

ВОЗДЕЙСТВИЕ ИОННЫХ ПУЧКОВ И ТЕРМООБРАБОТОК НА СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ИХ АНСАМБЛЕЙ

Исследовано влияние облучения ионами аргона и термических обработок на формирование дефектной структуры и электрофизические свойства многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ). Методами просвечивающей электронной микроскопии, комбинационного рассеяния света и электрофизическими измерениями установлено формирование стабильных протяженных дефектов, определяющих резкое снижение проводимости МУНТ после облучения и термических отжигов. Показана возможность применения комбинации методов ионного облучения и температурных отжигов для изменения проводимости нанотрубок.

Ключевые слова: функционализация углеродных нанотрубок, углеродные нанотрубки, ионное облучение, температурные отжиги, просвечивающая микроскопия, комбинационное рассеяние света, теория функционала плотности.

Работа выполнена с использованием оборудования Омского центра коллективного пользования (ОмЦКП СО РАН). Работа выполнена 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).

Введение. Благодаря уникальным физико-химическим свойствам многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) представляют собой перспективный материал для газочувствительных композитных слоев газовых наносенсоров. Наиболее простым способом получения углеродных нанотрубок является метод осаждения из газовой фазы (Chemical vapor deposition (CVD)). Однако значительную долю трубок, полученных методом химического осаждения, составляют многослойные углеродные трубки [1], обладающие высокой металлической проводимостью, низкой сорбционной способностью и недостаточной химической активностью. Для модификации свойств углеродных нанотрубок, в частности для изменения их проводимости, может использоваться облучение МУНТ потоком заряженных частиц [2–4]. В данной работе исследовались ограниченные массивы МУНТ, подвергнутые облучению ионами аргона с энергией 15 keV и последующей термической обработке в инертной среде.

Эксперимент. Слои МУНТ синтезировались методом CVD при пиролизе ацетонитрила, катализатором роста служили частицы железа, образующиеся в результате разложения ферроцена. После синтеза слои МУНТ подвергались отжигу на воздухе при

температуре 390 °C в течение двух часов для удаления аморфного углерода и химической обработке в HCl для удаления частиц катализатора с поверхности МУНТ. Для удобства анализа результатов исследований полученные образцы были разделены на 3 группы. «Группа 1» — исходные МУНТ прошедшие термическую и химическую обработку. «Группа 2» — исходные МУНТ подверженные облучению ионами аргона энергией 15 keV, доза — $1 \cdot 10^{16}$ см⁻². «Группа 3» — МУНТ прошедшие облучение и отжиг в атмосфере аргона при температуре 900 °C в течение 30 минут.

Тестовые структуры для проведения электрофизических измерений представляли собой систему встречноштыревых золотых контактов, между которыми располагались ансамбли МУНТ. Измерения проводились на LCR-метре Agilent E4980. Изменение проводимости МУНТ оценивалось по ВАХ тестовых структур.

Структура МУНТ исследовалась методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием электронного микроскопа JEOL JEM-2100 и комбинационного рассеяния света (КРС), измеренных с применением Фурье спектрометра BRUKER RFS-100/s.

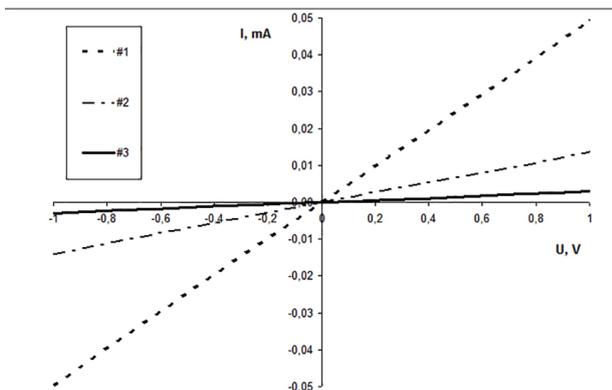


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики тестовых структур ограниченных массивов МУНТ. 1 — «Группа 1» — ограниченный массив МУНТ до ионных и температурных обработок; 2 — «Группа 2» — ограниченный массив МУНТ, подверженный облучению ионами Ag^+ ; 3 — «Группа 3» — ограниченный массив МУНТ, подверженный облучению ионами Ag^+ с последующей температурной обработкой в атмосфере Ar

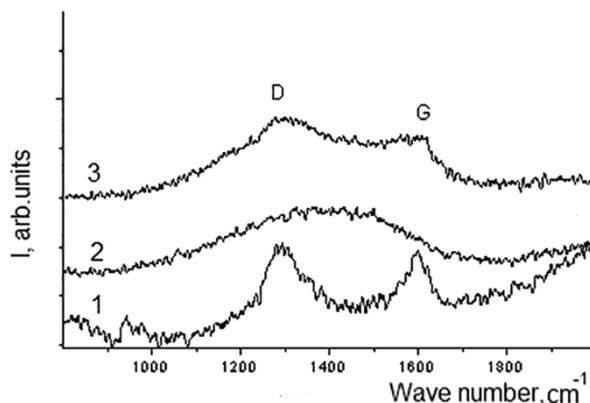


Рис. 2. Спектры КРС слоев МУНТ. 1 — «Группа 1» — массив МУНТ до ионных и температурных обработок; 2 — «Группа 2» — массив МУНТ, подверженный облучению ионами Ag^+ ; 3 — «Группа 3» — массив МУНТ, подверженный облучению ионами Ag^+ с последующей температурной обработкой в атмосфере Ar

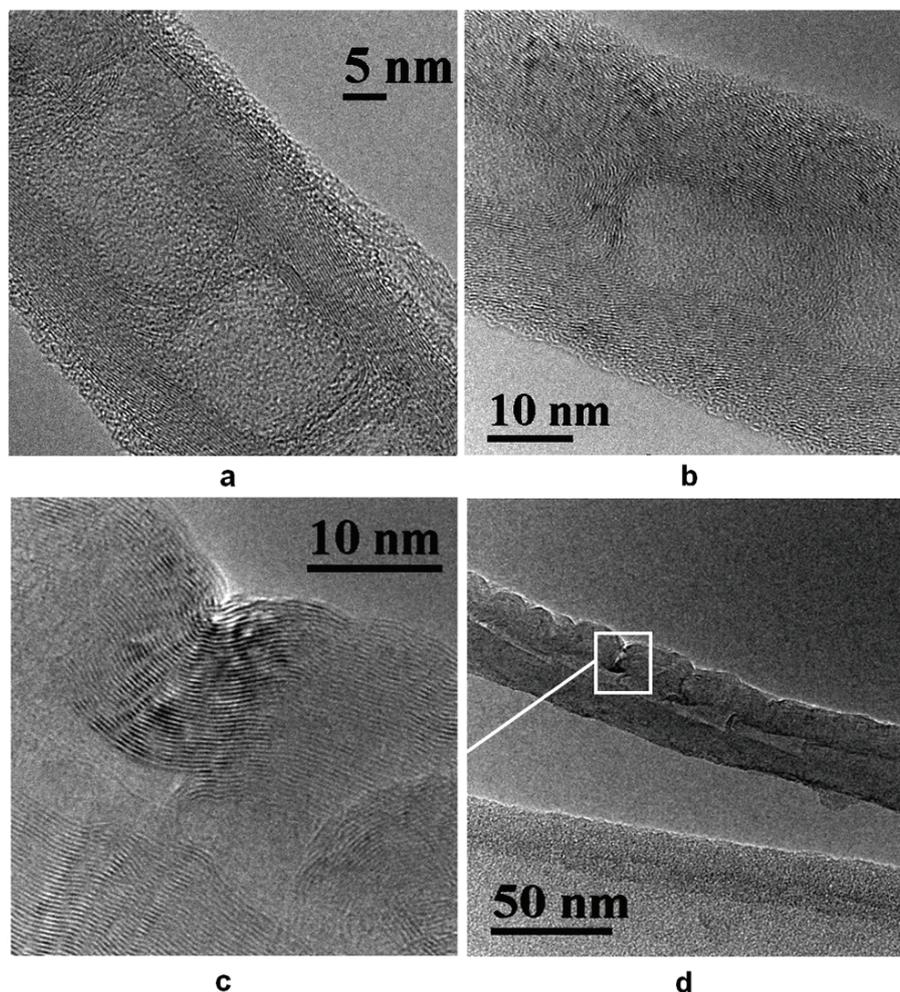


Рис. 3. ПЭМ изображение МУНТ. а — «Группа 1» — МУНТ до обработок; б — «Группа 2» — МУНТ после облучения ионами Ag^+ (энергия 15 кэВ, доза $1 \cdot 10^{16}$ ион/ cm^2); в, д — «Группа 3» — МУНТ после облучения ионами Ag^+ (энергия 15 кэВ, доза $1 \cdot 10^{16}$ ион/ cm^2) и последующей термической обработке в атмосфере Ar при 900 °С

Результаты и обсуждения. На рис. 1 представлены ВАХ ансамблей МУНТ групп 1, 2 и 3. Как видно из ВАХ, для каждой группы наблюдается существен-

ное изменение сопротивления образца по отношению к исходному материалу. Так, облучение углеродных нанотрубок привело к росту сопротивления

с ~ 4 кОм («группа 1») до 40–60 кОм («группа 2»). Для «группы 3» при отжиге наблюдается дальнейшее увеличение сопротивления исследуемого массива МУНТ до ~ 0,4–4 МОм. Наиболее вероятным объяснением такого существенного изменения сопротивления является формирование протяженных дефектов в структуре МУНТ после обработок.

По данным комбинационного рассеяния света в спектрах образцов «группы 1» МУНТ (рис. 2) присутствуют интенсивные D- и G-полосы, характерные для графитоподобных материалов [5]. G-полоса в спектре исходного слоя МУНТ имеет максимум при 1583 см^{-1} , соответствующий высокоупорядоченным углеродным материалам с sp^2 -гибридизацией. При воздействии пучка ионов аргона происходит практически полное разупорядочение структуры МУНТ, о чём свидетельствуют исчезновение выделенных D- и G-полос и наблюдение на их месте широкой полосы, при Фурье анализе которой удается выделить два компонента — при 1345 и 1507 см^{-1} (рис. 2, «группа 2»). Первый из них соответствует уширенной и смещённой D-полосе, а последний — сигналу от большого количества аморфизированного углерода в образце. Компонент при 1500 см^{-1} наблюдается в спектрах всех групп образцов, однако его положение и ширина варьируются. В спектрах КРС образцов «группы 3» надёжно фиксируются D- и G-полосы, что говорит о восстановлении графитоподобной структуры при отжиге. В спектрах слоёв МУНТ также присутствует широкая полоса при $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$. Её наличие можно связать с присутствием в слоях фракции sp^3 -гибридизированного углерода [6]. Вероятно, при росте, разупорядочении и перестройке стенок МУНТ формируются дефектные области, атомы углерода в которых являются четырёхкоординированными.

По данным ПЭМ (рис. 3а) образцы «группы 1» обладают бамбукоподобной структурой с межслоевым расстоянием $0,34\text{ нм}$, что характерно для данного метода синтеза. На ПЭМ изображениях образцов «группы 2» наблюдается значительное увеличение дефектности МУНТ. Графеновые слои стенок УНТ принимают чешуйчатоподобный вид с множеством разрывов и пересечений (рис. 3б). Наблюдается аморфизация стенок МУНТ, что свидетельствует о формировании вакансионных дефектов в графеновых слоях стенок УНТ [7]. Межслоевое расстояние при этом увеличивается с $0,34\text{ нм}$ («группа 1») до $0,38\text{ нм}$ («группа 2») по результатам быстрого Фурье преобразования, что, вероятно, связано с изменением межслоевого взаимодействия.

На ПЭМ изображениях образцов «группы 3» видно, что в области пересечения углеродных трубок происходит формирование спайки. Спаивание МУНТ происходит в месте частичного разрушения внешних слоев трубки с образованием аморфной перепонки между трубками (рис. 4). Также в стенке МУНТ наблюдаются изгибы стенки МУНТ, которые связывают с перестройкой вакансионных дефектов при повышенных температурах.

В целом у образцов «группы 3» происходит восстановление графеновых слоев обусловленное рекомбинацией точечных дефектов. При этом также наблюдается восстановление межслоевого расстояния с $0,38\text{ нм}$ до $0,34\text{ нм}$ (рис. 3д). Однако в ряде случаев наблюдается формирование локальных областей в стенках трубок с измененной структурой, затрагивающих все графеновые слои трубки (рис. 3с). Такая структура схожа по строению с лувичноподобными структурами [8]. Межслоевое

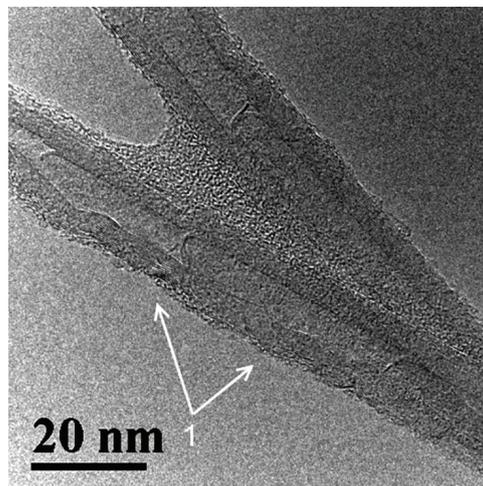


Рис. 4. ПЭМ изображение МУНТ «Группа 3» — спайка МУНТ после облучения ионами Ag^+ (энергия 15 кэВ , доза $1 \cdot 10^{16}$ ион/ $см^2$) и последующей термической обработке в атмосфере Ar при $900\text{ }^\circ\text{C}$.
1 — искривление слоев стенки трубки

расстояние стенки трубки в области изгиба незначительно увеличивается с $0,34\text{ нм}$ до $0,35\text{ нм}$. Также наблюдается сужение внутренней полости углеродной трубки, связанное с изменением толщины стенки трубки в области протяженного дефекта. Такое преобразование структуры МУНТ, вероятно, связано с перестройкой дефектных участков стенки трубки с формированием кластера, где атомы углерода имеют sp^3 -гибридизацию [9].

Заключение. Как видно из ВАХ образцов «группы 1», сопротивление ограниченного ансамбля исходных МУНТ соответствует известным литературным данным $3\text{--}4\text{ кОм}$. Облучение ионами аргона приводит к существенному росту сопротивления УНТ, что обусловлено действием радиационных дефектов как рассеивающих центров, центров захвата свободных носителей, а в области протяженных дефектов, вероятно, формированием гетеропереходов.

Отжиги в инертной атмосфере по данным КРС и ПЭМ существенно восстанавливают структуру графеновых слоев углеродных нанотрубок, однако наблюдается формирование областей в трубках насыщенных протяженными дефектами. Таким образом, формируется структура из последовательных участков с восстановленной графеновой структурой и участков с измененной структурой (рис. 3д), на границах которых возможно формирование гетеропереходов и потенциальных барьеров для протекания тока [10].

Таким образом, показано, что ионное облучение и термообработка являются достаточно эффективными методами управления проводимостью УНТ в случае их применения в элементах микросенсорики, химических источниках тока и пр.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Валерию Викторовичу Болотову, Юрию Алексеевичу Стенькину, Сергею Николаевичу Поворознюку, Дмитрию Витальевичу Соколову и Михаилу Викторовичу Тренину за помощь в проведении экспериментов и подготовке материалов исследования.

Библиографический список

1. Bolotov V. V., Korusenko P. M., Nesov S. N., Povoroznyuk S. N., Knyazev E. V. The origin of changes in the electronic structure of oriented multi-walled carbon nanotubes under the influence of pulsed ion radiation // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2014. Vol. 337. P. 1–6. DOI: 10.1016/j.nimb.2014.07.014.
2. Shuang-Xi Xue, Qin-Tao Li, Xian-Rui Zhao [et al.]. Carbon nanofibers from carbon nanotubes by 1.2 keV Ar sputtering at room temperature // *Journal of Nanomaterial*. 2014. Vol. 2014. P. 1–5. DOI: 10.1155/2014/313095.
3. Ishaq Ahmad, Long Yan, Dezhong Zhu. The electrical conductivity of carbon nanotube sheets by ion beam irradiation // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2009. Vol. 267 (10). P. 1779–1782. DOI: 10.1016/j.nimb.2009.02.061.
4. Zongwei Xu, Lihua Xu, Fengzhou Fang [et al.]. Carbon nanotube's modification by focused ion beam irradiation and its healing strategies // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2013. Vol. 307. P. 203–206.
5. Болотов В. В., Кан В. Е., Бирюков М. Ю., Князев Е. В., Шелягин Р. В., Стенькин Ю. А. Природа низкочастотной полосы в спектрах комбинационного рассеяния света многостенных углеродных нанотрубок, синтезированных методом CVD // *Физика твердого тела*. 2013. Т. 55, вып. 7. С. 1360–1363.
6. Ishaq A., Shahid Iqbal, Naveed Ali [et al.]. H⁺, N⁺, and Ar⁺ ion irradiation induced structure changes of carbon nanostructures // *New Carbon Materials*. 2013. Vol. 28, Issue 2. P. 81–87. DOI: 10.1016/S1872-5805(13)60068-2.
7. Cory D. Cress, Christopher M. Schauerman, Brian J. Landi [et al.]. Radiation effects in single-walled carbon nanotube papers // *Journal of Applied Physics*. 2010. Vol. 107. P. 014316–014316. DOI: 10.1063/1.3268470.
8. Reetu Kumari, Fouran Singh, Brajesh S. Yadav [et al.]. Ion irradiation-induced, localized sp² to sp³ hybridized carbon transformation in walls of multiwalled carbon nanotubes // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2017. Vol. 412. P. 115–122. DOI: 10.1016/j.nimb.2017.09.019.

9. Collins P. G. Defects and disorder in carbon nanotubes / Ed. A. V. Narlikar, Y. Y. Fu // *Oxford Handbook of Nanoscience and Technology: Frontiers and Advances: Vol. 2*. Oxford: Oxford University Press, 2010. Ch. 2. P. 31–94.

10. Ossi Lehtinen, Timur Nikitin, Arkady V Krashennnikov [et al.]. Characterization of ion-irradiation-induced defects in multi-walled carbon nanotubes // *New Journal of Physics*. 2011. Vol. 13. 073004(01)–073004(19). DOI:10.1088/1367-2630/13/7/073004.

КНЯЗЕВ Егор Владимирович, младший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

SPIN-код: 2980-1947

AuthorID (РИНЦ): 666119

ИВЛЕВ Константин Евгеньевич, младший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

SPIN-код: 8621-8163

AuthorID (РИНЦ): 899698

КАН Василий Евгеньевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

SPIN-код: 6597-5988

AuthorID (РИНЦ): 171279

Адрес для переписки: knyazev@obisp.oscsbras.ru

Для цитирования

Князев Е. В., Ивлев К. Е., Кан В. Е. Воздействие ионных пучков и термообработок на структуру и электрофизические свойства индивидуальных многостенных углеродных нанотрубок и их ансамблей // *Омский научный вестник*. 2018. № 3 (159). С. 80–83. DOI: 10.25206/1813-8225-2018-159-80-83.

Статья поступила в редакцию 16.03.2018 г.

© Е. В. Князев, К. Е. Ивлев, В. Е. Кан