

12,18

Структура и электрофизические свойства многостенных углеродных нанотрубок, подвергнутых облучению ионами аргона

© Е.В. Князев¹, В.В. Болотов^{1,2}, К.Е. Ивлев¹, С.Н. Поворозник^{1,3}, В.Е. Кан¹, Д.В. Соколов¹

¹ Омский научный центр СО РАН,
Омск, Россия

² Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,
Омск, Россия

³ Омский государственный технический университет,
Омск, Россия

E-mail: knyazev@obisp.oscsbras.ru

(Поступила в Редакцию 25 сентября 2018 г.)

Методами комбинационного рассеяния света, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, электрофизическими методами исследуется влияние радиационных дефектов на морфологию, структуру и электрофизические характеристики многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ). После облучения ионами аргона наблюдается деградация структуры нанотрубок. Отжиг в инертной среде приводит к частичному восстановлению структуры нанотрубок. При этом в их стенках наблюдается локализация участков с восстановленной графеновой структурой и участков, насыщенных протяженными дефектами, искривляющих графеновые слои стенок МУНТ. Такое изменение структуры приводит к резкому снижению проводимости многостенных углеродных нанотрубок.

Работа выполнена с использованием оборудования Омского центра коллективного пользования (ОмЦКП СО РАН) по государственному заданию ОНЦ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы по направлению II.9, проект № II.9.2.1 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210227-8) при частичной поддержке гранта РФФИ № 16-08-00763 А и при финансовой поддержке РФФИ и Субъекта РФ Омской области в рамках научного проекта № 18-48-550009 р_а.

DOI: 10.21883/FTT.2019.03.47252.259

1. Введение

Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) являются материалом, который пользуется повышенным интересом исследователей и имеет широкое практическое применение в микро- и нано-электронных устройствах [1,2]. Высокая механическая прочность, широкий диапазон получаемой проводимости, химическая инертность, развитая поверхность ансамблей многостенных углеродных нанотрубок делают их пригодными для изготовления анодов литий-ионных батарей, электродов суперконденсаторов, газочувствительных слоев газовых сенсоров и т.д. [3,4].

Применение МУНТ в различных областях техники подразумевает возможность управления свойствами нанотрубок и получения материала с требуемыми параметрами. Так материал для электродов суперконденсаторов должен обладать низкими значениями сопротивления и высокой химической инертностью [5]. В свою очередь, когда необходимо использование МУНТ в качестве армирующей структуры для чувствительных слоев газовых наносенсоров, от материала — носителя требуется более высокое сопротивление [2] и химическая активность. Однако до настоящего времени синтез нанотрубок с определенными свойствами остается сложной задачей. Наиболее распространенными методами получения уг-

леродных нанотрубок являются дуговой разряд, лазерная абляция и химическое осаждение (Chemical vapor deposition, CVD). Основную долю трубок, полученных методом химического осаждения, составляют МУНТ. Последние обладают высокой проводимостью, низкой сорбционной способностью и низкой химической активностью, что ограничивает их применение, например, в качестве газочувствительных слоев сенсорных наноструктур [2,6].

Структурные особенности углеродных нанотрубок определяют их свойства. В ряде теоретических и экспериментальных работ показано влияние дефектов структуры трубок на их электрофизические свойства [7–9]. Можно предполагать, что управление дефектным составом МУНТ позволит получать нанотрубки с необходимыми для конкретных целей электрофизическими свойствами. Достаточно эффективным способом введения дефектов в структуру МУНТ является облучение потоком заряженных частиц [10]. При этом основными видами вводимых дефектов являются вакансионные дефекты и междоузельные атомы углерода. Известно, что введение вакансии в графеновый слой вызывает перестройку его структуры в области дефекта, а междоузельные атомы углерода оказываются вне графеновой плоскости и, в случае МУНТ, могут образовывать химическую связь между стенками [11]. Помимо фор-

мирования вакансий и междоузлий, облучение пучками высокоэнергетичных частиц может стимулировать переход углерода от sp^2 -гибридизованного состояния к sp^3 -гибридизации [12,13]. В свою очередь, термический отжиг в инертной среде приводит к миграции вакансионных дефектов в стенках МУНТ, что может привести как к восстановлению структуры графеновых стенок, так и к образованию в них мультивакансионных дефектов [14–15].

Таким образом, комбинация ионного облучения и термических обработок является эффективным методом воздействия на морфологию и свойства МУНТ, и может использоваться для направленного изменения электрофизических свойств углеродных нанотрубок. Целью настоящей работы было исследование структуры МУНТ при радиационных и термических обработках и её связи с электрофизическими свойствами индивидуальных нанотрубок и их ансамблей.

2. Эксперимент

В данной работе исследовались ограниченные массивы МУНТ подверженные воздействию пучка ионов аргона с последующей температурной обработкой в инертной среде с целью проследить изменения морфологии и структуры, а так же оценить влияние данных обработок на электрофизические свойства многостенных углеродных нанотрубок. Слои МУНТ синтезировались методом CVD при пиролизе ацетонитрила, катализатором служили частицы железа, образующиеся в результате разложения ферроцена. Полученные таким образом МУНТ ориентированы нормально к ростовой подложке [6]. После синтеза образцы подвергались отжигу на воздухе при температуре 390°C в течение 2 h для удаления аморфного углерода, формирующегося во время синтеза слоев МУНТ. После термической обработки проводилась химическая очистка образцов в HCl (40%, 24 h) для удаления частиц катализатора с поверхности МУНТ. Очищенные МУНТ диспергировались в ультразвуковой ванне и полученная суспензия на основе этанола наносилась спрей-методом на поверхность монокристаллического кремния. В объеме полученного ансамбля нанотрубки располагаются преимущественно копланарно поверхности, за счет чего повышается эффективность ионного воздействия.

Проводилось облучение ионами аргона энергией 5 keV, доза — $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Термоотжиги проводились в атмосфере аргона при температуре 900°C в течение 30 min.

Структура МУНТ исследовалась методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием электронного микроскопа JEOL JEM-2100, растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JEOL JSM-6610 LV и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) с использованием рамановского фурье-спектрометра BRUKER RFS-100/s.

Тестовые структуры для электрофизических измерений представляли собой систему встречноштыревых золотых контактов (расстояние между проводниками — $5 \mu\text{m}$), между которыми спрей-методом помещались разреженные ансамбли МУНТ. Измерения проводились на LCR-метре Agilent E4980. Изменение проводимости МУНТ оценивалось по вольт-амперным характеристикам (ВАХ) тестовых структур.

3. Результаты

Исходные МУНТ обладают металлическим характером проводимости, о чем свидетельствует линейный характер ВАХ тестовых структур (рис. 1). Исследования электрофизических свойств МУНТ показывают, что после каждого типа воздействия наблюдается существенное снижение проводимости нанотрубок и их ансамблей (таблица). Так сопротивление ансамбля исходных МУНТ составляет $\sim 0.16\text{--}4 \text{ K}\Omega$, что сопоставимо с литературными данными [10].

Облучение углеродных нанотрубок ионами аргона привело к росту сопротивления с $\sim 4 \text{ K}\Omega$ до $55 \text{ K}\Omega$. Такой эффект, вероятно, связан с введением точечных дефектов в структуру нанотрубок, которые являются центрами рассеяния и существенно снижают подвижность носителей заряда. Термическая обработка в инертной атмосфере аргона предварительно облученных нанотрубок также существенно увеличивает сопротивление исследуемого ансамбля МУНТ до $\sim 0.4\text{--}2.5 \text{ M}\Omega$. Отжиги в инертной атмосфере МУНТ, насыщенных радиационными дефектами, приводят к восстановлению

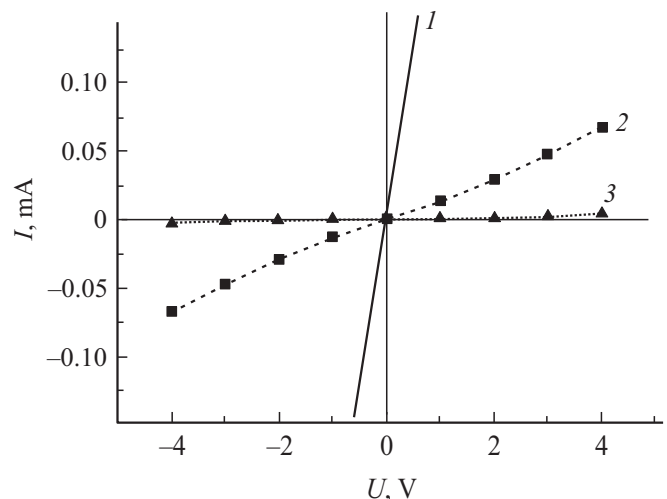


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики тестовых структур ограниченных массивов МУНТ. 1 — ограниченный массив МУНТ до ионных и температурных обработок (образец № 3); 2 — массив МУНТ, подверженный облучению ионами Ag^+ (образец № 4); 3 — массив МУНТ, подверженный облучению ионами Ag^+ , с последующей термической обработкой в атмосфере Ar (образец № 8).

Сопротивление ограниченного ансамбля МУНТ до и после воздействия

Тип воздействия	МУНТ до ионных и температурных обработок			МУНТ, подверженные облучению ионами Ag^+			МУНТ, подверженные облучению ионами Ag^+ , с последующей термической обработкой в атмосфере Ar			
	Образец, №	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Сопротивление ансамбля МУНТ (R , к Ω)	3.89	0.5	0.16	55	5.4	11.7	400	2600	960	

графеновых слоев за счет рекомбинации точечных дефектов [14], однако экстремальный рост сопротивления указывает на дальнейшую трансформацию структурных дефектов в стенках нанотрубок.

Для оценки влияния ионного воздействия и термических обработок на структуру МУНТ была использована интегральная методика комбинационного рассеяния света.

В спектрах КРС исходных ансамблей МУНТ (рис. 2, кривая 1) присутствуют интенсивные D - и G -полосы, характерные для графитоподобных материалов [6,16]. G -полоса в спектре исходного слоя МУНТ имеет мак-

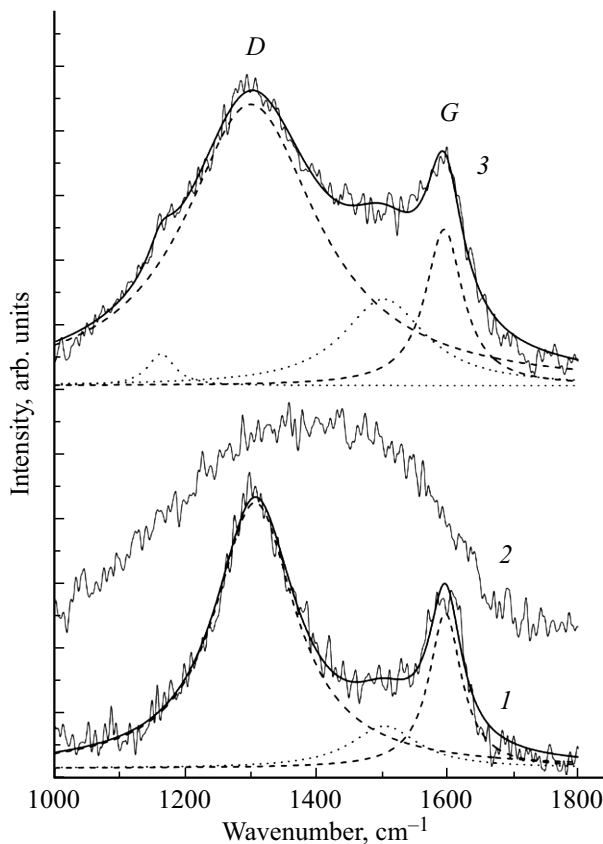


Рис. 2. Спектры КРС ограниченных массивов МУНТ: 1 — массив МУНТ до ионных и температурных обработок; 2 — массив МУНТ, подверженный облучению ионами Ag^+ ; 3 — массив МУНТ, подверженный облучению ионами Ag^+ , с последующей термической обработкой в атмосфере Ar.

симум при 1583 cm^{-1} , характерный для высокоупорядоченных углеродных материалов с sp^2 -гибридизацией. Анализ спектра исходных МУНТ (см. рис. 1, кривая 1) выявляет полосу при 1500 cm^{-1} , свидетельствующую о наличии аморфного углерода в образце [16]. При воздействии пучка ионов аргона происходит практически полное разупорядочение структуры МУНТ, о чем свидетельствуют исчезновение выделенных D - и G -полос в спектрах КРС и появление на их месте широкой полосы, характерной для аморфного углерода (см. рис. 2, кривая 2). В спектрах КРС образцов, подверженных отжигу при 900°C после облучения, надежно идентифицируются D - и G -полосы, что говорит об изменении структуры дефектных УНТ при термообработке (см. рис. 2, кривая 3). При детальном анализе спектра можно выделить полосу при $1100\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$. Ее наличие можно связать с присутствием в слоях фракции sp^3 -гибридизованного углерода [17]. В спектрах слоев МУНТ после облучения и отжига также присутствует широкая полоса при 1500 cm^{-1} . Это свидетельствует о неполном восстановлении графеновой структуры МУНТ с образованием дефектных областей в стенках нанотрубок, атомы углерода в которых являются четырехкоординированными.

По данным РЭМ, исходные ансамбли МУНТ состояли из нанотрубок с диаметрами $20\text{--}100\text{ nm}$ (рис. 3, *a*), при этом большая часть трубок ($\sim 85\%$) имеет внешний диаметр от 20 до 60 nm . На РЭМ-изображениях слоя МУНТ видно, что трубки располагаются преимущественно параллельно подложке, образуя сеть со множеством пересечений трубок, что обусловлено методом нанесения МУНТ на подложку. Толщина слоя нанотрубок варьировалась от 1 до $5\text{ }\mu\text{m}$.

В результате воздействия ионов Ag^+ на ансамбли МУНТ, наблюдается значительное уменьшение числа трубок с диаметром менее 40 nm (рис. 2, *b*). Большинство нанотрубок приобрело значительную неравномерность по внешнему диаметру. У отдельных трубок толщина меняется от 80 до 30 nm . В ряде случаев, в местах соприкосновения двух или более трубок наблюдаются спаивание трубок между собой с образованием перепонки между ними, а также образование жгутов МУНТ. Помимо этого появляются многочисленные обрывы трубок, имеющие округлую форму и размер $70 \pm 20\text{ nm}$. Эти обрывы произошли, вероятно,

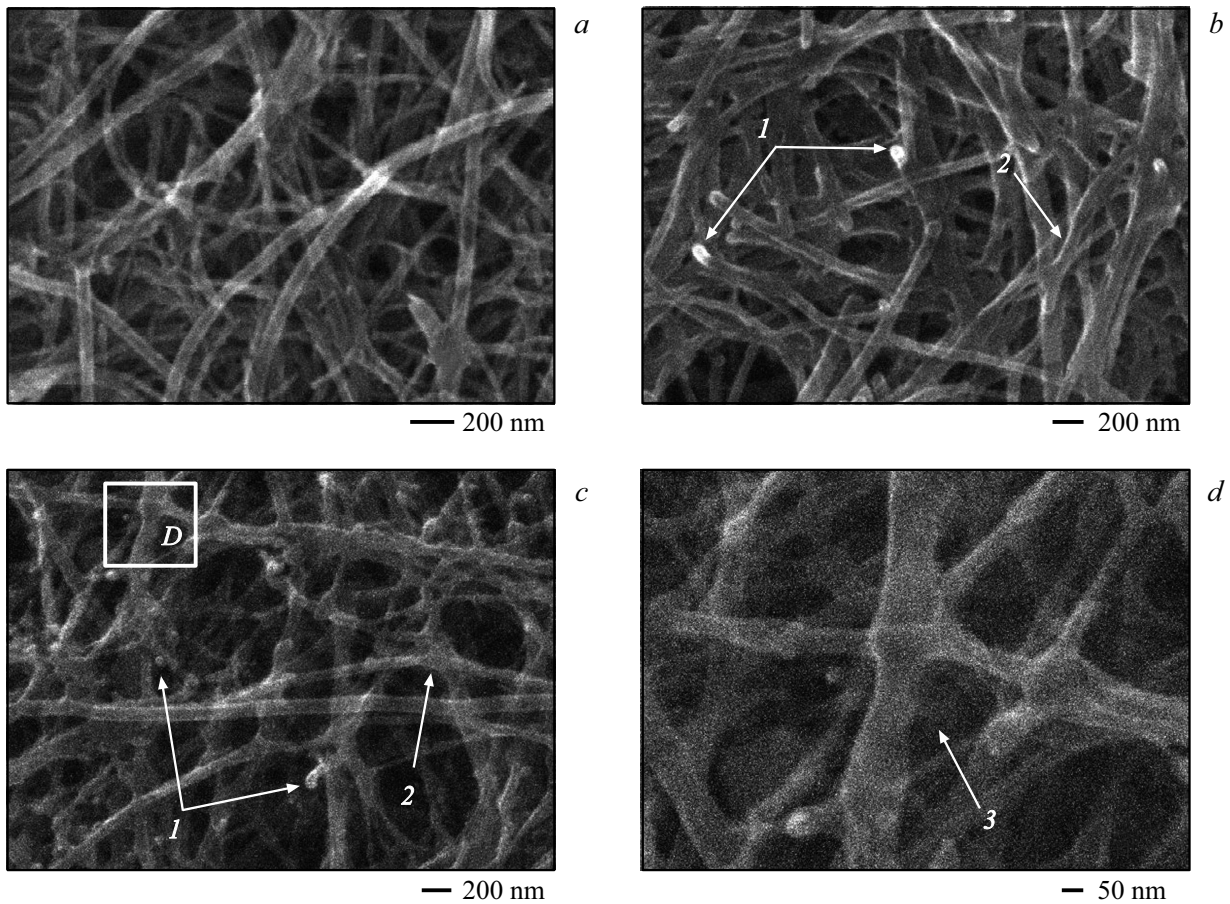


Рис. 3. РЭМ-изображение ансамбля МУНТ. *a* — массив МУНТ до ионных и температурных обработок; *b* — массив МУНТ, подверженный облучению ионами Ag^+ ; *c* — массив МУНТ, подверженный облучению ионами Ag^+ , с последующей термической обработкой в атмосфере Ar ; *d* — выделенный фрагмент с рис. 3, *c*. 1 — обрывы трубок; 2 — спайки двух и более углеродных трубок; 3 — изменение диаметра трубки.

при локальном распылении дефектных участков МУНТ в процессе облучения. (рис. 3, *b*).

Термические обработки приводят к миграции дефектов, поэтому следует ожидать дальнейшей модификации структуры МУНТ после отжига. Так, на снимках в РЭМ наблюдается частое изменение диаметра нанотрубок, при этом нанотрубка приобретает гофрированный вид (рис. 3, *d*). Также наблюдаются сшивание трубок, с образованием жгута и спаивание двух и более нанотрубок (рис. 3, *c*).

Данные просвечивающей электронной микроскопии коррелируют с данными КРС и РЭМ. В ПЭМ-изображениях исходных МУНТ видна бамбукообразная структура МУНТ, характерная для данного вида синтеза [13]. Отчетливо видна структура стенок МУНТ (рис. 4), состоящих из протяженных и относительно ровных отдельных слоев.

Данные ПЭМ свидетельствуют о формировании множества точечных дефектов в структуре нанотрубки после облучения ионами аргона. Графеновые слои стенок МУНТ имеют разрывы и искривления, что, вероятно, связано с перестройкой графеновых плоскостей при фор-

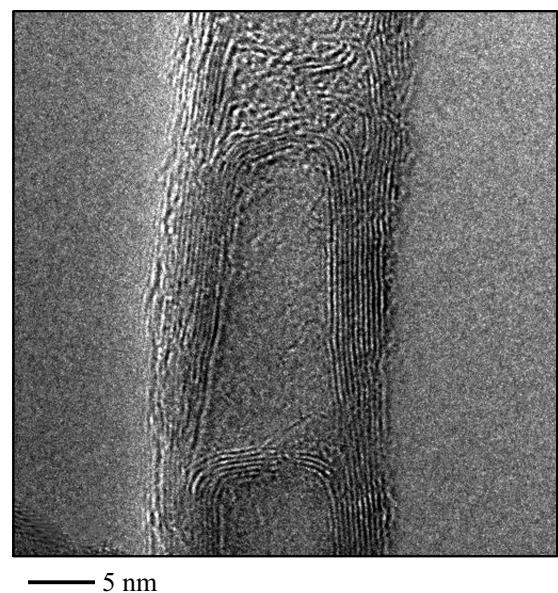


Рис. 4. ПЭМ-изображение МУНТ до ионных и температурных обработок.

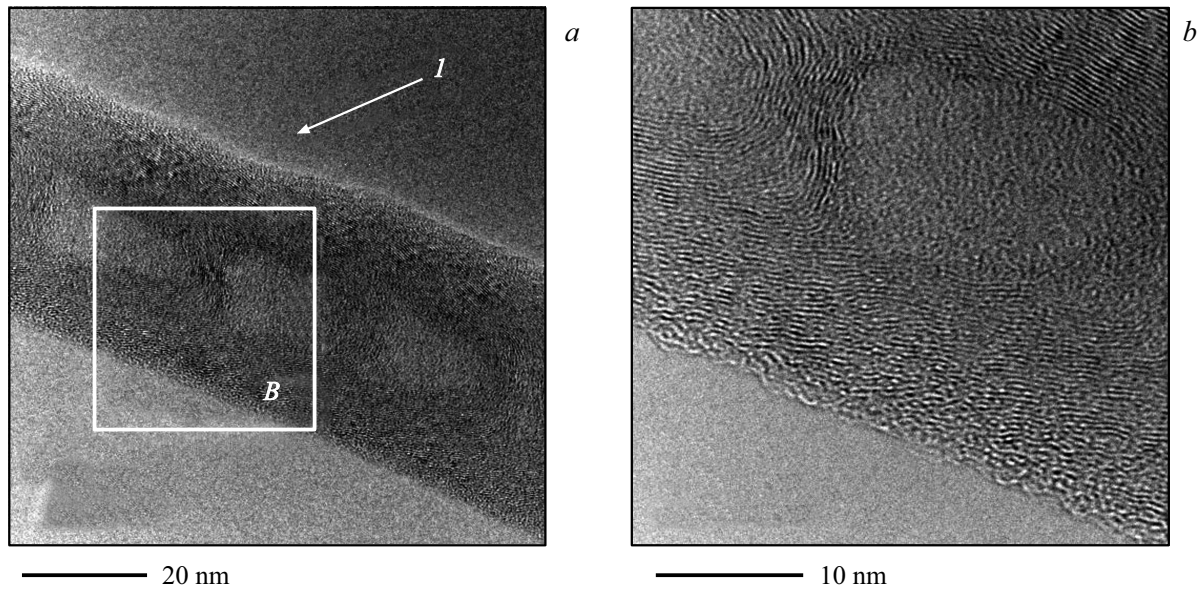


Рис. 5. ПЭМ-изображение МУНТ, подверженные облучению ионами Ag^+ . *a* — общий вид нанотрубки; *b* — структура стенки нанотрубки. *I* — область с удаленными внешними слоями стенки МУНТ.

мировании вакансионных дефектов [14]. По результатам быстрого фурье-преобразования, межслоевое расстояние графеновых слоев после облучения увеличивается с 0.34 нм до 0.38 нм. Также на внешней поверхности нанотрубки наблюдается удаления части графеновых слоев (рис. 5, *a*). Однако при данной плотности облучения не наблюдается полной аморфизации стенок нанотрубки (рис. 4, *b*).

Известно, что высокотемпературный отжиг в инертной атмосфере приводит к восстановлению структуры МУНТ [14,17,18]. Однако данные ПЭМ свидетельствуют о неполном восстановлении структуры трубок после отжига (рис. 6, *a*). На некоторых участках трубок наблюдается восстановление графеновых слоев. Структура стенок МУНТ становится схожей с исходными образцами (рис. 6, *c*). Однако также наблюдается формирование протяженных дефектов в стенках трубок, затрагивающих все графеновые слои трубки (рис. 6, *b*). Такие дефекты приводят к локальному искривлению стенки трубки. При этом наблюдается формирование изгиба графеновых слоев стенки МУНТ. При значительных количествах протяженных дефектов в структуре стенки МУНТ наблюдается чередование участков стенки с изгибом и восстановленной графеновой структурой (рис. 6, *a*). Схожее поведение графеновых слоев наблюдается при формировании мультивакансионных дефектов [15].

Такое изменение структуры нанотрубок можно объяснить миграцией междоузельных атомов углерода при отжиге. При этом происходит рекомбинация вакансий и междоузельных атомов углерода о чем свидетельствует восстановление графеновой структуры стенок МУНТ. Помимо миграции междоузельных атомов углерода, обладающих высокой подвижностью в стенках МУНТ,

возможна и миграция вакансий, на что указывают авторы теоретических исследований [11,15]. Вакансионные дефекты способны взаимодействовать с образованием вакансионных кластеров, обладающих меньшей подвижностью.

4. Обсуждение

Исследование показало связь электрофизических свойств МУНТ с их структурой. Ионные и термические обработки значительно изменяют морфологию отдельных нанотрубок и их ансамблей, при этом наблюдается рост сопротивления образцов с ~ 4 до 10^{-55} К Ω (таблица).

Как показывают данные спектроскопии КРС и электронной микроскопии, при ионных обработках происходит деградация внутренней структуры МУНТ. При этом нарушается пространственная упорядоченность бензольных колец в графеновых стенках нанотрубок, характерных для sp^2 -гибридизированных атомов углерода (рис. 1, кривая 2). В целом растет дефектность и разупорядоченность стенок МУНТ, происходит аморфизация стенок МУНТ (рис. 5, *b*), разрушение внешних графеновых слоев (рис. 5, *a*) и увеличение межслоевого расстояния стенок МУНТ. Благодаря появлению разорванных связей и адатомов, происходит образование жгутов и спаек нанотрубок (рис. 3, *b*). Таким образом, рост сопротивления ансамбля МУНТ после облучения можно связать с введением радиационных дефектов в графитоподобную структуру стенок МУНТ. Такие дефекты действуют как рассеивающие центры и центры захвата свободных носителей, и, как следствие, снижением подвижности носителей заряда [9,19].

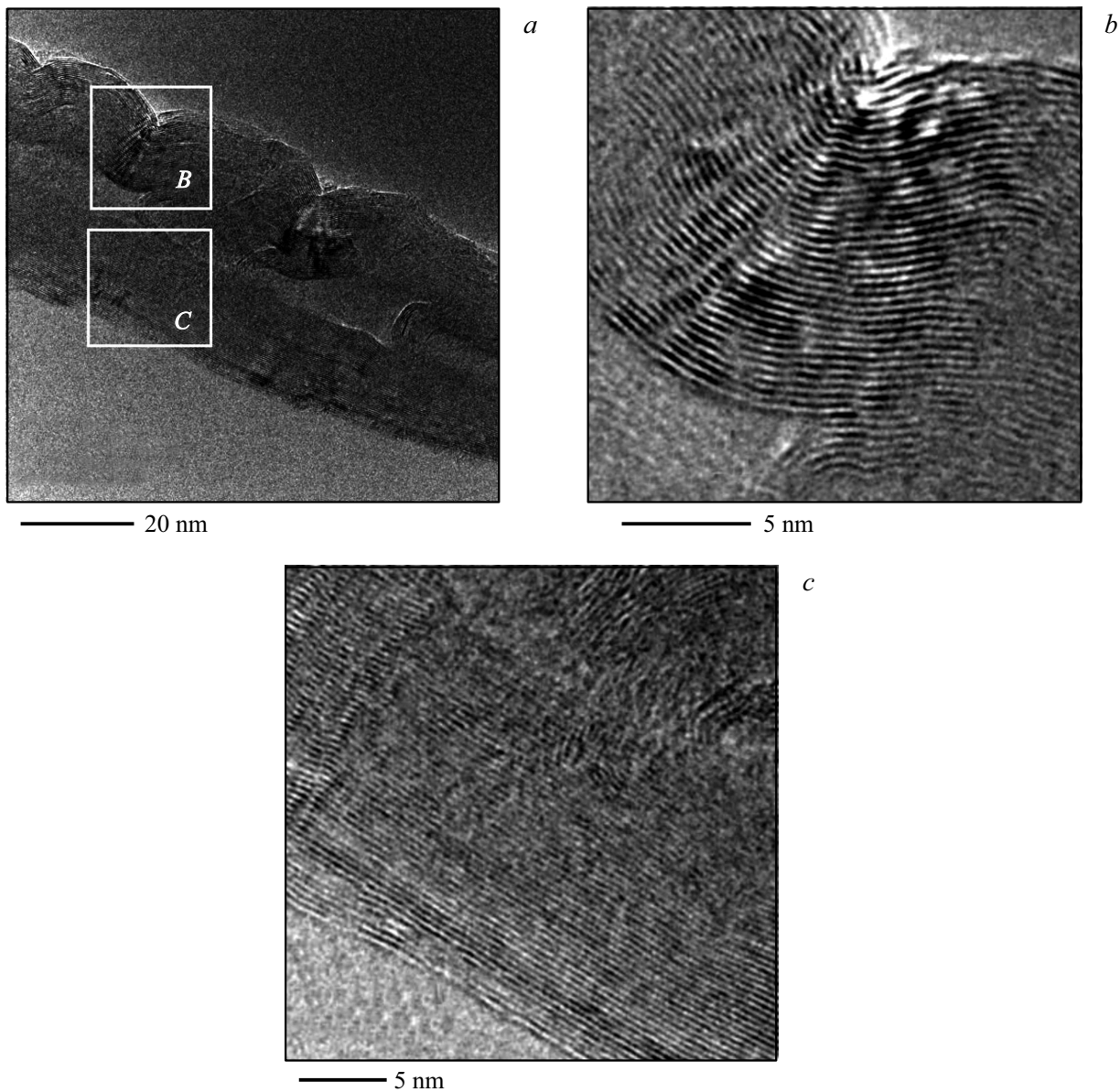


Рис. 6. ПЭМ-изображение МУНТ, подверженные облучению ионами Ar^+ , с последующей термической обработкой в атмосфере Ar; *a* — общий вид нанотрубки; *b* — изображение выделенного дефекта стенки МУНТ; *c* — восстановленные после отжига графеновые слои стенки МУНТ.

Отжиг в среде аргона при температуре 900°C приводит к дальнейшему росту сопротивления исследуемого материала до $\sim 0.4\text{--}2.6\text{ M}\Omega$, наряду с частичным восстановлением структуры в МУНТ (рис. 1, кривая 3). Такое поведение можно связать с дальнейшей трансформацией дефектов. Так, данные электронной микроскопии и КРС указывают на наличие процессов рекристаллизации структуры МУНТ при термических обработках, приводящих к частичному восстановлению морфологии трубок.

Стенки МУНТ после отжига состоят из последовательно чередующихся участков с восстановленной графитоподобной структурой и обширных разупорядоченных и дефектных областей (рис. 6, *a*). На участках с вос-

становленной структурой наблюдается восстановление межслоевого расстояния — с 0.38 nm после облучения до 0.34 nm после отжига. Участки с восстановленными графеновыми слоями перемежаются с участками с искривлениями и закруглениями стенки МУНТ, содержащими протяженные дефекты (рис. 6, *b*) [20]. В дефектных областях, вероятно, существенно снижена подвижность носителей заряда, а чередование с графитоподобными участками создает цепь последовательно соединенных гетеропереходов.

Таким образом, рост сопротивления после отжига может объясняться геометрическим фактором, связанным с уменьшением сечения проводника после обработок, а также последовательным чередованием в стенке МУНТ

участков с восстановленной графеновой структурой и разупорядоченных областей, на границах которых возможно формирование гетеропереходов и потенциальных барьеров для протекания тока.

5. Заключение

Данные электрофизических исследований, комбинационного рассеяния света и электронной микроскопии показали возможность направленного изменения внутренней структуры многостенных углеродных нанотрубок путем воздействия на них ионного облучения и последующих отжигов в инертной атмосфере. Комбинация данных воздействий является эффективным способом функционализации углеродных нанотрубок и модификации их электрофизических свойств.

Авторы выражают благодарность Ю.А. Стенькину за синтез МУНТ и М.В. Тренихину за помощь в проведении эксперимента.

Список литературы

- [1] Г.С. Иванченко, Н.Г. Лебедев. ФТТ **51**, 2281 (2009).
- [2] В.В. Болотов, В.Е. Кан, П.М. Корусенко, С.Н. Несов, С.Н. Поворознюк, И.В. Пономарева, В.Е. Росликов, Ю.А. Стенькин, Р.В. Шелягин, Е.В. Князев. ФТТ **54**, 154 (2012).
- [3] И.В. Запороцкова, Н.П. Борознина, Ю.Н. Пархоменко, Л.В. Кожитов. Изв. вузов. Материалы электрон. техники **5**, 21 (2017).
- [4] P. Bondavalli, P. Legagneux, D. Pribat. Sensors Actuators B **140**, 304 (2009).
- [5] P. Jampani, A. Manivannan, P.N. Kumta. The Electrochem. Soc. Interface **19**, 57 (2010).
- [6] В.В. Болотов, В.Е. Кан, Н.А. Давлеткильдеев, И.В. Пономарева, О.В. Кривокубов, А.В. Окотруб, А.Г. Кудашов. Перспектив. материалы **3**, 24 (2009).
- [7] R. Juarez-Mosqueda, M. Ghorbani-Asl, A. Kuc, T. Heine. Phys. Chem. C **118**, 13936 (2014).
- [8] S. Baldo, S. Scuderi, V. Tripodi, L. La Magna, A. Leonardi, S.G. Donato, N. Neri, G. Filice, S. Scalese, S.J. Sens. Sens. Syst. **4**, 25 (2015).
- [9] Y. Ma, B. Yin, H. Bai, X. Ding, Y. Cao, Q. Li, Y. Ji. Mater. Res. Express **3**, 055016 (2016).
- [10] A. Ishaq, L. Yan, D. Zhu. Instrum. Meth. Phys. Res. B **267**, 1779 (2009).
- [11] O. Lehtinen, T. Nikitin, A.V. Krasheninnikov, L. Sun, F. Banhart, L. Khriachtchev, J. Keinonen. New J. Phys. **13**, 073004 (2011).
- [12] A. Ishaq, Shahid Iqba, Naveed Ali, A.A. Khurram, A.U. Akrajas, C.F. Dee, Shahzad Naseem, H.M. Rafique, Yan Long. New Carbon Mater. **28**, 81 (2013).
- [13] V.V. Bolotov, P.M. Korusenko, S.N. Nesov, S.N. Povoroznyuk, E.V. Knyazev. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. **337**, 1 (2014).
- [14] Z. Xu, L. Xu, F. Fang, H. Gao, W. Li. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **307**, 203 (2013).
- [15] J.Y. Huang, S. Chen, Z.F. Ren, Z.Q. Wang, D.Z. Wang, M. Vaziri, Z. Suo, G. Chen, M.S. Dresselhaus. Phys. Rev. Lett. **97**, 075501 (2006).
- [16] В.В. Болотов, В.Е. Кан, М.Ю. Бирюков, Е.В. Князев, Р.В. Шелягин, Ю.А. Стенькин. ФТТ **55**, 1360 (2013).
- [17] A.C. Ferrari, J. Robertson. Phys. Rev. B **63**, 121405 (2001).
- [18] A. Figaro, J. Pourchez, D. Boudard, V. Forest, S. Berhanu, J.-M. Tulliani, J.-P. Lecompte, M. Cottier, D. Bernache-Assollant, P. Grosseau. J. Nanopart Res. **17**, 194 (2015).
- [19] Н.А. Давлеткильдеев, Д.В. Соколов, В.В. Болотов, И.А. Лобов. ПЖТФ **43**, 47 (2017).
- [20] Rectu Kumari, Fouran Singh, Brajesh S. Yadav, Ravinder K. Kotnala, Koteswara Rao Peta, Pawan K. Tyagi, Sanjeev Kumar, Nitin K. Puri. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **412**, 115 (2017).

Редактор К.В. Емцев