

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 17244

(13) С1

(46) 2013.06.30

(51) МПК

B 82B 3/00 (2006.01)

C 01B 31/02 (2006.01)

B 82Y 20/00 (2011.01)

(54)

СПОСОБ РЕЗКИ И СЕПАРАЦИИ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

(21) Номер заявки: а 20101750

(22) 2010.12.03

(43) 2012.08.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники" (ВУ)

(72) Авторы: Лабунов Владимир Архипович; Шулицкий Борис Георгиевич; Филиппов Валерий Викторович; Агашков Александр Васильевич; Тихомиров Сергей Александрович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники" (ВУ)

(56) HUNG W.H. et al. Appl. Phys. Lett. – 2007. - V. 91. - 093121.

US 6946410 B2, 2005.

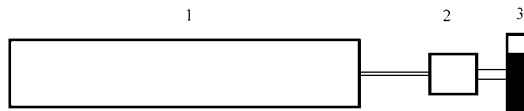
WO 98/039250 A1.

US 7641829 B2, 2010.

US 7029646 B2, 2006.

(57)

Способ резки и сепарации одностенных углеродных нанотрубок, при котором на предварительно приготовленную суспензию одностенных углеродных нанотрубок в жидкофазной среде, в частности водной, водно-спиртовой или спиртовой, воздействуют импульсами лазерного излучения, приводящими к локальному разрыву дефектных участков одностенных углеродных нанотрубок и образованию фракции коротких резаных одностенных углеродных нанотрубок, и собирают фракцию коротких резаных одностенных углеродных нанотрубок с поверхности жидкофазной суспензии, причем для сбора фракции коротких резаных одностенных углеродных нанотрубок с металлическими свойствами воздействуют лазерным излучением в диапазоне длин волн 600-750 нм, а для сбора фракции коротких резаных одностенных углеродных нанотрубок с полупроводниковыми свойствами - 850-1100 нм.



Фиг. 1

Изобретение относится к технологии резки и сепарации одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и может быть использовано при создании широкого ряда функциональных приборов и устройств микро-, опто- и наноэлектроники.

Синтезированные ОУНТ, как правило, представляют собой жгуты плотно упакованных спутанных ОУНТ (до нескольких сотен ОУНТ) с длиной в диапазоне от 1 до 1000 мкм.

Для создания широкого ряда функциональных приборов и устройств микро-, опто- и наноэлектроники необходимы короткие индивидуальные ОУНТ длиной 100-500 нм. Для резки и распутывания жгутов на индивидуальные ОУНТ используются различные методы, которые в зависимости от воздействия на структуру ОУНТ можно разделить на три группы: химические, физические и комбинированные.

Химические методы резки основаны на деструктивном действии окисляющих реагентов на стенки ОУНТ. Известен способ резки ОУНТ [1] в смеси из концентрированной серной кислоты и 30 % водного раствора перекиси водорода в объемном соотношении соответственно 4 : 1. К недостаткам такого метода следует отнести высокую токсичность используемого раствора, длительное время обработки материала с ОУНТ при его применении (для получения максимальной эффективности резки процесс необходимо проводить при 70 °С 9 ч.), невысокую степень уменьшения исходной длины ОУНТ (приблизительно в 2 раза), низкую воспроизводимость получаемых результатов из-за быстрого изменения состава раствора.

Известен также способ резки ОУНТ [2] растиранием их водной взвеси с такими органическими веществами, как γ - и β -циклодекстрины, который назван "мягким" способом резки ОУНТ. Существенным недостатком его является необходимость очищать материал после резки от циклодекстринового компонента, химически очень устойчивого вещества, количество которого \sim в 80 раз превышает массу материала с ОУНТ. В результате финишные материалы нужно очищать от обильного количества примеси, плохо растворимой в известных как полярных, так и неполярных органических растворителях. Это усложняет процесс получения коротких ОУНТ и значительно снижает их выход.

Известен способ резки [3], включающий первоначальное активирование исходного материала при помощи таких реагентов, как F_2 или ClF_3 , BrF_3 , IF_5 , XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , HF , а также смесью из них в той или иной комбинации с целью химического активирования графенового слоя ОУНТ. Давление этих реагентов при обработке поддерживается в диапазоне от 1 мТорр до 1000 Торр, температура находится в интервале 50-400 °С. Длительность обработки составляет от 1 до 12 ч в зависимости от реакционной способности выбранных реагентов. Затем фторированный материал подвергается пиролизической обработке в инертной атмосфере при температуре, относящейся к интервалу 600-1000 °С, от 1 до 4 ч для осуществления резки ОУНТ по активированным участкам на более короткие ОУНТ. Главным недостатком способа [3] является проведение жесткого деструктивного воздействия атомов фтора на стенки ОУНТ, что приводит к разрушению графеновой структуры ОУНТ и ее сильной аморфизации. К существенным недостаткам такого метода резки следует отнести и использование чрезвычайно токсичных окисляющих химических реагентов, применение дорогостоящего оборудования, а также необходимость поддержания требуемых газофазных условий обработки материала с ОУНТ длительное время, что трудно осуществимо из-за использования чрезвычайно токсичных и химически активных газообразных фторсодержащих реагентов. Летучие фториды сильно портят и удорожают оборудование, требуют частой замены его комплектующих и значительно повышают стоимость финишного продукта. Кроме того, при избытке F_2 многие реакции при участии этого реагента переходят в горение. При попадании в систему влаги из воздуха это может приводить к воспламенению частей оборудования, что создает дополнительные сложности при использовании оборудования для процесса фторирования ОУНТ, требует создания жестких мер по обеспечению экологической и противопожарной безопасности протекания всех стадий способа резки ОУНТ, описанного в работе [3].

Среди физических методов резки известен способ механического измельчения ОУНТ [4]. ОУНТ распределяются в твердой полимерной матрице, после чего проводится измельчение матрицы с использованием микролезвий. К существенным недостаткам метода можно отнести трудоемкость приготовления твердофазного раствора ОУНТ в полимерной матрице, сложность и высокую стоимость оборудования с субмикронным шагом переме-

шения микролезвия, а также низкую производительность метода и, соответственно, высокую себестоимость конечного продукта.

Известен также способ резки ОУНТ с использованием фоторезистивной маски [5]. На первом этапе на подложке формируется пленка ОУНТ, затем на ней проводится литографический цикл: осаждается пленка фоторезиста, в ней экспонируется и проявляется рисунок линий с субмикронным разрешением и через полученную маску в открытых окнах маски проводится травление ОУНТ. К существенным недостаткам способа следует отнести сложность литографического оборудования субмикронной литографии и низкую производительность процесса.

Известен способ резки ОУНТ с использованием непрерывного лазерного излучения, при котором происходит разрушение (выжигание) ОУНТ в области фокусировки лазерного луча при атмосферных условиях [6]. Эффект обусловлен процессами резкого окисления ОУНТ при нагревании поглощенным лазерным излучением в кислородной (воздушной) среде. Резаные ОУНТ являются остаточным продуктом на участках между зонами воздействия лазерного излучения. В зонах воздействия лазерного излучения ОУНТ полностью выгорают. Очевидным недостатком данного метода является разрушение большого объема материала ОУНТ, находящегося в области фокусировки лазерного луча и окрестности, по причине выгорания ОУНТ под действием лазерного излучения в присутствии кислорода воздуха. С учетом высокой стоимости ОУНТ (порядка 200 долларов/г) потеря массы исходного продукта резко повышает стоимость конечного резаного продукта ОУНТ.

Ближайшим аналогом заявляемого технического решения является способ резки ОУНТ с использованием коротких импульсов лазерного излучения [7], что позволяет проводить локальное выжигание ОУНТ в области острогофокусированного луча. Потеря массы при этом задается диаметром сфокусированного луча, а длина резанных ОУНТ-шагом сканирования луча по поверхности пленки ОУНТ. К существенным недостаткам данного метода можно отнести, как и в случае предыдущего способа [6], значительные потери массы исходных ОУНТ в результате выгорания ОУНТ в области фокусировки лазерного луча по причине сложности острой фокусировки лазерного луча, а по причине трудоемкости процесса сканирования с необходимым субмикронным (100-500 нм) шагом сканирования для получения требуемых коротких ОУНТ получение значительного объема коротких ОУНТ на большой площади подложки данным методом связано с большими затратами времени и, как следствие, ведет к высокой себестоимости конечного продукта.

С другой стороны, известна особенность процессов взаимодействия лазерного излучения с суспензированными ОУНТ в жидкофазной среде (водной, водно-спиртовой), приводящая к эффекту нелинейного оптического ограничения мощности лазерного излучения [8]. Установлено, что механизмом, ответственным за оптическое ограничение мощности, является нелинейное рассеяние лазерного излучения на пузырьках пара, возникающих при передаче жидкости поглощенной ОУНТ энергии. Известно также, что при превышении некоторой пороговой мощности лазерного излучения происходит необратимое разрушение углеродного материала в суспензии, что является нежелательным явлением, так как приводит к разрушению нелинейного оптического ограничителя [9]. Однако использование лазерного излучения для резки углеродных нанотрубок в жидкофазной суспензии до настоящего времени неизвестно.

Задачей заявляемого способа резки и сепарации ОУНТ является низкочатратное получение фракций ОУНТ с заданными геометрическими параметрами с высокой эффективностью и без потери массы исходного материала ОУНТ.

Поставленная задача решается тем, что способ резки и сепарации одностенных углеродных нанотрубок с металлическими и полупроводниковыми свойствами, заключающийся в воздействии на одностенные углеродные нанотрубки импульсами лазерного излучения, приводящем к локальному разрыву дефектных участков одностенных углеродных нанотрубок и образованию фракции коротких резаных одностенных углеродных

нанотрубок, отличается тем, что объектом воздействия является суспензия предварительно суспензированных одностенных углеродных нанотрубок в жидкофазной среде (водная, водно-спиртовая, спиртовая), а сбор фракции коротких резаных одностенных углеродных нанотрубок после лазерного воздействия осуществляется с поверхности жидкофазной суспензии.

Способ также отличается тем, что сбор фракции коротких резаных одностенных углеродных нанотрубок с металлическими свойствами осуществляется с поверхности жидкофазной суспензии после воздействия лазерным излучением в диапазоне длин волн 600-750 нм.

Способ отличается тем, что сбор фракции коротких резаных одностенных углеродных нанотрубок с полупроводниковыми свойствами осуществляется с поверхности жидкофазной суспензии после воздействия лазерным излучением в диапазоне длин волн 850-1100 нм.

Решение технической задачи достигается тем, что в способе резки ОУНТ с использованием коротких импульсов лазерного излучения ОУНТ помещаются в жидкофазную суспензию (водную, водно-спиртовую, спиртовую), что позволяет отвести теплоту, выделяющуюся при поглощении ОУНТ лазерного излучения, от гексагональной структуры ОУНТ, сконцентрировав ее на дефектах структуры, а также исключить воздействие окисляющих реагентов (кислорода), приводящее к выгоранию исходной массы ОУНТ при разрушении дефектных областей ОУНТ.

На фиг. 1 изображена схема установки способа резки и сепарации одностенных углеродных нанотрубок в жидкофазной среде.

На фиг. 2 показана последовательность операций способа резки и сепарации одностенных углеродных нанотрубок в жидкофазной среде при воздействии импульсами лазерного излучения.

На фиг. 3 показана микрофотография исходной суспензии ОУНТ (просвечивающая электронная микроскопия).

На фиг. 4 показана микрофотография фракции ОУНТ после лазерной резки и сепарации (просвечивающая электронная микроскопия).

На фиг. 1, 2 изображено:

- 1 - Ti:Al₂O₃-лазер, Nd:YAG:YAG -лазер;
- 2 - формирующая оптика;
- 3 - кювета с суспензией ОУНТ;
- 4 - кювета с суспензией ОУНТ после обработки Ti:Al₂O₃-лазером с $\lambda \approx 0,694$ мкм;
- 5 - кювета с суспензией ОУНТ после удаления ОУНТ с металлическими свойствами;
- 6 - кювета с суспензией ОУНТ после обработки Nd:YAG-лазером с $\lambda \approx 1,06$ мкм;
- 7 - кювета с суспензией остаточных ОУНТ после удаления ОУНТ с полупроводниковыми свойствами.

Сущность заявляемого технического решения: предлагается простой низкочастотный способ резки ОУНТ на короткие фрагменты (100-500 нм) с использованием фемто- и пикосекундных импульсов лазерного излучения с длительностью < 10 пс, позволяющий получать большие объемы коротких ОУНТ с высокой эффективностью процесса резки ОУНТ. Существенным признаком заявляемого технического решения является воздействие лазерного излучения на ОУНТ, предварительно суспензированные в жидкофазной среде (водная, водно-спиртовая, спиртовая), с плотностью мощности лазерного излучения, превышающей порог разрушения ОУНТ, для получения фракции коротких (резаных) ОУНТ. Резка ОУНТ достигается благодаря локальному разрыву дефектных участков ОУНТ при возбуждении в них электронов фемто- или пикосекундными импульсами лазерного излучения заданной плотности мощности. Благодаря малой длительности лазерного импульса (< 10 пс) обеспечивается концентрация поглощенной энергии в дефектных областях ОУНТ без нагрева ОУНТ с последующим разрушением только дефектных областей без повреждения гексагональной оболочки ОУНТ. По причине отсутствия в жидкофазной суспензии окисляющих реагентов (кислорода) исключается выгорание исходной

массы ОУНТ при разрушении дефектных областей ОУНТ и, таким образом, повышается выход конечного продукта.

Как известно, в зависимости от хиральности ОУНТ могут иметь ярко выраженные металлические либо полупроводниковые свойства [10]. Для создания функциональных приборов и устройств микро-, опто- и наноэлектроники требуются, как правило, ОУНТ с заданными электрическими свойствами. Известен метод избирательного селективного лазерного выжигания ОУНТ с заданными свойствами на основе отличия спектров поглощения ОУНТ с металлическими и полупроводниковыми свойствами [11]. ОУНТ с металлическими свойствами имеют максимум поглощения в диапазоне длин волн 600 - 750 нм, ОУНТ с полупроводниковыми свойствами имеют максимум поглощения в диапазоне длин волн 850-1100 нм. При воздействии лазерным излучением в диапазоне длин волн 600-750 нм выгорают ОУНТ с металлическими свойствами. При воздействии лазерным излучением в диапазоне длин волн 850-1100 нм выгорают ОУНТ с полупроводниковыми свойствами. К существенным недостаткам данного метода селективного лазерного выжигания ОУНТ можно отнести значительную потерю массы по причине полного выгорания фракции ОУНТ, имеющей максимум поглощения в области спектра, соответствующей длине волны падающего лазерного излучения.

При последовательном воздействии на жидкофазную суспензию (водную, водно-спиртовую, спиртовую) ОУНТ лазерным излучением разного диапазона длин волн, а именно коротких импульсов лазерного излучения в диапазоне длин волн 600-750 нм, в жидкофазной суспензии происходит селективное поглощение лазерного излучения ОУНТ с металлическими свойствами, резка на дефектных участках и всплытие на поверхность резанных участков ОУНТ с металлическими свойствами по причине адсорбции на концах резанных кусков ОУНТ парообразных продуктов жидкофазной среды. После удаления с поверхности всплывших резанных ОУНТ с металлическими свойствами акт воздействия лазерного излучения на суспензию ОУНТ повторяется с использованием лазерного излучения в диапазоне длин волн 850-1100 нм, соответствующего оставшейся в суспензии фракции с полупроводниковыми свойствами. Результатом является резка и всплытие на поверхность участков резанных ОУНТ с полупроводниковыми свойствами. Техническим результатом заявляемого технического решения является разделение (сепарация) заданной исходной массы ОУНТ по электрическим (металлические, полупроводниковые) свойствам без потери массы исходных ОУНТ, что неосуществимо ни в одном из известных методов резки и сепарации ОУНТ по геометрическим и электрическим параметрам.

Пример.

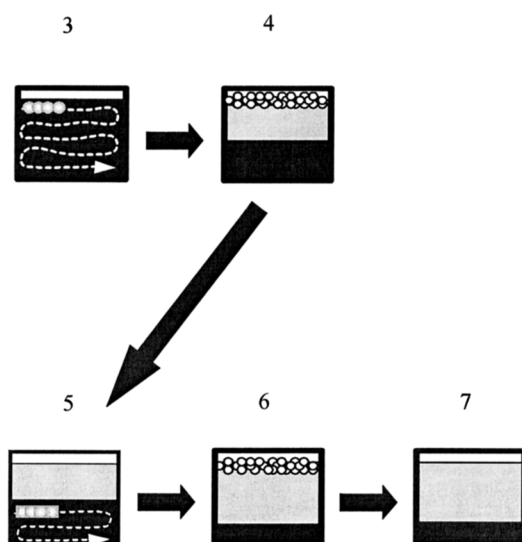
Кварцевая кювета емкостью 5 мл, заполненная суспензией ОУНТ (1 мг/мл) в водно-спиртовой среде (50 : 50), помещается на оптический стол в область падения лазерного луча. Пикосекундный лазер с длительностью импульсов лазерного излучения 10 пс и длиной волны 0,694 мкм облучает кювету с суспензией ОУНТ в течение 1 мин. В жидкофазной суспензии происходит селективное поглощение лазерного излучения ОУНТ с металлическими свойствами, резка на дефектных участках и всплытие на поверхность резанных участков ОУНТ с металлическими свойствами по причине адсорбции на концах резанных кусков ОУНТ парообразных продуктов жидкофазной среды. После удаления с поверхности всплывших резанных ОУНТ с металлическими свойствами акт воздействия лазерного излучения на суспензию ОУНТ повторяется с использованием пикосекундного лазера с длительностью импульсов лазерного излучения 10 пс и длиной волны 1,06 мкм, который облучает кювету с суспензией ОУНТ в течение 1 мин. В жидкофазной суспензии происходит селективное поглощение лазерного излучения ОУНТ с полупроводниковыми свойствами, резка на дефектных участках и всплытие на поверхность резанных участков ОУНТ с полупроводниковыми свойствами по причине адсорбции на концах резанных кусков ОУНТ парообразных продуктов жидкофазной среды. Оставшаяся масса выделяется из суспензии методом декантации.

ВУ 17244 С1 2013.06.30

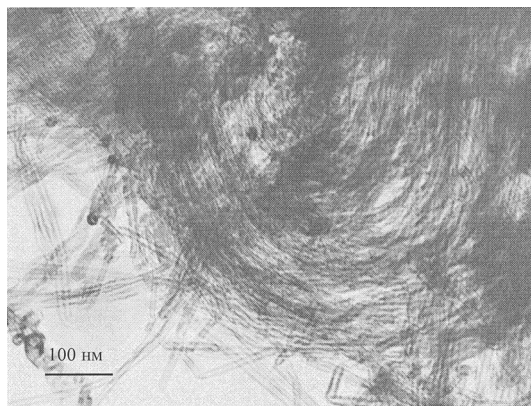
Таким образом, техническим результатом заявляемого технического решения является простой и низкзатратный способ резки и полного разделения (сепарации) заданной исходной массы ОУНТ как по геометрическим (короткие, длинные), так и по электрическим (металлические, полупроводниковые) свойствам без потери массы исходных ОУНТ, что неосуществимо ни в одном из известных методов резки и сепарации ОУНТ по геометрическим и электрическим параметрам.

Источники информации:

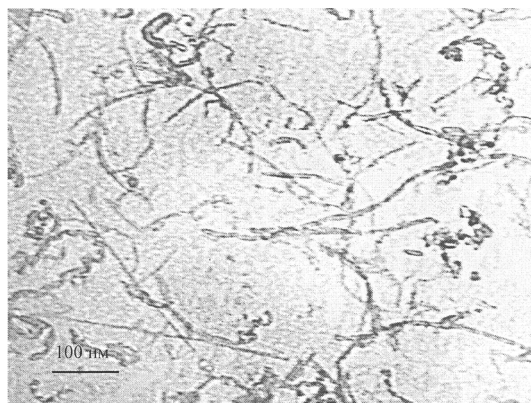
1. Ziegler J.K., Peng Z.H., aNd:YAG at. el. // J. Am. chem. Soc. - 2005. - V. 127. - P. 1541.
2. Chen J., Dyer M.J., Min-Feng Yu // J. Amer. Chem. Soc. - 2001. - V. 123. - P. 6201.
3. Патент США 7029646, МПК С 01В 31/02, С 01В 31/00, D 01F 9/12, 2006.
4. Патент США 7,641,829, МПК В 28В 1/00, 2010.
5. Патент США 6,946,410, МПК С 01В 31/00, С 01В 31/02, Н 01L 21/00, 2005.
6. Liu P., Liu L., Wei Y., Liu K., Chen Z., Jiang K., Li Q., Fan S. Advanced Materials. - V. 21. - Is. 35. - P. 3563-3566. - 2009.
7. Hung W.H., Kumar R., Bushmaker A., Cronin S.B., Bronikowski M.J. Appl. Phys. Lett. 91, 093121, 2007.
8. Vivien L., Anglaret E., Riehl D., Bacou F., aNd:YAG C. Journet, Chem. Phys. Lett. 307, 317(1999).
9. Михеев Г.М.; Могилева Т.Н.; Окотруб А.В.; Булатов Д.Л.; Ванюков В.В. Квантовая электроника. - V. 40. - Is. I. - P.45-50. - 2010.
10. Елецкий А.В. Успехи физических наук. Т. 179. - № 3. - С. 225-242. 2009.
11. Kenzo M., Yasuhide O., Koichi I., Kazuhiro M. Applied Physics Letters. - V. 85. - Is. 6. - P. 858-860, 2004.



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4