

УДК 537.29, 539.122.04

**М.М. Нищенко, М.Я. Шевченко, І.М. Сидорченко, Е.А. Цапко,
Г.Ю. Михайлова**

*Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України,
м. Київ, Україна*

ФІЗИЧНІ ЯВИЩА І ЕФЕКТИ В БАГАТОШАРОВИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБКАХ І МОЖЛИВОСТІ ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ

Матеріали в наноструктурному стані володіють комплексом рідкісних властивостей, які не можуть бути одержані в мікро-, а тим паче в макроскопічному стані. Унікальність наноструктур полягає в тому, що їх властивості стають залежними від форми та розмірів: по-перше, за рахунок утворення на їх межах потенційних бар'єрів, які обмежують рух носіїв заряду в одному, двох або трьох напрямках і задають електронним процесам і явищам переважно квантовий характер при домінуючій ролі поверхні розділу і, по-друге, за рахунок нелінійної залежності рівноважної концентрації дефектів від розмірів наноструктур. Квантово-механічні ефекти в нанорозмірних структурах проявляються не тільки квантовим обмеженням, але й інтерференцією, балістичним транспортом (вздовж потенціальних бар'єрів) і тунелюванням (через бар'єри), зокрема резонансним, одноелектронним. Ці фундаментальні фізичні ефекти визначають електричні, оптичні, магнітні та інші властивості наноструктур. Наприклад, ефекти розмірного квантування приводять до суттєвої трансформації електронної структури таких об'єктів, що може спостерігатись вже при кімнатних температурах – неперервний електронний спектр стає дискретним. Внаслідок цього фізичні величини, параметри і характеристики наноструктур, матеріалів і систем на їх основі досягають рекордних значень або мають якісно нові властивості.

Вуглецеві нанотрубки найбільш привабливі з наукової точки зору наноструктурні об'єкти, які мають свої характерні ознаки, унікальні властивості і перспективу широкого застосування. Багато з перспективних напрямків у нанотехнології і наноелектроніці у світі пов'язано сьогодні з нанотрубками, які досліджуються в багатьох наукових центрах. Вуглецеві нанотрубки у десятки разів міцніші за сталь й у 6 разів легші, електричний струм і тепло проводять краще за мідь, біосумісні. Ширина їх забороненої зони змінюється в межах 0-2 eV, в залежності від діаметра, наявності дефектів, тощо.

Методами електронно-позитронної анігіляції в роботі [1] вивчені особливості внутрішньої будови вуглецевих нанотрубок, вплив дефектів на перерозподіл електронної густини і електропровідність. Було показано, що спектр кутового розподілу анігіляційних квантів одношарових напівпровідникових ВНТ являє собою суперпозицію 2-х гаусіан, що свідчить про відсутність вільних електронів, а спектр багатошарових ВНТ, як правило, містить ще й параболічну компоненту, внесок в яку дають позитрони, які анігілюють із вільними електронами, концентрація яких у вуглецевих

нанотрубках, як і в графіті, дуже мала. Встановлено, що дефекти графенового шару, які мають атомний розмір, призводять до розмиття хвильових функцій π -електронів і одночасно до зростання концентрації вільних електронів. В деяких зразках концентрація вільних електронів досягала найбільших значень [2]. Їх дослідження на електронному мікроскопі високого розділення показало наявність крайових дислокацій. Такі дефекти з'являються коли довжина одного з внутрішніх циліндрів менша за довжину багат шарової вуглецевої нанотрубки. На краю такого незавершеного в процесі росту циліндру відбувається обрив ковалентних σ -зв'язків всередині нанотрубки, хвильові функції яких просторово перекриваються з хвильовими функціями розтягнутих в ядрі крайової дислокації (майже удвічі) ван-дер-ваальсових π -зв'язків. Окрім того, в ядрі дислокації існують і області стиснення, в яких знижується висота бар'єру і частина електронів переходить з локалізованого стану в делокалізований. В результаті зростає концентрація квазівільних електронів, які дають внесок в параболічну складову спектру кутового розподілу анігіляційних фотонів і збільшують поперечну електропровідність. Зауважимо, що таку структуру з крайовими дислокаціями не можуть мати одношарові ВНТ. Наведені вище результати вказують на глибокий зв'язок між локальною (в області дислокацій) геометрією багат шарових ВНТ і їх електронною структурою, яка впливає на електричні, термоелектричні і емісійні властивості. Це було підтверджено дослідженнями електропровідності просторово неорієнтованих багат шарових ВНТ, які було розміщено в замкнений об'єм (циліндр під поршнем), в процесі деформації і наступного розвантаження. Встановлено, що в однокомпонентній системі, яка складається із згорнутих багат шарових ВНТ можливий перколяційний перехід діелектрик-метал при стисненні в поперечному напрямку впорядкованого масиву нанотрубок. Було показано, що чим більший внесок дефектів гексагонального шару масиву ВНТ, тим нижчий поріг перколяції. Це обумовлено перегинанням нанотрубок. Тобто ідеально прямі ВНТ мають бути без дефектів. Виявлений при розвантаженні масиву ВНТ обернений перколяційний перехід, положення якого визначається межею пружності нанотрубок. Окрім того, у ВНТ з дислокаціями стає можливим поперечний рух електронів як по зовнішньому шару, так і наскрізь нанотрубки, долаючи такі перешкоди як згорнуті у циліндри графенові шари. Наявність дислокацій у ВНТ, по-перше, збільшує електропровідність, а по-друге, проводить до появи квантових ефектів в електропровідності при зміні геометричних параметрів масиву багат шарових впорядкованих ВНТ при деформації.

Нами встановлено, що наявність дефектів суттєво впливає і на інші властивості БВНТ, зокрема, термоелектричні і емісійні. Так, наприклад, гама-опромінення БВНТ (1,2 еВ), при якому утворюються дефекти атомного розміру в графенових згорнутих шарах призводить до значного зростання коефіцієнту Зеєбека з 30 до 55 мкВ/К при дозі опромінення $7,5 \cdot 10^{16}$ $\gamma/\text{см}^2$. Поява ж дислокацій приводить до зростання концентрації електронів, яких стає більше ніж дірок. В результаті коефіцієнт Зеєбека зменшується приблизно до 20

мкВ/К. Експериментально було встановлено, що емісійний струм з нанотрубок з дислокаціями під дією сонячного і лазерного випромінювання зростає в декілька разів в порівнянні із струмом з вуглецевих нанотрубок без дислокацій.

1. М.М. Нищенко, С.П. Лихторович, Збірник наукових праць: “Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології” **1**, 193 (2003).
2. И.Е. Галстян, А.П. Шпак, М.М. Нищенко, В.В. Трачевский, Е.А. Цапко, А.К. Мельник, *Металлофизика и новейшие технологии* **33**, 1023 (2011).