol. 1. P. 60–65.
25. Tanaka T., Urabe Y., Nishide D., Kataura H. Continuous separation of metallic and semiconducting carbon nanotubes using agarose gel // *Appl. Phys. Exp.* 2009. Vol. 2. P. 125002–125005.
26. Green A.A., Hersam M.C. Processing and properties of highly enriched double-wall carbon nanotubes // *Nature Nanotech.* 2009. Vol. 4. P. 64–70.
27. Green A.A., Hersam M.C. Colored semitransparent conductive coatings consisting of monodisperse metallic single-walled carbon nanotubes // *Nano Lett.* 2008. Vol. 8. P. 1417–1422.
28. Carvalho E.J.F., dos Santos M.C. Role of surfactants in carbon nanotubes density gradient separation // *ACS Nano*. 2010. Vol. 4. P. 765–770.
29. Ford T., Graham J., Rickwood D. Iodixanol-a nonionic isosmotic centrifugation medium for the formation of self-generated gradients // *Anal. Biochem.* 1994. Vol. 220. P. 360–366.
30. Chernov A.I., Obratsova E.D., Lobach A.S. Optical properties of polymer films with embedded single-wall nanotubes // *Phys. Status Solidi B*. 2007. Vol. 244, N 11. P. 4231–4235.
31. Garnov S.V., Solokhin S.A., Obratsova E.D., Lobach A.S., Obratsov P.A., Chernov A.I., Bukin V.V., Sirotkin A.A., Zagumennyi Y.D., Zavartsev Y.D., Kutovoi S.A., Shcherbakov I.A. Passive mode-locking with carbon nanotube saturable absorber in Nd:GdVO₄ and Nd:Y_{0.9}Gd_{0.1}VO₄ lasers operating at 1.34 μm // *Laser Phys. Lett.* 2007. Vol. 4, N 9. P. 648–651.
32. Obratsova E.D., Bonard J.-M., Kuznetsov V.L., Zaikovskii V.I., Pimenov S.M., Pozharov A.S., Terekhov S.V., Konov V.I., Obratsov A.N., Volkov A.P. Structural measurements for single-wall carbon nanotubes by Raman scattering technique // *Nanostruct. Mater.* 1999. Vol. 12. P. 567–572.

33. O'Connell M.J., Bachilo S.M., Huffman C.B., Moore V.C., Strano M.S., Haroz E.H., Rialon K.L., Boul P.J., Noon W.H., Kittrell C., Ma J., Hauge R.H., Weisman R.B., Smalley R.E. Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes // *Science*. 2002. Vol. 297. P. 593–596.
34. Bachilo S.M., Strano M.S., Kittrell C., Hauge R.H., Smalley R.E., Weisman R.B. Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes // *Science*. 2002. Vol. 298. P. 2361–2366.
35. Obratsova E.D., Fujii M., Hayashi S., Lobach A.S., Vlasov I.I., Khomich A.V., Timoshenko V.Yu., Wenseleers W., Goovaerts E. Synthesis and optical spectroscopy of single-wall carbon nanotubes // *Nanoengineered Nanofibrous Materials / NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry / Ed. by S. Guceri, Yu. Gogotsi, V. Kuznetsov*. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2004. Vol. 169. P. 389–398.
36. Wenseleers W., Vlasov I.I., Goovaerts E., Obratsova E.D., Lobach A.S., Bouwen A. Efficient isolation and solubilization of pristine single-walled nanotubes in bile salt micelles // *Adv. Funct. Mater.* 2004. Vol. 14. P. 1105–1112.
37. Malic E., Knorr A. *Graphene and Carbon Nanotubes: Ultrafast Optics and Relaxation Dynamics*. Weinheim: Wiley-VCH, 2013.
38. Таусенев А.В., Образцова Е.Д., Лобач А.С., Конов В.И., Крюков П.Г., Дианов Е.М. Эрбиевый волоконный лазер ультракоротких импульсов с использованием насыщающегося поглотителя на основе дуговых одностенных углеродных нанотрубок // *Квантовая электроника*. 2007. Т. 37, № 9. P. 847–852.
39. Obratsov P.A., Sirotkin A.A., Obratsova E.D., Svirko Y.P., Garnov S.V. Carbon-nanotube-based saturable absorbers for near infrared solid state lasers // *Opt. Rev.* 2010. Vol. 17, N 3. P. 290–293.
40. *Рассеяние в твердых телах / Под ред. М. Кардоны*. М.: Мир, 1979. 392 с.
41. Ager III J.W., Veirs D.K., Rosenblatt G.M. Spatially resolved Raman studies of diamond films grown by chemical vapor deposition // *Phys. Rev. B*. 1991. Vol. 43. P. 6491–6500.
42. Tuinstra F., Koenig J.L. Raman spectrum of graphite // *J. Chem. Phys.* 1970. Vol. 53, N 3. P. 1126–1130.
43. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Academic Press, 1996. 965 p.
44. Mintmire J.W., White C.T. Universal density of states for carbon nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* 1998. Vol. 81. P. 2506–2509.

45. *Jorio A., Pimenta M.A., Souza Filho A.G., Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S.* Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering // *New J. Phys.* 2003. Vol. 5. P. 139.
46. *Jorio A., Fantini C., Dantas M.S.S., Pimenta M.A., Souza Filho A.G., Samsonidze G.G., Brar V.W., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Swan A.K., Ünlü M.S., Goldberg B.B., Saito R.* Linewidth of the Raman features of individual single-wall carbon nanotubes // *Phys. Rev. B.* 2002. Vol. 66. P. 115411–115419.
47. *Pimenta M.A., Marucci M.A., Empedocles S.A., Bawendi M.G., Hanlon E.B., Rao A.M., Eklund P.C., Smalley R.E., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S.* Raman modes of metallic carbon nanotubes // *Phys. Rev. B.* 1998. Vol. 58. P. 16016.
48. *Brown S.D.M., Corio P., Marucci A., Dresselhaus M.S., Pimenta M.A., Kneipp K.* Anti-Stokes Raman spectra of single-walled carbon nanotubes // *Phys. Rev. B.* 2000. Vol. 61. P. 5137–5140.
49. *Fouquet M., Telg H., Maultzsch J., Wu Y., Chandra B., Hone J., Heinz T.F., Thomsen C.* Longitudinal optical phonons in metallic and semi-conducting carbon nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* 2009. Vol. 102. P. 075501–075505.
50. *Strano M.S.* Probing chiral selective reactions using a revised Kataura plot for the interpretation of single-walled carbon nanotube spectroscopy // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125. P. 16148–16153.
51. *Weisman R.B., Bachilo S.M.* Dependence of optical transition energies on structure for single-walled carbon nanotubes in aqueous suspension: An empirical Kataura plot // *Nano Lett.* 2003. Vol. 9. P. 1235–1238.
52. *Tan P.H., Rozhin A.G., Hasan T., Hu P., Scardaci V., Milne W.I., Ferrari A.C.* Photoluminescence spectroscopy of carbon nanotube bundles: Evidence for exciton energy transfer // *Phys. Rev. Lett.* 2007. Vol. 99. P. 137402–137406.
53. *Wei L., Li L., Chan-Park M.B., Yang Y., Chen Y.* Aggregation-dependent photoluminescence sidebands in single-walled carbon nanotube // *J. Phys. Chem. C.* 2010. Vol. 114. P. 6704–6711.
54. *Ohno Y., Iwasaki S., Murakami Y., Kishimoto S., Maruyama S., Mizutani T.* Excitonic transition energies in single-walled carbon nanotubes: Dependence on environmental dielectric constant // *Phys. Status Solidi B.* 2007. Vol. 244. P. 4002–4005.
55. *Barone P.W., Yoon H., Ortiz-Garcia R., Zhang J., Ahn J., Kim J., Strano M.S.* Modulation of single-walled carbon nanotube photoluminescence by hydrogel swelling // *ACS Nano.* 2009. Vol. 3, N 12. P. 3869–3877.

56. Maultzsch J., Pomraenke R., Reich S., Chang E., Prezzi D., Ruini A., Molinari E., Strano M.S., Thomsen C., Lienau C. Exciton binding energies in carbon nanotubes from two-photon photoluminescence // *Phys. Rev. B*. 2005. Vol. 72. P. 241402–241406.
57. Miyauchi Y., Maruyama S. Identification of an excitonic phonon sideband by photoluminescence spectroscopy of single-walled carbon-13 nanotubes // *Phys. Rev. B*. 2006. Vol. 74. P. 035415–035422.
58. Torrens O.N., Zheng M., Kikkawa J.M. Energy of K-momentum dark excitons in carbon nanotubes by optical spectroscopy // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 101. P. 157401–157405.
59. Perebeinos V., Tersoff J., Avouris P. Effect of exciton-phonon coupling in the calculated optical absorption of carbon nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* 2005. Vol. 94. P. 027402–027406.
60. Chernov A.I., Obratsova E.D. Photoluminescence of single-wall carbon nanotube films // *Phys. Status Solidi B*. 2010. Vol. 247. P. 2805–2809.
61. Obratsova E.A., Lüer L., Obratsova E.D., Chernov A.I., Brida D., Polli D., Lanzani G. Effect of environment on ultrafast photoexcitation kinetics in single-wall carbon nanotubes // *Phys. Status Solidi B*. 2010. Vol. 247. P. 2831–2834.