

Люминесцентные исследования гибридов углеродных нанотрубок с ДНК в водной суспензии и пленке при 5–290 К

А.Ю. Гламазда, В.С. Леонтьев, А.С. Линник, В.А. Карачевцев

*Физико-технический институт низких температур им Б.И. Веркина, НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: glamazda@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 15 июля 2008 г.

Изучена высокоэнергетическая часть спектра люминесценции (1,15–1,5 эВ) пленок полупроводниковых одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) в окружении ДНК при 5–290 К. В спектре наблюдается 5 полос, обусловленных свечением отдельных нанотрубок определенной хиральности. Сравнение спектров свечения водной суспензии ОУНТ:ДНК с пленкой, полученной при осаждении этой суспензии на подложку, показало, что в спектре люминесценции пленки при 290 К наблюдается уширение полос и смещение их максимумов в низкоэнергетическую область относительно спектра суспензии. Понижение температуры пленки сопровождается возрастанием интенсивности свечения, уменьшением ширины спектральных полос и сдвигом их в высокоэнергетическую область. Получена температурная зависимость свечения наиболее интенсивной полосы в спектре, расположенной на 1,229 эВ и обусловленной свечением нанотрубок хиральности (6, 5). Обсуждаются возможные причины, приводящие к наблюдаемым температурным изменениям в спектре свечения нанотрубок.

Досліджено високоенергетичну частину спектра люмінесценції (1,15–1,5 еВ) плівок напівпровідникових одностінних вуглецевих нанотрубок (ОВНТ) в оточенні ДНК при 5–290 К. В спектрі спостерігається 5 смуг, що обумовлені світінням окремих нанотрубок визначеної хіральності. Проведений порівняльний аналіз спектрів світіння водної суспензії ОВНТ:ДНК з плівкою, яка отримана при осадженні цієї суспензії на підкладку, показав, що в спектрі люмінесценції плівки при 290 К спостерігається збільшення ширини смуг та зсув їх максимумів у низкоенергетичну область відносно спектра суспензії. Зниження температури плівки супроводжується зростанням інтенсивності світіння, зменшенням ширини спектральних смуг та зсувом їх в високоенергетичну область. Отримано температурну залежність світіння найбільш інтенсивної смуги в спектрі, яка розташована на 1,229 еВ і обумовлена світінням нанотрубок хіральності (6, 5). Обговорюються можливі причини, які призвели до температурних змін, що спостерігалися в спектрі світіння нанотрубок.

PACS: 78.67.Ch Нанотрубки.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, электрон-фононное взаимодействие, низкотемпературная люминесценция, тонкие пленки.

Введение

Одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) представляют собой новый класс материалов, обладающих уникальными свойствами и большими потенциальными возможностями в нанотехнологии [1]. В последние годы появился значительный интерес к использованию этого наноматериала в биологии и медицине [2]. Уникальные физические свойства нано-

трубок в сочетании с распознающими способностями биомолекул могут привести к созданию миниатюрных биологических устройств.

В зависимости от диаметра ОУНТ обладают свойствами металла или полупроводника. Открытая в 2002 году люминесценция полупроводниковых нанотрубок в ближнем инфракрасном диапазоне стала одной из информативных методик исследования ОУНТ [3]. В валентной зоне и зоне проводимости имеются пики плот-

ности электронных состояний (особенности Ван Хофа), между которыми и осуществляются переходы с поглощением и излучением фотона в полупроводниковых нанотрубках. Энергия фотона равна ширине запрещенной зоны полупроводниковых ОУНТ (E_{11}^S) [4].

В обычных условиях нанотрубки формируют жгуты благодаря сильному вандерваальсовому взаимодействию между отдельными нанотрубками. В жгутах нанотрубки металлического типа проводимости тушат свечение полупроводниковых ОУНТ. Жгуты удается расщепить в водной среде при ультразвуковом диспергировании в присутствии поверхностно-активных веществ или воднорастворимых полимеров, например ДНК [5–7]. Этот полимер накручивается на ОУНТ, делает ее поверхность гидрофильной благодаря заряженному сахаро-фосфатному остову. Полимер препятствует повторной агрегации нанотрубок в жгуты после завершения ультразвукового воздействия [5–7].

Люминесценция нанотрубок в водной суспензии очень сильно подвержена влиянию внешнего окружения, варьированию самого поверхностно-активного вещества и свойств раствора (рН, ионной силы и т.д.). При осаждении суспензии на подложку возникает проблема удержания нанотрубок от слипания в жгуты. ДНК довольно успешно справляется с этой задачей, этот полимер, скорее всего, остается на нанотрубке при осаждении, выполняя роль прослойки между отдельными нанотрубками. Об этом свидетельствует люминесценция нанотрубок в пленке, указывающая на отсутствие агрегации металлических и полупроводниковых нанотрубок [8]. Спектр люминесценции ОУНТ представляет собой ряд пиков, обусловленных высвечиванием нанотрубок разной хиральности (диаметра), некоторый набор которых всегда получается при синтезе нанотрубок. Используя соответствующую таблицу [9], полосы в спектре свечения можно идентифицировать с ОУНТ, которой соответствуют определенные индексы хиральности (n, m), а также определить параметр q , который равен остатку от деления $(n - m)/3$ (при $q = 0$ нанотрубка имеет металлический тип проводимости).

Одним из важных внешних параметров, влияющих на люминесцентные свойства нанотрубок, является температура. Поскольку использование полимера или поверхностно-активного вещества ограничивает применение высоких температур, то наиболее перспективным является применение низких температур. Ее влияние на нанотрубки носит двойной характер: во-первых, за счет температурного расширения (сжатия) меняются свойства самих нанотрубок, а во-вторых, при изменении температуры изменяются характеристики внешнего окружения нанотрубок и величина его воздействия на ОУНТ.

В первых низкотемпературных исследованиях люминесценции нанотрубок производилось быстрое замораживание водных суспензий нанотрубок с по-

верхностно-активными веществами [10,11]. В этих исследованиях в диапазоне температур 300–1,5 К наблюдался сдвиг полос свечения нанотрубок как в высоко-, так и низкоэнергетическую область до 20 мэВ в зависимости от хиральности нанотрубок. Направление смещения зависело от значения q , при $q = 1$ полосы сдвигались в низкоэнергетическую область, а при $q = 2$ — в противоположном направлении.

Такую зависимость направления сдвига полос и изменения ширины запрещенной зоны от температуры и хиральности нанотрубок объясняет теория модуляции ширины запрещенной зоны под малым механическим напряжением, разработанная Янгом и Хэном [12]. Существенной проблемой в этих исследованиях являлось наличие в образце льда, который может сильно изменять величину механического воздействия на нанотрубку. Смещение полос в спектрах свечения ОУНТ при низких температурах, которое наблюдалось в работе [10], может быть вызвано и комбинацией торсионных и аксиальных механических напряжений, создаваемых льдом, на нанотрубки, поскольку коэффициент температурного расширения льда больше, чем у нанотрубок.

Ряд трудностей с влиянием внешнего окружения на эмиссионные свойства ОУНТ удается избежать при выращивании отдельных нанотрубок на подложках [13,14], на которых эффект окружения минимизирован. В спектрах свечения таких ОУНТ наблюдалось смещение полос только в высокоэнергетический диапазон, а также уменьшение их полуширин при понижении температуры от 300 до 10 К.

Следует отметить малое количество публикаций, посвященных влиянию низких температур на люминесцентные свойства как свободных нанотрубок, так и находящихся в окружении поверхностно-активных веществ. В связи с этим существует острая необходимость в расширении спектра подобного типа исследований. Исследование влияния низких температур на люминесценцию нанотрубок, находящихся на подложке в полимерном окружении в отсутствие воды, до настоящего времени не проводилось. В данной работе приведены предварительные результаты изучения влияния низких температур на спектры пленок ОУНТ, полученных при осаждении и высушивании нанотрубок из водной суспензии с ДНК на подложке.

Детали эксперимента

ОУНТ были получены методом HiPCO (Carbon Nanotechnologies, Houston, USA) и очищены (около 99% чистоты) методом, подробно описанном в статье [15]. Водная суспензия ОУНТ с дезоксирибонуклеиновой кислотой (ДНК) была получена после обработки ультразвуком (7–10 мин) ОУНТ в воде с добавлением однонитевой ДНК и последующим центрифугированием с

угловым ускорением 120 000g (40 мин). Однонитевая ДНК была получена из двухнитевого полимера (экстрагированной из эритроцитов цыплят, Reanal, Будапешт, Венгрия) методом полного расплавления и последующего охлаждения. Электрофорез фрагментов ДНК показал, что их средняя длина составляет 200-500 пар оснований. Соотношение концентрации ДНК к ОУНТ составило 5:1. Концентрация нанотрубок в растворе варьировалась в пределах 0,05–0,08 мг/мл.

Пленки ОУНТ были получены осаждением водных суспензий на кремниевую подложку с последующей сушкой под струей теплого воздуха.

Спектры люминесценции ОУНТ возбуждались твердотельным лазером с длиной волны излучения 532 нм (2,33 эВ). Регистрация свечения ОУНТ в спектральном интервале 1,15–1,45 эВ в ближнем ИК диапазоне проводилась с помощью фотоэлектронного умножителя ФЭУ-83, работающего в режиме счета отдельных фотонов. Выделение спектра свечения одностенных нанотрубок обеспечивалось спектрометром ДФС-12 с обратной линейной дисперсией 0,5 нм/мм. Луч лазера фокусировался в пятно диаметром около 100 мкм, при этом плотность мощности не превышала 25 Вт/см². Использование такой малой плотности мощности возбуждающего светового потока позволило избежать влияния лазерного излучения на свойства образца. Низкотемпературные исследования проводились в оптическом криостате в парах гелия.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1,а приведена высокоэнергетическая часть спектра свечения полупроводниковых ОУНТ в водной суспензии с ДНК в диапазоне 1,15–1,45 эВ при возбуждении лазером с длиной волны $\lambda = 532$ нм (2,33 эВ). Спектральная привязка осуществлялась по линии возбуждения, проявляющейся во втором порядке. В спектрах эта линия обозначена как (*). Полосы спектров люминесценции были разложены на составляющие симметричные линии, описываемые функцией Лоренца. Параметры лоренцианов — спектральное положение максимумов $h\nu$, полуширина линий $\Delta\Gamma$, относительная интегральная интенсивность полос S — приведены в табл. 1. На основании полученных значений пиков полос и таблицы значений хиральности нанотрубок в зависимости от энергии перехода [9] определена хиральность нанотрубок (n, m), свечение которых наблюдается в спектре. Положения пиков всех полос люминесценции ОУНТ в суспензии с ДНК смещены в низкоэнергетическую область в среднем на 25 мэВ относительно их положения в спектре нанотрубок, наблюдаемого в водной суспензии в окружении поверхностно-активного вещества додецил сульфат натрия (ДСН) [15]. Это может быть обусловлено как другой величиной взаимодействия нанотрубки и поли-

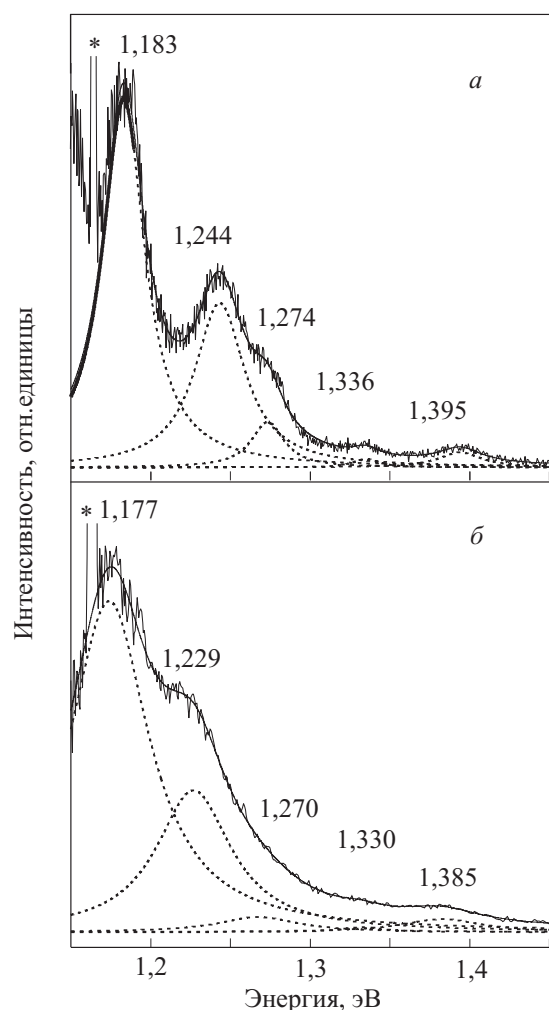


Рис. 1. Спектры свечения ОУНТ в водной суспензии (а) и в пленке (б) с ДНК, зарегистрированные при возбуждении твердотельным лазером с $\lambda = 532$ нм и $T = 290$ К. Аппроксимация спектров люминесценции была проведена суммой пяти лоренцианов. (*) отмечена линия возбуждения, проявляющаяся в спектре за счет второго порядка дифракционной решетки спектрометра.

мера, так и тем, что полимер может не полностью покрывать поверхность нанотрубки, в отличие от поверхностно-активного вещества, и на ней остаются участки поверхности трубки, которые взаимодействуют с водным окружением [7]. Контакт поверхности нанотрубки с водой как раз и может приводить к сдвигу уровней в низкоэнергетическую область за счет изменения диэлектрического окружения нанотрубки. Как следует из табл. 1, полуширина полос $\Delta\Gamma$ в спектре свечения ОУНТ в суспензии составляет менее 35 мэВ.

После осаждения водной суспензии нанотрубок с ДНК на подложку нам удалось зарегистрировать свечение ОУНТ, находящихся в полученной пленке (рис. 1,б). Для аппроксимации спектра свечения ОУНТ в пленке с ДНК мы использовали, как и для водных суспензий, сумму пяти лоренцианов. Результаты аппроксимации также приведены в табл. 1. В спектре

Таблица 1. Спектральное положение максимумов E_{11}^S , полуширина $\Delta\Gamma$ на полувывоте полосы и относительная интегральная интенсивность лоренцианов, которые были использованы для аппроксимации спектра свечения полупроводниковых ОУНТ с ДНК в водной суспензии и пленке. (n, m) обозначают индексы хиральности, q — параметр нанотрубок [9].

(n, m)	q	ОУНТ+ДНК (суспензия)			ОУНТ+ДНК (пленка, 290 К)			ОУНТ+ДНК (пленка, 92 К)			ОУНТ+ДНК (пленка, 5 К)		
		E_{11}^S , эВ	$\Delta\Gamma$, мэВ	S	E_{11}^S , эВ	$\Delta\Gamma$, мэВ	S	E_{11}^S , эВ	$\Delta\Gamma$, мэВ	S	E_{11}^S , эВ	$\Delta\Gamma$, мэВ	S
(7, 5)	2	1,183±0.0001	34	61	1,177±0.0002	59	66	1,181±0.0002	51	69	1,182±0.0001	45	63
(6, 5)	1	1,244±0.0004	37	29	1,229±0.0002	58	28	1,238±0.0005	46	26	1,240±0.0003	43	27
(8, 3)	2	1,274±0.0007	25	6	1,270±0.003	51	3	1,284±0.001	31	2	1,283±0.001	40	5
(9, 1)	2	1,336±0.002	23	1	1,330±0.004	55	1	1,343±0.003	39	1	1,335±0.001	33	1
(6, 4)	2	1,395±0.002	35	3	1,385±0.002	58	2	1,394±0.001	36	2	1,397±0.0006	50	4

свечения пленки ОУНТ с ДНК наблюдается увеличение полуширины полос примерно в два раза и их смещение в низкоэнергетическую область на 4–15 мэВ относительно максимумов полос, наблюдаемых в спектре свечения ОУНТ в водной суспензии. Сдвиг полос может быть обусловлен возникновением механического напряжения на нанотрубке, создаваемого полимером, появление которого в пленке происходит при высыхании суспензии. Это предположение подтверждает сдвиг полосы тангенциальной моды в высокочастотный диапазон в спектре резонансного комбинационного рассеяния нанотрубок в пленке по сравнению с водной суспензией [8].

При понижении температуры пленки происходит уменьшение ширины спектральных полос, о чем свидетельствует даже визуальное сравнение спектров (рис.2), полученных при комнатной и низких температурах (92 и 5 К). Это подтверждает аппроксимация экспериментальных спектров, согласно которой происходит уменьшение ширины полос и их сдвиг в высокоэнергетическую область независимо от хиральности нанотрубок. Величина сдвига для каждой полосы различная и варьируется от 4 до 14 мэВ (табл.1). При понижении от комнатной температуры до гелиевой величина сдвига полос свечения небольшая, в несколько раз меньше, чем это наблюдалось ранее для свободных нанотрубок [16]. Уменьшение сдвига полос свечения нанотрубок при понижении температуры связывают с диэлектрической экранировкой внешним окружением нанотрубок [16].

Смещение полос в спектрах свечения нанотрубок, происходящее при понижении температуры, может быть обусловлено таким общим фактором, как уменьшение электрон-фононного взаимодействия. При наличии внешнего окружения на смещение полос влияют различные параметры температурного расширения (сжатия) нанотрубки и окружения, что вызыва-

ет в трубке механические напряжения различного типа [17,18]. Теоретические расчеты указывают, что в первом случае при понижении температуры будет происходить монотонный сдвиг полос в высокоэнергетическую область независимо от q , однако вблизи гелиевых температур проявится слабая зависимость от этого параметра [17,18]. Люминесцентные исследования нанотрубок, находящихся во внешнем окружении [10], показали, что при понижении температуры прослеживается зависимость направления смещения полос свечения ОУНТ от величины q , связанная в основном с температурным расширением льда. В полученном нами спектре имеется одна полоса свечения нанотрубок с $q = 1$, а остальные четыре полосы нанотрубок с $q = 2$. Отметим, что все пять полос сдвигаются в высокоэнергетическую область. Хотя это довольно малый набор нанотрубок различного типа и какие-либо выводы, связанные с хиральностью нанотрубок следует делать с осторожностью, мы, тем не менее, полагаем, что отсутствие воды в исследуемых пленках может ослабить влияние термического расширения окружения на нанотрубку и основным фактором, влияющим на температурный сдвиг полос в спектре, скорее всего, является изменение электрон-фононного взаимодействия в нанотрубках.

Ширина полосы свечения также зависит от величины электрон-фононного взаимодействия в нанотрубке и величины внешнего механического напряжения, создаваемого окружением. Довольно сильное уменьшение ширины полос свечения при понижении температуры (табл.1), скорее всего, указывает на уменьшение механического напряжения, создаваемого полимером при понижении температуры.

Нами была получена температурная зависимость свечения наиболее интенсивной полосы в спектре, расположенной на 1,229 эВ и обусловленной свече-

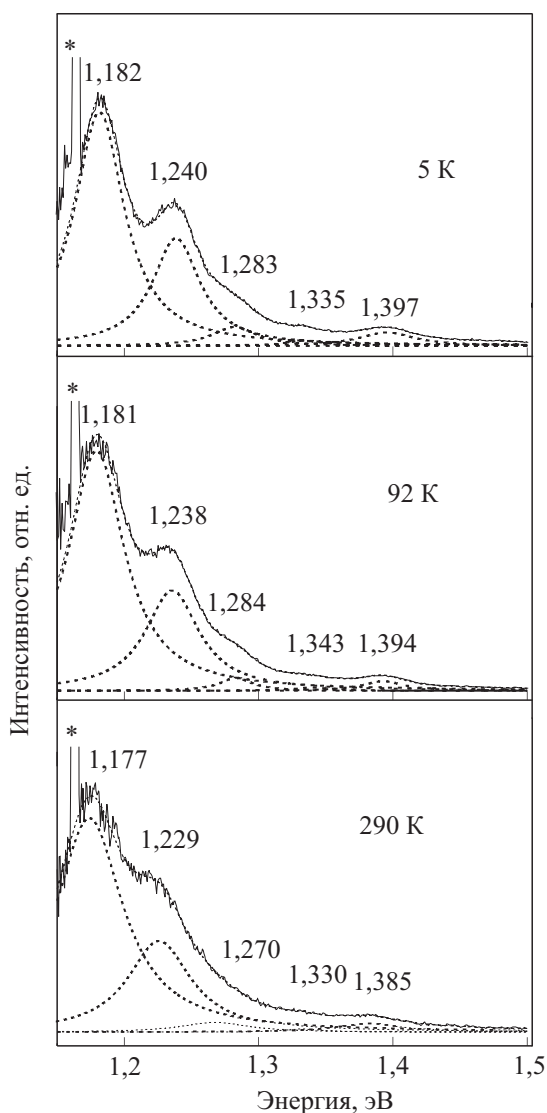


Рис. 2. Спектры свечения пленок ОУНТ с ДНК, зарегистрированные при различных температурах. Аппроксимация спектров люминесценции проведена пятью лоренцианами. Возбуждение спектров осуществлялось твердотельным лазером, $\lambda = 532$ нм.

нием нанотрубок хиральности (6, 5) (рис. 3). При понижении температуры пленки до 5 К наблюдается возрастание интенсивности свечения более чем в 2,5 раза. Отметим, что наибольший прирост интенсивности свечения происходит в интервале 60–5 К. Похожее температурное поведение интенсивности отмечено ранее для быстро замороженных растворов нанотрубок с ДНК [10], и, скорее всего, это связано с уменьшением безызлучательных процессов при понижении температуры.

Заключение

При осаждении водной суспензии нанотрубок с ДНК происходит значительное уширение полос люминесценции (почти в 2 раза) и смещение их макси-

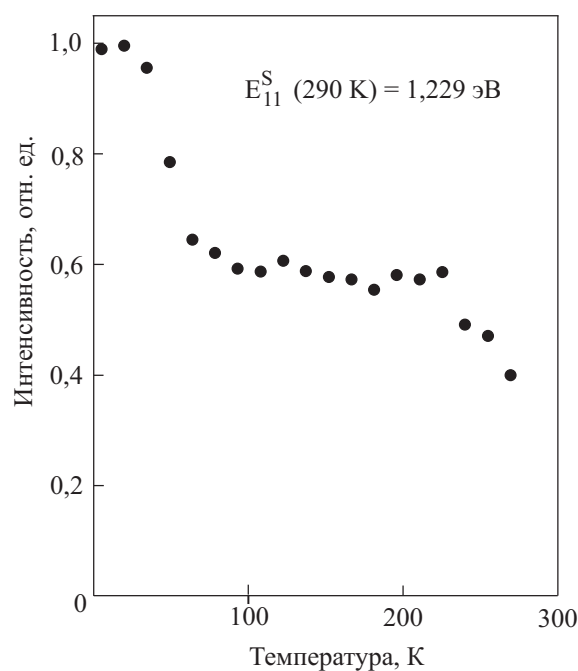


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности свечения ОУНТ с индексами хиральности (6, 5).

мумов в низкоэнергетическую область. Наблюдаемая трансформация в спектре, вероятнее всего, связана с возрастанием механического напряжения в нанотрубках, создаваемого полимером в пленке.

Понижение температуры пленки нанотрубок от 290 до 5 К сопровождается возрастанием более чем в 2,5 раза интенсивности свечения, уменьшением ширины спектральных полос и сдвигом всех полос независимо от их хиральности в высокоэнергетическую область. Величина сдвига всех полос различная и варьируется от 4 до 14 мэВ. Поскольку отсутствует зависимость направления сдвига от хиральности нанотрубок, обнаруженный сдвиг полос в спектре свечения пленок нанотрубок с ДНК с понижением температуры, скорее всего, связан с уменьшением электрон-фононного взаимодействия в нанотрубках. Довольно сильное уменьшение ширины полос свечения при понижении температуры может быть обусловлено уменьшением механического напряжения, создаваемого полимером при понижении температуры.

1. A. Guiseppi-Elie, Ch. Lei, and R.H. Baughman, *Nanotechnology* **13**, 559 (2002).
2. *Nanomaterials for Biosensors*, C. Kumar (ed.) Wiley-VCH Verlag GmbH&Co/KGaA (2007).
3. S.M. Bachilo, M.S. Strano, C. Kittrell, R.H. Hauge, R.E. Smalley, and R.B. Weisman, *Science* **298**, 2361 (2002).
4. M.S. Dresselhaus and P.C. Eklund, *Adv. Phys.* **49**, 705 (2000).
5. V.C. Moore, M.S. Strano, E.H. Haroz, R.H. Hauge, R.E. Smalley, J. Schmidt, and Y. Talmon, *Nano Lett.* **3**, 1379 (2003).

6. M. Zheng, A. Jagota, E.D. Semke, B.A. Diner, R.S. Mclean, S.R. Lusting, R.E. Richardson, and N.G. Tassi, *Nature Materials* **2**, 338 (2003).
7. M.S. Strano, M. Zheng, A. Jagota, G.B. Onoa, D.A. Heller, P.W. Barone, and M.L. Usrey, *Nano Lett.* **4**, 543 (2004).
8. V.A. Karachevtsev, A.Yu. Glamazda, U. Dettlaff-Weglikowska, V.S. Leontiev, P.V. Mateichenko, S. Roth, and A.M. Rao, *Carbon* **44**, 1292 (2006).
9. R.B. Weisman and S.M. Bachilo, *Nano Lett.* **3**, 1235 (2003).
10. K. Arnold, S. Lebedkin, O. Kiowski, F. Hennrich, and M.M. Kappes, *Nano Lett.* **4**, 2349 (2004).
11. P. Finnie, Y. Homma, and J. Lefebvre, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 247401 (2005).
12. L. Yang and J. Han, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 154 (2000).
13. J. Lefebvre, P. Finnie, and Y. Homma, *Phys. Rev.* **B70**, 045419 (2004).
14. O. Kiowski, S. Lebedkin, F. Hennrich, and M.M. Kappes, *Phys. Rev.* **B76**, 075422 (2007).
15. U. Dettlaff-Weglikowska, J.-M. Benoit, P.-W. Chiu, R. Graupner, S. Lebedkin, and S. Roth, *Current Appl. Phys.* **2**, 497 (2002).
16. O. Kiowski, S. Lebedkin, F. Hennrich, S. Malik, H. Rösner, K. Arnold, C. Sürgers, and M.M. Kappes, *Phys. Rev.* **B76**, 075422 (2007).
17. R.B. Capaz, C.D. Spataru, P. Tangney, M.L. Cohen, and S.G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 036801 (2005).
18. S.B. Cronin, Y. Yin, A. Walsh, R.B. Capaz, A. Stolyarov, P. Tangney, M.L. Cohen, S.G. Louie, A.K. Swan, M.S. Unlu, B.B. Goldberg, and M. Tinkham, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 127403 (2006).

Luminescence study on hybrids of carbon nanotubes with DNA in water suspension and film at 5–290 K

A.Yu. Glamazda, V.S. Leontiev, A.S. Linnik, and V.A. Karachevtsev

A high energy region of the luminescence spectrum (1.15–1.5 eV) taken from the films of semi-conducting single-walled carbon nanotubes (SWNTs) in DNA surrounding has been studied at 5–290 K. The spectrum displays 5 bands, induced by luminescence of some nanotubes of appropriate chirality. The comparison of the luminescence spectra of the SWNTs:DNA water suspension with those of the film obtained by precipitating the suspension onto a substrate reveals that at 290 K the luminescence spectrum of the film exhibits the bands broadening their peaks shift to a low-energy region, in comparison to the suspension spectrum. A decrease of the film temperature is followed by a rise of the luminescence intensity, a narrowing of the spectral bands and their shift to a high-energy region. The temperature dependence of luminescence was obtained for the most intensive 1.229 eV band conditioned by the luminescence of nanotubes of (6, 5) chirality. Possible reasons, for the temperature changes observed in the nanotube luminescence spectrum are discussed.

PACS: 78.67.Ch Nanotubes.

Keywords: carbon nanotubes, electron-phonon interaction, low-temperature luminescence, thin films.