11

Фотолюминесценция многостенных углеродных нанотрубок

© С.В. Булярский, А.А. Павлов, М.С. Молоденский, Г.Г. Гусаров, К.А. Модестов

Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН,
Москва, Россия

e-mail: bulyar2954@mail.ru

Поступила в редакцию 25.02.2026 г.
В окончательной редакции 17.04.2026 г.
Принята к публикации 17.04.2026 г.

Изучаются спектры фотолюминесценции (ФЛ) многостенных углеродных нанотрубок (УНТ), синтезированных методом парофазных химических реакций с прекурсором ацетиленом, окислителем аммиаком и газом-носителем аргоном. В качестве материала катализатора роста массивов УНТ использовалось железо. Общее давление в реакторе изменялось для различных образцов от 0.3 до 2 Torr. Измерение спектров ФЛ проводилось в широком диапазоне температур от 123 до 573 K. Интенсивность и дисперсия большинства полос излучения, кроме одной инфракрасной, практически не зависели от температуры измерения и давления в реакторе при синтезе. Эти факты позволили сделать предположение о связи данных полос излучения между сингулярностями Ван Хова фундаментальных состояний HOMO/LUMO изучаемых нанотрубок. Для полос излучения построена вероятная электронная структура на основе экспериментальных данных. Интенсивность инфракрасной полосы излучения зависит и от давления, и от температуры, что указывает на ее связь с дефектами структуры. Интенсивность излучения наиболее сильная для давления в реакторе 2 Torr. Это может быть связано с тем, что с повышением давления в системе скорость пиролиза уменьшается, и меньше углерода проникает в катализатор, что способствует увеличению дефектов, которые связаны с вакансией углерода стенок нанотрубки.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки, фотолюминесценция, электронная плотность состояний, HOMO/LUMO-щель.

DOI: 10.61011/OS.2026.07.63556.9142-26

Введение

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) состоят из ряда однослойных трубок, расположенных одна внутри другой. В связи с этим МУНТ состоят из нескольких слоев графена с собственным диаметром от 2 до 50 nm в зависимости от количества нанотрубок, которые их составляют. Эти трубки имеют межслоевое расстояние около 0.34 nm [1]. Диаметр внешней МУНТ определяется количеством нанотрубок внутри и может составлять 2–24 nm, а внутренней трубки — 1–8 nm. МУНТ легче изготавливаются, чем однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ). МУНТ позволяют проводить экспериментальные исследования в области материаловедения, химии, электроники и энергетических систем. Свойства, которые делают МУНТ важными для промышленного применения, включают: электропроводность, механические свойства и прочность, которая в 15–20 раз выше, чем у стали, а также меньший вес по сравнению со сталью и способность пропускать тепло, превосходящую алмаз.

МУНТ — уникальные материалы, обладающие сильной анизотропией [2–4] и высокой нелинейностью [5,6], что делает их идеальными для различных оптических применений, таких как инфракрасные (ИК) детекторы, фотолюминесценция (ФЛ) [7] и рассеиватели для фотонных кристаллов [8–11]. Можно достаточно точно контролировать рост массивов МУНТ [12–14], которые демонстрируют брэгговское рассеяние в сверхшироком диапазоне частот (от видимого до глубокого ультрафиолета (УФ)) [8,10]. В отличие от однослойных УНТ хиральность оболочек МУНТ не влияет на их оптические свойства [11,15], а их диэлектрические характеристики очень похожи на характеристики анизотропного графита [3,4]. Не менее важны электронные применения МУНТ в качестве биосенсоров [16], холодных эмиттеров электронов [17] и других устройств наноэлектроники.

МУНТ представляют собой гораздо более сложную электронную систему, чем одностенные нанотрубки, и целостное понимание их свойств пока не выработано. С экспериментальной стороны электронная структура МУНТ изучена меньше, чем для одностенных нанотрубок. Фотоэмиссия валентной полосы указывает на то, что МУНТ напоминает полуметаллический графит [18]. Тем не менее они проявляют как полупроводниковые, так и металлические свойства [19,20].

Наличие вложенных нанотрубок, каждая из которых имеет различную хиральность, значительно усложняет электронную структуру МУНТ. Теоретические и экспериментальные исследования предсказывают сходство электронных свойств высокоориентированного пиролитического графита и МУНТ, однако противоречивые данные также указывают на наличие дискретных состояний, которые делают МУНТ более похожими на ОУНТ [3,21]. Был проведен расчет двустенных трубок,

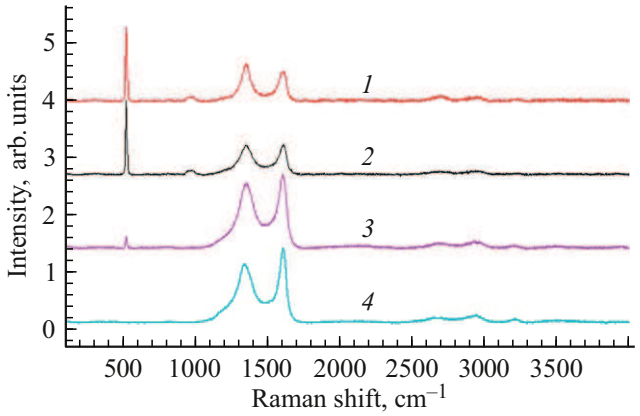

Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния углеродных волокон при давлениях (Torr): *1* — 0.3, *2* — 0.8, *3* — 2, *4* — 5.

который показал, что взаимодействие между стенками нанотрубок является слабым и не оказывает влияния на электронную структуру [20]. При определенных условиях вблизи уровня Ферми открывается псевдощель, которая приводит к полупроводниковому характеру проводимости. Множественные оболочки МУНТ повышают электропроводность благодаря нескольким различным путям переноса [22,23]. Более того, большее сечение поглощения приводит к высокой спектральной абсорбции во всем видимом спектре [24,25], что перспективно для фотоэлектрических применений.

Обзор литературы позволяет сделать вывод, что электронная структура МУНТ исследована пока недостаточно. В настоящей работе изучается люминесценция МУНТ, которая позволила сделать вывод, что большинство полос излучения связано с переходами между симметричными сингулярностями Ван Хова HOMO/LUMO-щели в изучаемых нанотрубках.

Образцы для исследования

В качестве катализатора роста МУНТ использовалось железо. Формирование наночастиц железа на поверхности оксида кремния было реализовано спрей-методом. Для этого использовался раствор нитрата железа ($Fe(NO_3)_2 \times 9H_2O$) в изопропиловом спирте. Концентрация $Fe(NO_3)_2 \times 9H_2O$ в растворе составляла 0.15 mg/ml. Рост массивов УНТ осуществлялся в реакторе PECVD. Синтез проводился при следующих условиях: расход аргона Ar 50 cm^3/min, аммиака NH_3 25 cm^3/min, ацетилена C_2H_2 50 cm^3/min, гелия He 2.1 cm^3/min. Температура процесса составляла $T = 750°$C. Общее давление в реакторе в процессе синтеза оставалось постоянным. Эксперименты проводились при давлениях 0.3, 0.8, 2.0 и 5.0 Torr. Мощность газового разряда была постоянной и равной 150 W.

Результаты измерений

В процессе синтеза проводилось измерение спектров плазмы при каждой температуре, что позволило определить ее температуру. Эксперимент показал, что давление и температура плазмы являются обратно пропорциональными величинами, таким образом, температура плазмы наименьшая при высоких давлениях, что связано с уменьшением длины свободного пробега.

Одновременно с измерением температуры плазмы проводилось определение относительной концентрации радикалов C_2 в плазме. Оценка этой величины осуществлялась по интенсивности полосы излучения (520 nm), связанной с радикалами C_2. Концентрация радикалов C_2 увеличивается с ростом температуры плазмы и падает с ростом общего давления в системе. Это связано с увеличением энергии молекул и ростом скорости пиролиза при уменьшении давления. Рост давления ведет к обратному результату.

Исследование с помощью просвечивающего электронного микроскопа показало, что на поверхности УНТ образуется барьерный слой из аморфного углерода в процессе ее синтеза. Этот барьерный слой препятствует проникновению углерода в катализатор и уменьшает скорость роста УНТ. Скорость образования и толщина этого слоя зависит от скорости пиролиза. При высоком давлении скорость пиролиза замедляется, так как падает температура плазмы, толщина буферного слоя уменьшается, что облегчает проникновение углерода в катализатор и ускоряет рост УНТ, однако при этом нанотрубка испытывает дефицит радикалов C_2, что способствует образованию точечных дефектов. Количество аморфного углерода на поверхности УНТ максимально при давлении в реакторе 0.3 Torr. С увеличением давления количество аморфного углерода падает, и при 2 Torr данный слой имеет вид отдельных островков. Этот слой отсутствует при 5 Torr.

На рис. 1 показаны спектры комбинационного рассеяния углеродных волокон при давлениях 300, 800, 2000 и 5000 mTorr. На всех спектрах наблюдаются две полосы с центрами при 1350 и 1580 cm^{-1}, которые соответствуют соответственно полосам D и G твердой фазы графита. Отношение интенсивности полос ID к IG соответствует степени дефектности УНТ: чем меньше значение, тем большую степень кристалличности имеют УНТ.

При уменьшении давления толщина покрытия увеличивается. Об этом можем судить по отношению интенсивности основного пика кремния (510 cm^{-1}) к D- и G-модам УНТ. Отношения пиков D- и G-мод для каждого опыта составили: $I_D/I_G = 1.2$ ($p = 0.3$ Torr), $I_D/I_G = 1.01$ ($p = 0.8$ Torr), $I_D/I_G = 0.90$ ($p = 2$ Torr) и $I_D/I_G = 0.77$ ($p = 5$ Torr) (рис. 1). Лучшее соотношение I_D/I_G имеет образец, синтезированный при давлении 5 Torr. Можно сделать вывод, что с увеличением давления количество макроскопических дефектов снижается, что согласуется с данными просвечивающей электронной микроскопии. Это не означает снижение

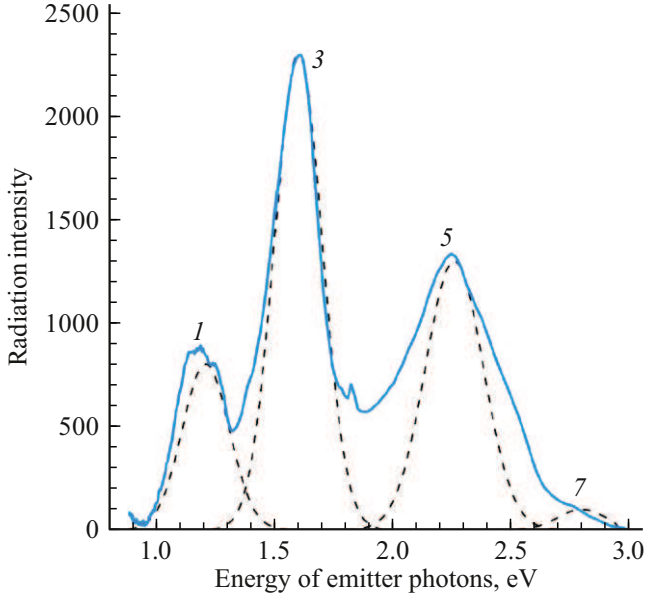

Рис. 2. Спектры основных полос излучения при температуре 473 K образца, синтезированного при давлении в реакторе 2 Torr.

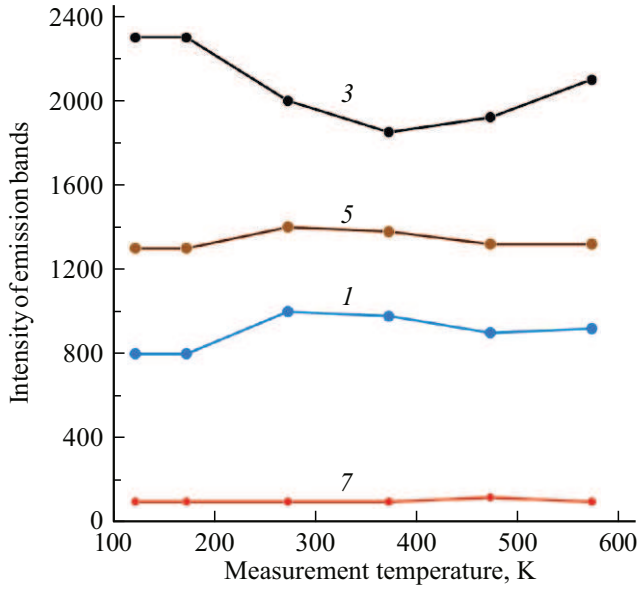

Рис. 3. Зависимость интенсивности полос излучения (eV): *1* — 1.20, *3* — 1.60, *5* — 2.26, *7* — 2.80 от температуры измерения.

концентрации точечных дефектов, в том числе вакансий углерода, содержащих кислород, так как поступление в нанотрубки радикалов C_2 также падает, и растущая трубка должна испытывать дефицит в поступлении углерода.

Спектры люминесценции

Спектры ФЛ возбуждались излучением лазера с длиной волны 325 nm и мощность 200 mW. Измерения проводились на столике, температура которого могла быть стабилизирована в широком диапазоне температур. Измерения в широком диапазоне температур необходимы для того, чтобы отделить полосы центров излучения, которые связаны с трубками и дефектами, возникающими при адсорбции радикалов и примесей поверхностью трубки. Интенсивность этих полос зависит от температуры в отличие от фундаментальных полос излучения.

Спектр излучения содержит три интенсивные полосы (рис. 2). Однако они имеют сложную форму. Это позволяет предположить, что спектр на самом деле имеет больше полос излучения. Интенсивность излучения практически не зависит от давления в реакторе при синтезе и от температуры измерений (рис. 3). Это позволяет предположить, что излучение либо не связано с дефектами нанотрубок, либо связано слабо.

Разделение спектра на составляющие полосы излучения проводилось следующим образом: выделялись наиболее симметричные полосы, по форме близкие к формуле Гаусса, и проводилась аппроксимация формулой

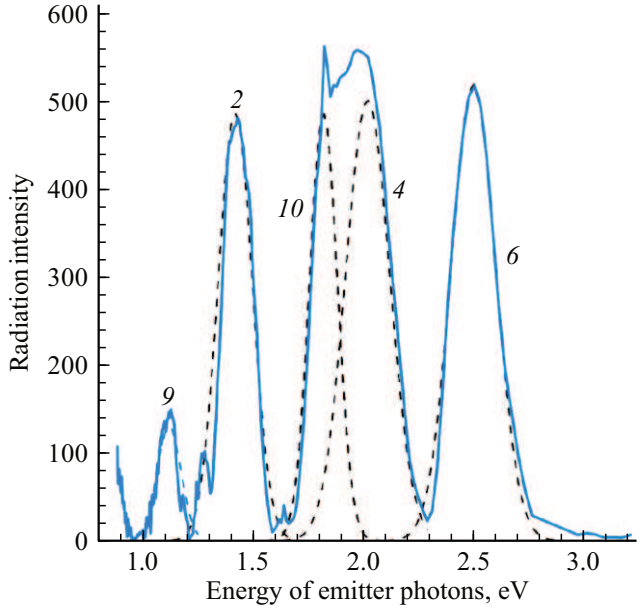

Рис. 4. Спектры дополнительных полос излучения при температуре измерения 473 K для образца, синтезированного при давлении в реакторе 2 Torr.

$$J = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(E_i - h\nu)^2}{2\sigma^2}\right], \qquad (1)$$

где σ^2 — дисперсия распределения, E_i — энергия центра полосы излучения, $h\nu$ — текущее значение энергии излучаемого фотона. Параметры полос, спектры которых представлены на рис. 2 приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры наиболее интенсивных полос излучения ФЛ

T, K	Полоса *1*			Полоса *3*			Полоса *5*			Полоса *7*		
	A	E_i, eV	σ, eV	A	E_i, eV	σ, eV	A	E_i, eV	σ, eV	A	E_i, eV	σ, eV
123	800	1.21	0.10	2300	1.60	0.10	1300	2.26	0.12	100	2.80	0.10
173	800	1.22	0.10	2300	1.60	0.10	1300	2.26	0.12	100	2.80	0.10
273	1000	1.22	0.09	2000	1.60	0.08	1400	2.26	0.14	100	2.80	0.10
373	980	1.20	0.10	1850	1.58	0.10	1380	2.26	0.12	100	2.80	0.10
473	900	1.20	0.10	1920	1.60	0.09	1320	2.26	0.12	120	2.80	0.10
573	920	1.22	0.10	2100	1.60	0.09	1320	2.26	0.12	100	2.80	0.10

Таблица 2. Параметры дополнительных полос излучения образца, синтезированного при давлении в реакторе 2 Torr

T, K	Полоса *11*			Полоса *9*			Полоса *2*		
	A	E_i, eV	σ, eV	A	E_i, eV	σ, eV	A	E_i, eV	σ, eV
123	180	1.04	0.1	220	1.12	0.1	330	1.42	0.14
173	120	1.04	0.1	220	1.13	0.11	290	1.42	0.14
273	80	1.04	0.1	260	1.12	0.11	385	1.40	0.10
373	50	1.0	0.11	200	1.12	0.1	220	1.42	0.10
473	—	—	—	130	1.12	0.08	485	1.42	0.08
573	—	—	—	220	1.12	0.1	500	1.42	0.14
T, K	Полоса *10*			Полоса *4*			Полоса *6*		
	A	E_i, eV	σ_i, eV	A E_i, eV	σ, eV	A	E_i, eV	σ, eV	
123	400	1.82	0.06	620	2.02	0.10	490	2.50	0.10
173	480	1.82	0.08	570	2.02	0.10	520	2.511	0.10
273	400	1.82	0.10	580	2.02	0.10	580	2.52	0.10
373	450	1.82	0.10	560	2.02	0.11	540	2.50	0.10
473	485	1.82	0.07	520	2.02	0.10	520	2.50	0.10
523	400	1.82	0.08	560	2.02	0.10	560	2.50	0.10

Аппроксимации наиболее интенсивных полос излучения вычитались из основного спектра. Результат вычитания также разделялся на полосы излучения. На рис. 4 показано разложение спектра излучения после вычитания основных полос. Параметры полос излучения приведены в табл. 2.

Интенсивности полос излучения слабо зависят от температуры (рис. 5) в пределах погрешности разделения полос. Исключение составляет полоса *11* (рис. 6). Можно предположить, что все дополнительные полосы определяются фундаментальными переходами за исключением полосы *11*, которая может быть связана с дефектами.

На рис. 6 зависимость интенсивности полосы *11* представлена в координатах Аррениуса, что позволило определить энергию активации изменения полосы излучения 0.17 eV. Эта полоса проявляется только при высоких давлениях в реакторе. Как указывалось выше, это может быть связано с уменьшением поступления радикалов C_2 в растущую трубку и ростом концентрации вакансий углерода в ней.

Вероятная диаграмма фундаментальных электронных переходов МУНТ

Фундаментальные переходы определяются электронными зонными состояниями. Для УНТ это состояния HOMO/LUMO-зон. Так как УНТ являются одномерны-

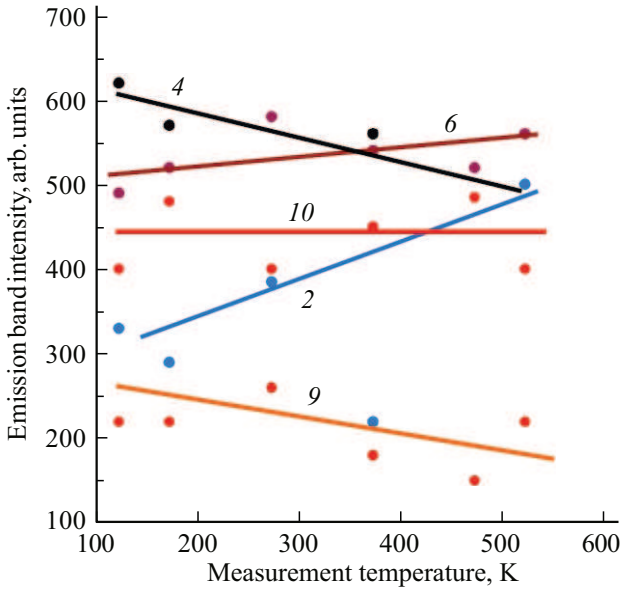

Рис. 5. Интенсивность дополнительных полос излучения. Цифра на рисунке соответствует номеру полосы в табл. 2.

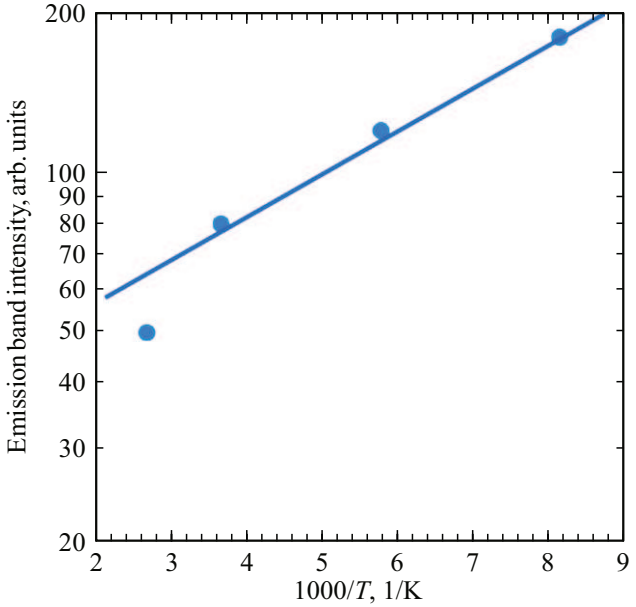

Рис. 6. Зависимость интенсивности полосы 11 от температуры.

ми объектами, то плотность электронных состояний в первом приближении имеет особенности в виде пиков и описывается формулой

$$N(E) = \frac{1}{(E - E_n)^{1/2}},$$

где E_n совпадает с максимумом плотности состояний. Оптическое поглощение изучалось в работе [26], где также показаны переходы между электронными состояниями HOMO/LUMO-щели. Поглощение происходит в максимуме плотности состояний, а излучение — из минимума плотности состояний, куда сваливаются электроны и дырки после возбуждения. Плотность состояний МУНТ формируется наложением плотностей состояний внутренних и внешних нанотрубок, и поэтому имеет более сложное строение. Взаимодействием между стенками пренебрегают, так как оно мало [27].

В минимумах плотности состояний переходы происходят из симметричных сингулярностей Ван Хова. Сингулярность Ван Хова — это особенность (излом, минимум или пик) в плотности состояний квазичастиц в кристалле, возникающая из-за периодичности его структуры, приводящая к тому, что скорость квазичастицы в некоторых точках обращается в ноль. После возбуждения основных состояний лазером электроны и дырки быстро релаксируют, теряя энергию, накапливаясь в сингулярностях минимумов плотности состояний. Из этих симметричных минимумов происходит излучательная рекомбинация.

При построении вероятной диаграммы электронных состояний учтем результаты экспериментов, описанных выше. Во-первых, это энергии излучательных переходов. Во-вторых, в виду наличия уровня дефектов следует предположить, что нанотрубки имеют полупроводниковый характер проводимости. Диаграмма представлена на рис. 7.

Проводились измерения массива УНТ, выращенных на поверхности кремниевой пластины. Поэтому модель

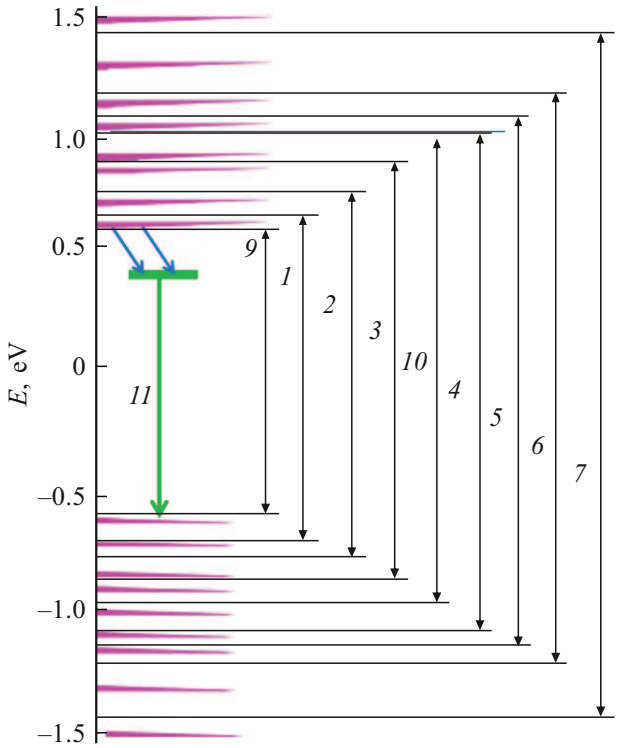

Рис. 7. Диаграмма фундаментальных электронных переходов и дефекта структуры МУНТ, выращенной методом CVD. Номера переходов соответствуют табл. 1 и 2.

отражает электронные переходы смеси трубок разного диаметра.

Заключение

Анализ научной литературы показывает различия в излучательных свойствах одностенных и многостенных нанотрубок. ФЛ многостенных нанотрубок является результатом излучения всей совокупности нанотрубок: как внешней, так и вложенных в нее трубок.

ФЛ МУНТ, выращенных методом CVD, практически не зависит от давления в реакторе и температуры измерения люминесценции. Это позволяет сделать предположение, что основные полосы излучения МУНТ определяются фундаментальными оптическими переходами между симметричными сингулярностями Ван Хова минимумов HOMO/LUMO-щели. Результаты измерений и анализа показывают, что исследуемые нанотрубки имеют полупроводниковый характер электронной структуры с шириной HOMO/LUMO-щели порядка 1.1 eV. Внутри щели имеют место электронные состояния дефектов. Ограничение спектральных возможностей измерительного прибора позволило наблюдать лишь один из них, создающий полосу излучения порядка 1 eV. По результатам измерений и анализа построена диаграмма электронной плотности состояний фундаментальных переходов.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России, проект № FFFG-2025-0002, с использованием Уникальной научной установки кремний-углеродной технологии и технологий гетерогенной интеграции Института нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba. Synth. Met., **103** (1–3), 2555 (1999). DOI: 10.1016/S0379-6779(98)00278-1

[2] W. A. Deheer, W. S. Bacsa, A. Châtelain, T. Gerfin, R. Humphrey-Baker, L. Forro, D. Ugarte. Science (N.Y.), **268** (5212), 845 (1995). DOI: 10.1126/science.268.5212.845

[3] M.F. Lin, F.L. Shyu, R. B. Chen. Phys. Rev. B, **61** (20), 14114 (2000). DOI: 10.1103/PhysRevB.61.14114

[4] H. Pan, Y. Feng, J. Lin. Phys. Rev. B, **72** (8) (2005). DOI: 10.1103/PhysRevB.72.085415

[5] X. Liu, J. Si, B. Chang, G. Xu, Q. Yang, Z. Pan, S. Xie, P. Ye, J. Fan, M. Wan. Appl. Phys. Lett., **74** (2), 164 (1999). DOI: 10.1063/1.123282

[6] A. Maeda, S. Matsumoto, H. Kishida, T. Takenobu, Y. Iwasa, M. Shiraishi, M. Ata, H. Okamoto. Phys. Rev. Lett., **94** (4), 47404 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevLett.94.047404

[7] J.A. Misewich, R. Martel, P. Avouris, J. C. Tsang, S. Heinze, J. Tersoff. Science (N.Y.), **300** (5620), 783 (2003). DOI: 10.1126/science.1081294

[8] K. Kempa, B. Kimball, J. Rybczynski, Z. P. Huang, P.F. Wu, D. Steeves, M. Sennett, M. Giersig, D.V.G.L.N. Rao, D.L. Carnahan, D.Z. Wang, J.Y. Lao, W.Z. Li, Z.F. Ren. Nano Lett., **3** (1), 13 (2003). DOI: 10.1021/nl0258271

[9] E. Lidorikis, A.C. Ferrari. ACS Nano, **3** (5), 1238 (2009). DOI: 10.1021/nn900123a

[10] J. Rybczynski, K. Kempa, Y. Wang, Z.F. Ren, J.B. Carlson, B.R. Kimball, G. Benham. Appl. Phys. Lett., **88**, 20 (2006). DOI: 10.1063/1.2205165

[11] Y. Shamsollahi, M.K. Moravvej-Farshi, M. Ebnali-Heidari. J. Lightwave Technol., **31** (12), 1946 (2013). DOI: 10.1109/JLT.2013.2261952

[12] Z.F. Ren, Z.P. Huang, J.W. Xu, J.H. Wang, P. Bush, M.P. Siegal, P.N. Provencio. Science (N.Y.), **282** (5391), 1105 (1998). DOI: 10.1126/science.282.5391.1105

[13] M. Chhowalla, K.B.K. Teo, C. Ducati, N.L. Rupesinghe, G.A.J. Amaratunga, A.C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson, W.I. Milne. J. Appl. Phys., **90** (10), 5308 (2001). DOI: 10.1063/1.1410322

[14] K.B.K. Teo, M. Chhowalla, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne, D.G. Hasko, G. Pirio, P. Legagneux, F. Wyczisk, D. Pribat. Appl. Phys. Lett., **79** (10), 1534 (2001). DOI: 10.1063/1.1400085

[15] M.F. Lin. Phys. Rev. B, **62** (19), 13153 (2000). DOI: 10.1103/PhysRevB.62.13153

[16] J. W. Lim, D. Ha, J. Lee, S.K. Lee, T. Kim. Front. Bioeng. Biotechnol., **3**, 61 (2015). DOI: 10.3389/fbioe.2015.00061

[17] S.K. Kanth, A. Sharma, B.C. Park, H.S. Kim. J. Vac. Sci. Technol., B, **34** (1), 011209 (2016). DOI: 10.1116/1.4939834

[18] P. Chen, X. Wu, X. Sun, J. Lin, W. Ji, K.L. Tan. Phys. Rev. Lett., **82** (12), 2548 (1999). DOI: 10.1103/PhysRevLett.82.2548

[19] C.H. Olk, J.P. Heremans. J. Mater. Res., **9** (2), 259 (1994). DOI: 10.1557/JMR.1994.0259

[20] P. Lambin. Comptes Rendus. Physique, **4** (9), 1009 (2003). DOI: 10.1016/S1631-0705(03)00101-4

[21] P. Castrucci, C. Scilletta, S. Del Gobbo, M. Scarselli, L. Camilli, M. Simeoni, B. Delley, A. Continenza, M. de Crescenzi. Nanotechnology, **22** (11), 115701 (2011). DOI: 10.1088/0957-4484/22/11/115701

[22] G. Galimberti, S. Ponzoni, A. Cartella, M.T. Cole, S. Hofmann, C. Cepek, G. Ferrini, S. Pagliara. Carbon, **57**, 50 (2013). DOI: 10.1016/j.carbon.2013.01.030

[23] M. Scarselli, C. Scilletta, F. Tombolini, P. Castrucci, M. Diociaiuti, S. Casciardi, E. Gatto, M. Venanzi, M. de Crescenzi. J. Phys. Chem. C, **113** (14), 5860 (2009). DOI: 10.1021/jp809944d

[24] C. Ni, P.R. Bandaru. Carbon, **47** (12), 2898 (2009). DOI: 10.1016/j.carbon.2009.06.038

[25] H. Bao, X. Ruan, T.S. Fisher. Opt. Express, **18** (6), 6347 (2010). DOI: 10.1364/OE.18.006347

[26] A. Hagen, T. Hertel. Nano Lett., **3** (3), 383 (2003). DOI: 10.1021/nl020237o

[27] А.С. Котосонов, В.В. Атражев. Письма в ЖЭТФ, **72** (2), 76 (2000).