ФИЗИКА

УДК 538.9

Научная статья

О преимуществах применения углеродных нанотрубок в дисплеях и светодиодах

И. И. Данилов, Д. А. Бураев, А. В. Старухин, Е. С. Краско

Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (МГТУ), 105005, г. Москва, 2-ая Бауманская ул., д. 5, стр. 1

E-mail: refx.dst@yandex.ru

В статье рассмотрены актуальные вопросы о преимуществах применения углеродных нанотрубок в дисплеях и светодиодах. Приведены основные свойства и особенности углеродных нанотрубок, их уникальные эмиссионные характеристики, обеспечивающие им значительные перспективы применения в качестве основы будущих элементов в дисплеях и светодиодах. На основании проведенного анализа качественных характеристик углеродных нанотрубок сделаны выводы о перспективах их применения как основы будущих элементов нанoeлектроники.

Ключевые слова: углерод, углеродные нанотрубки, электроника, катоды, излучатели фотонов, эмиссионные характеристики, дисплеи, светодиоды

DOI: 10.26117/2079-6641-2021-34-1-105-113

Поступила в редакцию: 08.12.2020

В окончательном варианте: 26.01.2021

Для цитирования. Данилов И.И., Бураев Д.А., Старухин А.В., Краско Е.С. О преимуществах применения углеродных нанотрубок в дисплеях и светодиодах // *Вестник КРАУНЦ. Физ.-мат. науки.* 2021. Т.34. № 1. С. 105-113. DOI: 10.26117/2079-6641-2021-34-1-105-113

Контент публикуется на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ru>)

© Данилов И. И. и др., 2021

Введение

На протяжении последних лет объекты нанометрового масштаба по мнению экспертов названы самыми востребованными в различных сферах науки и техники. Они имеют широкую область применения, включая электронику, медицину, оптику, энергетику и другие отрасли. В числе наноструктур можно указать: графены, нанокристаллические ферромагнитные сплавы, фуллерены, нанокомпозиты, тонкопленочные многослойные наноструктуры, углеродные нанокольца, а также углеродные нанотрубки (УНТ). Впервые углеродные нанотрубки были обнаружены в 1991 году японским микроскопистом Сумно Инжимой [5]. Вскоре данные наноразмерные объекты получили широкое научное и техническое применение, в

Финансирование. Исследование выполнялось без финансовой поддержки фондов.

том числе в приборостроении, компьютерной индустрии, медицинских технологиях, оптике и других сферах.

Перспективность применения УНТ в электронике, в том числе в дисплеях и светодиодах, основана на уникальных эмиссионных характеристиках, позволяющих использовать массивы УНТ в качестве катодов и излучателей фотонов. Важным является счетное число атомов в нанобъектах и, соответственно, дискретная атомно-молекулярная структура и квантовые закономерности поведения вещества [3].

Из вышесказанного следует, что необходимы дальнейшие исследования в области применения углеродных нанотрубок в дисплеях и светодиодах, поскольку их основные свойства и характеристики обеспечивают им значительные преимущества и перспективы применения по сравнению с используемыми материалами.

Методы решения рассмотренной задачи

Исследованиями в области изучения и применения углеродных нанотрубок занимались многие ученые [1], [2], [5], [6], [7], [8], [11].

Было установлено, что углеродные нанотрубки обладают несомненными преимуществами, среди которых следует отметить высокую электропроводность (в сравнении с другими известными проводниками), механическую прочность и химическую стабильность. Кроме того, объектами исследований являются электрические, магнитные и оптические свойства нанотрубок, их высокая теплопроводность, способность приобретать полупроводниковые свойства. Вследствие уникальной прочности нанотрубок при достаточно сильных растяжении и изгибе они не подвергаются разрушению, а способны перестраивать свою структуру. Ориентация углеродных многоугольников относительно оси трубки позволяет углеродным нанотрубкам вести себя как металлы, либо как полупроводники, благодаря их электронным свойствам.

Учеными из университета Уильяма Марша Райса (Хьюстон, США) было установлено [13], что нанотрубки способны сами себя «ремонтировать», в случаях предельного механического воздействия и деформациях, которые были вызваны радиоактивным излучением или изменениями температуры. Образно говоря, УНТ ведут себя как «умные самовосстанавливающиеся структуры». Это происходит благодаря уникальным 5/7-атомных ячейкам, которые при критическом воздействии перераспределяют энергию в место повреждения и устраняют его последствия. Все эти свойства позволяют считать нанотрубки основой будущих элементов наноэлектроники.

Углеродные нанотрубки представляют собой аллотропную модификацию углерода со структурой полого цилиндра длиной от одного микрометра до нескольких сантиметров и диаметром от десятых долей нанометра до нескольких десятков нанометров, состоящего из одной или нескольких свёрнутых графеновых плоскостей [2]. Нанотрубки различного вида образуются, например, на поверхности угольных электродов или между ними при дуговом разряде, при этом атомы углерода испаряются с поверхности и соединяются между собой. Различают одностенные и многостенные, прямые и спиральные, длинные и короткие нанотрубки (рис. 1, 2).

Интерес исследователей к применению УНТ в дисплеях и катодах во многом обусловлен их уникальными эмиссионными свойствами.

Рис. 1. Модель углеродной одностенной нанотрубки

Рис. 2. Модель углеродной многостенной нанотрубки

При отсутствии действия внешнего электрического поля на металлы электроны проводимости находятся в прямоугольной потенциальной яме и практически не имеют возможности покинуть ее. Глубина этой ямы определяется как работа выхода электрона ϕ . При наложении же поля высота потенциального барьера начинает снижаться с повышением напряженности поля. В результате происходит туннельный переход электронов через барьер, и вследствие этого — их испускание с поверхности металла (автоэлектронная эмиссия). Распределение электронов по энергиям (ϵ) в металле определяется функцией Ферми-Дирака

$$f(\epsilon, T) = \frac{1}{1 + \frac{\exp(\epsilon - E_F)}{T}},$$

где T — температура, E_F — энергия Ферми.

Плотность тока J для плоской металлической проводимости можно определить посредством формулы Фаулера-Нордгейма

$$J = C_1 E^2 \exp\left(-\frac{C_2}{E}\right), \quad (1)$$

где $C_1 = \frac{e^3}{8\pi h t^2(y) \phi}$, $C_2 = \frac{8\pi\sqrt{2m}}{3he} \phi^{3/2} v(y)$, E — напряженность электрического поля на границе проводника, h — постоянная Планка, e — заряд электрона, m — масса покоя свободного электрона, $t(y)$ и $v(y)$ — табулированные функции Нордгейма аргумента $y = e\sqrt{eE}/\phi$.

Вследствие наличия микронеровностей и выступов в проводнике вольт-амперные характеристики (ВАХ) эмиссии в реальной ситуации могут расходиться с (1). Несмотря на это, после усреднения по всему объему проводника, результаты достаточно хорошо описываются формулой Фаулера-Нордгейма.

Однако описание процесса автоэлектронной эмиссии в УНТ не может быть представлено формулой (1) в связи с существенной анизотропией электрических

характеристик УНТ. Также возникают сложности при использовании (1) для нахождения параметров УНТ, в частности коэффициента усиления электрического поля, работы выхода электрона и площади эмитирующей поверхности [4].

Показатели эмиссии в УНТ значительно зависят от их структуры (на рис.3 приведен вид процессов полевой эмиссии с разных конфигураций нанотрубок) [14].

Рис. 3. Фотографии полевой эмиссии: а – чистых многослойных УНТ; б – открытых многослойных УНТ; с – пучков однослойных УНТ. Масштабные линейки показывают на экране 10 мм. Напряжения, приложенные к нанотрубкам, составляли: а – 2500 В, б – 2300 В и с – 2320 В

Высокий показатель тока эмиссии при сравнительно невысоком напряжении, приложенном к нанотрубке, достигается за счет ее высокого аспектного отношения (определяется отношением длины нанотрубки к ее диаметру). Благодаря этому специфическому свойству напряженность электрического поля около конца нанотрубки значительно превышает среднее значение (в данном случае определяется отношением напряжения, приложенного к промежутку УНТ к ширине этого промежутка).

На рис. 4 представлены ВАХ различных структур УНТ в двух вариантах координат.

Рис. 4. а – вольт-амперные характеристики, б – они же в координатах функции Фаулера-Нордгейма (для чистых (●), волокон (◇), открытых многослойных УНТ (○) и пучка однослойных УНТ (▲))

При этом небольшая толщина массива нанотрубок (около 0.2 мм) и отсутствие ограничений по площади позволяют использовать УНТ в дисплеях. Подложка, на которой размещают нанотрубки, обычно выполнена из монокристаллического кремния или кварца. УНТ размещают в виде матрицы в вакууме под давлением $1.32 \cdot 10^{-10}$ атм, при этом плотность тока эмиссии катодов достигает 4 мА/см^2 . Излучение нанотрубок попадает на три люминофора, которые начинают светиться красным, синим и зеленым цветом. Формируемый свет с видимым спектром, проходящий через прозрачную стеклянную пластину, затем воспринимается непосредственно человеком. Цветные панели и дисплеи на углеродных нанотрубках, выполненные указанным способом, имеют много преимуществ. В числе которых – высокая механическая прочность и быстродействие, высокая яркость (до 8000 кд/м^2) и большой угол обзора (до 160°), возможность непрерывной работы в течение многих тысяч часов [6].

На рис. 5 показаны УНТ, которые зафиксированы на катоде и ориентированы в сторону анода.

Рис. 5. Схема дисплея на основе эффекта автоэлектронной эмиссии из нанотрубок

Для получения эффекта автоэлектронной эмиссии на электроды подается напряжение соответствующей полярности. В результате УНТ получают отрицательный заряд, линии электрического поля вблизи заряженных нанотрубок искривляются и вокруг их острия напряженность поля возрастает до огромного значения, которое находится в обратной пропорциональной зависимости от диаметра нанотрубки. Это поле способно вырывать электроны из нанотрубки, из которых формируется пучок (эффект автоэлектронной эмиссии, также применяется для создания выпрямителей [12]).

Для получения цветного изображения на основе автоэлектронной эмиссии на анод наносят химическое вещество, способное люминисцировать. Электронный пучок воздействует на молекулы люминофора, в результате чего они переходят в основное состояние с испусканием фотонов. Формирование цвета зависит от материала, используемого в качестве люминофора. К примеру, при использовании

легированного европием оксида иттрия получается красный цвет, при применении сульфида цинка с добавками меди и алюминия – зеленый.

Также нанотрубки используются для изготовления светодиодов, процессоров, транзисторов, люминесцентных ламп, прозрачных электродов и др., которые могут работать в условиях радиации. В теории возможно производство компонентов на нанотрубках, которые смогут выдерживать нагрев до температуры примерно в 1000 °C [8].

Однако главной проблемой внедрения нанотрубок в массовое производство на современном этапе является отсутствие метода синтеза массива, в состав которого входят только нанотрубки с определенными свойствами, формой и размерами. Нанотрубки склонны прочно слипаться между собой, формируя в результате наборы, состоящие из полупроводниковых и металлических нанотрубок. Синтез массива, состоящего только из полупроводниковых нанотрубок или отделение полупроводниковых УНТ от металлических пока остается нерешенной задачей. Однако, по сообщению сайта Technology Review, исследователями Northwestern University был разработан новый метод сортировки углеродных нанотрубок, который позволяет проводить сепарацию на основе проводящих свойств, а также сортировать нанотрубки по их диаметру. Профессором химии Р. Мартелом из университета в г.Монреаль, (Канада) было отмечено, что новый метод сортировки является крупным прорывом в области полупроводниковых нанотехнологий [12].

В дисплеях УНТ впервые были применены в 1991 году, после того как французской компанией LETI была разработана технология FED (Field Emission Display). Главной особенностью таких дисплеев является матрица из множества «холодных» катодов, в отличие от ЭЛТ, где используется до трех «горячих» катодов. Однако, у FED-дисплеев был выявлен высокий процент брака, при этом к 1998 году существенно снизилась стоимость жидкокристаллических панелей, что на то время делало технологию FED неконкурентоспособной [11].

К концу 20-го века в качестве катодов в FED-дисплеях было предложено использовать массивы углеродных нанотрубок, что позволяет существенно снизить стоимость таких дисплеев и повышают их конкурентоспособность по отношению к плазменным панелям. Интерес к такого рода разработкам проявил ряд крупнейших производителей, в том числе: Motorola, Hitachi, Samsung, Canon и другие. На основе проведенных исследований установлено, что FED-дисплеи на основе УНТ могут составить конкуренцию современным панелям с большой диагональю и, в первую очередь, плазменным панелям, которые сейчас являются лучшими в секторе со сверхбольшими диагоналями. Важным является и то, что углеродные нанотрубки позволяют сделать производство FED-дисплеев существенно дешевле [12].

Светодиоды на основе полимеров (OLED) могут применяться для создания сравнительно недорогих лёгких гибких дисплеев. Преимущества данных дисплеев по сравнению с жидкокристаллическими (LCD) существенны: они легче и компактнее, у них нет угла обзора и бликов, выше отклик, больше диапазоны яркости и рабочих температур, им не нужна подсветка, что улучшает качество цветопередачи и контрастности. Использование УНТ, которые показывают отличные механические свойства, вместо проводящего оксида индий-олова ИТО в качестве анода позволяет устранить недостаток OLED, который выражается в недостаточной гибкости [10].

Одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) возможно использовать не только в качестве анода, но и катода, что было показано в исследованиях сотрудников Калифорнийского университета [9]. В опытах полимерная светоизлучающая

электрохимическая ячейка (PLEC) люминисцирует в результате приложенного напряжения, благодаря которому ионы противоположного знака притягиваются к электродам. При изготовлении электродов из нанотрубок опыты проводились в атмосфере азота при низкой влажности и низком содержании кислорода. ОУНТ сначала промыли в водном растворе додецилсульфата натрия, затем воздействовали ультразвуком и пропустили через фильтр из пористого алюминия. Отфильтрованную таким образом массу из нанотрубок поместили на полиэстеровую подложку (PET), а на готовый электрод методом центрифугирования нанесли слой активного полимера. Полученные плёнки при температуре 120 °С заламинировали в определённую структуру.

Углеродные нанотрубки нашли применение не только в FED-дисплеях. Исследователи из Канады (провинция Квебек) предложили использовать материал на основе ОУНТ в качестве электродов для OLED-дисплеев. По сведениям, размещенным сайтом Nano Technology World, новая технология позволит создавать очень тонкую электронную бумагу [12].

Заключение

УНТ имеют широкие перспективы применения в дисплеях на “холодных” катодах в связи с большими затруднениями в изготовлении аналогичных устройств с использованием острийных и лезвийных катодов. За счет феноменальной электрической проводимости, массивы УНТ могут стать источником нового поколения светодиодов, заменив кремниевые аналоги. Однако это не единственная область применения УНТ в электронике. Сенсацией последнего времени стало создание компьютера на основе углеродных нанотрубок [13]. Благодаря множеству уникальных полезных свойств, которыми обладают нанотрубки, их фундаментальные исследования будут продолжаться и далее.

Выводы

Задача создания твердотельных наноструктур с заданными свойствами и контролируемыми размерами является одной из важнейших на рубеже XXI века. Углеродные наноструктуры, согласно последним исследованиям, способны заменить кремний, ограниченность применения которого будет становиться все более ощутимой по мере развития электроники. Среди этих структур можно выделить УНТ, которые лежат в основе наноэлектроники будущего.

Конкурирующие интересы. Авторы заявляют, что конфликтов интересов в отношении авторства и публикации нет.

Авторский вклад и ответственность. Все авторы участвовали в написании статьи и полностью несут ответственность за предоставление окончательной версии статьи в печать. Окончательная версия рукописи была одобрена всеми авторами.

Список литература/References

- [1] Грек А., “Огонь, вода и нанотрубки”, *Популярная механика*, 2017, № 1, 39-47. [Grek A., “Ogon’, voda i nanotrubki”, *Populyarnaya mekhanika*, 2017, № 1, 39-47].

- [2] Дьячков П. Н., *Углеродные нанотрубки. Строение, свойства, применения*, БИНОМ. Лаборатория знаний, М., 2006, 296 с. [D'yachkov P. N., *Uglerodnyye nanotrubki. Stroeniye, svoystva, primeneniya*, BINOM. Laboratoriya znaniy, M., 2006, 296 pp.]
- [3] Дьячков П. Н., *Электронные свойства и применение нанотрубок*, БИНОМ. Лаборатория знаний, М., 2014, 488 с. [D'yachkov P. N., *Elektronnyye svoystva i primeneniye nanotrubok*, BINOM. Laboratoriya znaniy, M., 2014, 488 pp.]
- [4] Елецкий А. В., "Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства", *Успехи физических наук*, **172**:4 (2002), 401-438. [Yeletskiy A. V., "Uglerodnyye nanotrubki i ikh emissionnyye svoystva", *Uspekhi fizicheskikh nauk*, **172**:4 (2002), 401-438].
- [5] Iijima S., "Helical Microtubules of Graphitic Carbon", *Nature*, **354**:5 (1991), 56-58.
- [6] Исмагилов Р. А., *Получение и свойства углеродных трубчатых наноструктур*, автореферат дис. кандидата физико-математических наук : 01.04.07, МГУ, М., 2011, 23 с. [Ismagilov R. A., *Polucheniye i svoystva uglerodnykh tubulyarnykh nanostruktur*, avtoreferat dis. kandidata fiziko-matematicheskikh nauk : 01.04.07, MGU, M., 2011, 23 pp.]
- [7] Кац Е. А., *Фуллерены, углеродные нанотрубки и нанокластеры. Родословная форм и идей*, Либроком, М., 2014, 296 с. [Kats Ye. A., *Fullereny, uglerodnyye nanotrubki i nanoklastery. Rodoslovnaya form i idey*, Librokom, M., 2014, 296 pp.]
- [8] Москатов Е. А., *Электронная техника*, Кнорус, М., 2019, 203 с. [Moskatov Ye. A., *Elektronnaya tekhnika*, Knorus, M., 2019, 203 pp.]
- [9] *Нанотрубки для OLED* <https://www.nanonewsnet.ru/news/2011/nanotrubki-dlya-oled>. [*Nanotrubki dlya OLED* <https://www.nanonewsnet.ru/news/2011/nanotrubki-dlya-oled>.]
- [10] *Свойства нанотрубок: механические, электрические, капиллярные, магнитные. Свойства и применение углеродных нанотрубок.* <https://naruhog.ru/>. [*Svoystva nanotrubok: mekhanicheskiye, elektricheskkiye, kapillyarnyye, magnitnyye. Svoystva i primeneniye uglerodnykh nanotrubok.* <https://naruhog.ru/>.]
- [11] Томилин М. Г., Невская Г. Е., *Дисплеи на жидких кристаллах. Учеб. пособие*, Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, СПб., 2010, 108 с. [Tomilin M. G., Nevskaya G. Ye., *Displei na zhidkikh kristallakh. Ucheb. posobiye*, Sankt-Peterburgskiy gosudarstvennyy universitet informatsionnykh tekhnologiy, mekhaniki i optiki, SPb., 2010, 108 pp.]
- [12] *Углеродное будущее электроники* <https://www.ixbt.com/editorial/carbon.shtml>. [*Uglerodnoye budushcheye elektroniki* <https://www.ixbt.com/editorial/carbon.shtml>.]
- [13] *Углеродные нанотрубки. Материалы для компьютеров XXI века.* http://vivovoco.astronet.ru/VV/JOURNAL/NATURE/11_00/NANOTUBE.HTM. [*Uglerodnyye nanotrubki. Materialy dlya komp'yutеров XXI veka.* http://vivovoco.astronet.ru/VV/JOURNAL/NATURE/11_00/NANOTUBE.HTM.]
- [14] Saito Y., Uemura S., "Field emission from carbon nanotubes and its application to electron sources", *CARBON*, **2** (2000), 169-182.

Advantages of application of carbon nanotubes in displays and leds

I. I. Danilov, D. A. Buraev, A. V. Starukhin, Y. S. Krasko

Bauman Moscow state technical University (BMSTU), 105005, Moscow,
Baumanskaya 2-ya st., 5/1, Russia
E-mail: refx.dst@yandex.ru

The article discusses current issues about the advantages of using carbon nanotubes in displays and LEDs. The main properties and features of carbon nanotubes, their unique emission characteristics, which provide them with significant prospects for use as the basis of future elements in displays and LEDs, are presented. Based on the results of the analysis of various qualitative characteristics of carbon nanotubes, conclusions are drawn about the prospects of their use as the basis for future elements of nanoelectronics.

Key words: carbon, carbon nanotubes, electronics, cathodes, photon emitters, emission characteristics, displays, LEDs.

DOI: 10.26117/2079-6641-2021-34-1-105-113

Original article submitted: 08.12.2020

Revision submitted: 26.01.2021

For citation. Danilov I. I., Buraev D. A., Starukhin A. V., Krasko Y. S. Advantages of application of carbon nanotubes in displays and leds. *Vestnik KRAUNC. Fiz.-mat. nauki.* 2021, **34**: 1, 105-113. DOI: 10.26117/2079-6641-2021-34-1-105-113

Competing interests. The authors declare that there are no conflicts of interest regarding authorship and publication.

Contribution and Responsibility. All authors contributed to this article. Authors are solely responsible for providing the final version of the article in print. The final version of the manuscript was approved by all authors.

The content is published under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ru>)

© Danilov I. I. et al, 2021

Funding. The study was carried out without financial support from foundations.