

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ

МАГИСТРЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

**«Анализ электропроводимости углеродных нанотрубок»**

Допущена к защите  
«    » июнь 2020 г.

Зав. кафедрой общей ядерной  
физики, профессор

**Б. С. Ишханов**

---

Работа  
студентки II курса  
**Б. Мерзук**

**Научный руководитель:**  
зав. лаборатории, к.ф.-м.н  
Шемухин А. А.

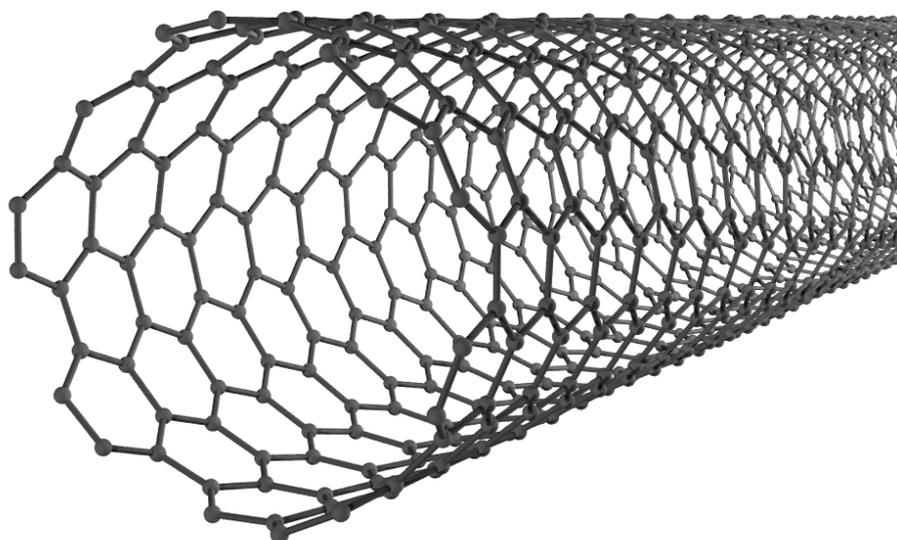
---

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
1. Углеродные нанотрубки.....	6
1.1. История открытия.....	6
1.2. Классификация типов углеродных нанотрубок.....	6
2. Электронные свойства графена.....	10
2.1. Решетка Браве.....	10
2.2. Ячейка Вигнера-Зейтца.....	11
2.3. Зоны Бриллюэна.....	12
2.4. Электропроводность углеродных нанотрубок.....	13
3. Аппаратура и методы исследования.....	16
3.1. Аппаратура.....	16
3.1.1. Ускорительный комплекс.....	16
3.1.2. Экспериментальный тракт для изучения взаимодействия заряженный частиц с поверхностью в сверхвысоком вакууме.....	19
3.2. Комбинационное рассеяние.....	20
3.3. Комбинационное рассеяние на графене.....	22
3.4. Сканирующая электронная микроскопия.....	23
4. Выполнение эксперимента.....	27
4.1. Параметры эксперимента.....	27
4.2. Изучение структуры УНТ до и после облучения.....	27
4.3. Изучение проводимости структур УНТ до и после облучения.....	35
5. Заключение.....	39
Список литературы.....	40

## ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки (УНТ) — это одна из аллотропных модификаций углерода, они представляют собой цилиндрические структуры (рис. 1) диаметром от нескольких десятых до нескольких десятков нанометров и длиной от одного микрометра до нескольких сантиметров (также их можно сплести в нити неограниченной длины). Внешне они выглядят как свернутая графитовая плоскость в цилиндр.



*Рис. 1. Схематичное изображение нанотрубки*

Они были открыты в конце XX века и с тех пор их физические и химические свойства вызывают очень большой интерес [1]. Одна из главных причин - сильное влияние атомного расположения углерода на макромасштабные свойства [2]. Ключевыми физическими свойствами, которые обычно приписывают выращенным МУНТ, являются превосходная теплопроводность и электрическая проводимость (подобная металлу, подобная графиту) и механическая прочность. В то же время случайно распределенные дефекты в кристаллической структуре выращенных МУНТ только количественно

вливают на эти свойства, ухудшая их, но не качественно [3]. Однако, будучи наноразмерным многослойным материалом, MWCNT может претерпевать наноразмерные структурные модификации: целенаправленное образование дефектов в кристаллической структуре поверхностных графеновых слоев, имплантация адсорбированных атомов в кристаллическую решетку поверхностных слоев, ковалентное присоединение функциональных групп к поверхности (функционализация). Это позволит переопределить локальную плотность состояний и электронную структуру МУНТ и, как следствие, макроскопические свойства [4]. С этой точки зрения, однородность физических свойств выращенных МУНТ, упомянутых выше, представляется положительным признаком, который обеспечивает стабильность свойств исходного материала. Это делает MWCNT привлекательной и удобной основой для дальнейших нанотехнологических модификаций. Такой подход значительно расширяет возможные области применения MWCNT, включая биосенсоры [5], суперконденсаторы [6], инверторы [7] туннельные барьеры на основе MWNT [8], сверхпрочные нити, транзисторы, в которых подвижность носителей заряда значительно превышает подвижность в обычных кремниевых транзисторах, нанопровода, топливные элементы, для создания соединений между нейронами, светодиоды, для создания искусственных мышц или в качестве троса для космического лифта. Но для того, чтобы УНТ можно было активно использовать, необходимо изучить их свойства. В данной работе будет проводится изучение электронной проводимости одностенных углеродных нанотрубок типа «кресло» облучением ионами аргона.

Существуют различные нанотехнологические процессы, способные модифицировать структуру поверхности. Одним из наиболее эффективных способов создания дефектов в структуре МУНТ является ионное облучение. В отличие от механической (шаровой мельницы [9], ультразвуковой обработки [10]) и химической обработки [11] ионное облучение проводится в условиях вакуума, поэтому не остается побочных примесей, особенно если используются инертные атомы.

Модификация структур МУНТ при ионном облучении происходит в условиях постепенного разрушения графеновой структуры из нанотрубок [12]. Это происходит из-за образования дефектов, которые распределяются в основном в приповерхностных слоях углерода  $sp^2$ . Одним из ключевых параметров, характеризующих результат обработки ионным облучением на структуре МУНТ, является отношение глубины проникновения ионов к диаметру нанотрубки [13]. Глубина проникновения зависит от типа материала поверхности и параметров облучения (интенсивность пучка, флюенс, энергия и заряд ионов) [14,15]. И тип дефекта определяется определенным механизмом взаимодействия ионного пучка с поверхностью. В связи с тем, что параметры процесса облучения можно точно контролировать, становится возможным изменить свойства материала контролируемым образом [16]. На данный момент не хватает только точного закона, описывающего корреляции между изменениями параметров облучения и получаемыми в результате этого дефектами.

# 1. УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

## 1.1. История открытия

В 1991 году японские физики Ичихаши и Сумио Иидзума занимались исследованием многостенных углеродных нанотрубок в результате чего вышла статья [1], в которой описывалась возможность синтеза углеродных нанотрубок. Но первые упоминания об этом синтезе были за два десятка лет до этой статьи. Впервые возможность образования наночастиц в виде трубок была обнаружена для углерода (однако сейчас существуют уже структуры, например, из нитрида бора, карбида кремния).

У углеродных нанотрубок очень высокая электрическая проводимость, во много раз превышающая проводимость, например, серебра или меди. Также у них проявляются свойства полупроводников, по которым их можно сравнивать с кремнием.

Тип проводимости нанотрубок зависит от их хиральности, т.е. от группы симметрии, к которой принадлежит конкретная нанотрубка, причём выполняется простое правило: если индексы нанотрубки равны между собой или их разность делится на 3, она является полуметаллом, в любом другом случае нанотрубки проявляют полупроводниковые свойства.

## 1.2. Классификация углеродных нанотрубок

Один из способов разделения УНТ на группы – это разделение по индексам хиральности: [35]

- $n = m$  — «кресло» или «зубчатые» (armchair) в этом случае две стороны каждого гексагона ориентированы перпендикулярно оси УНТ,  $\alpha = 30^\circ$ ;

- $m = 0$  — «зигзагообразные» (zigzag) при параллельном положении к оси,  $\alpha = 0^\circ$ ;
- $n \neq m$  — хиральные а таком случае любая пара сторон гексагона расположена к оси УНТ под углом, отличным от  $0$  или  $90^\circ$ , где  $\sin \alpha = \frac{m\sqrt{3}}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}}$ . [36]

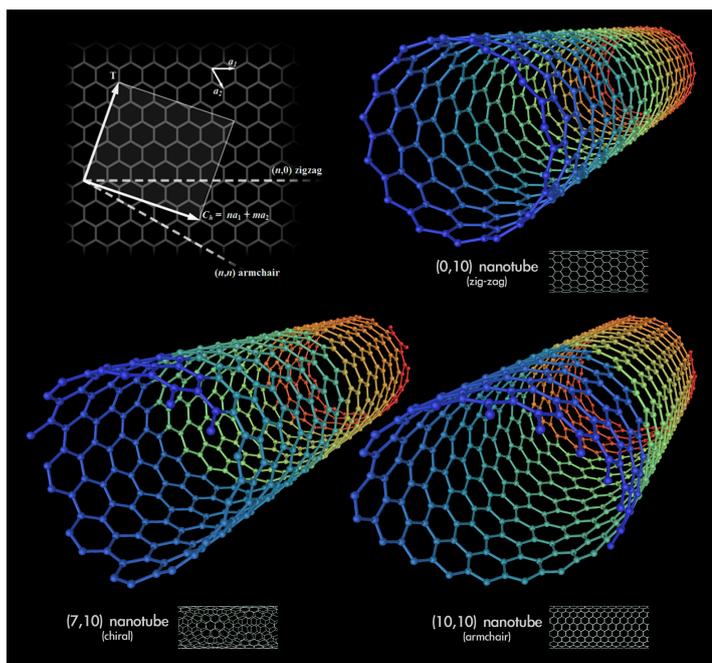
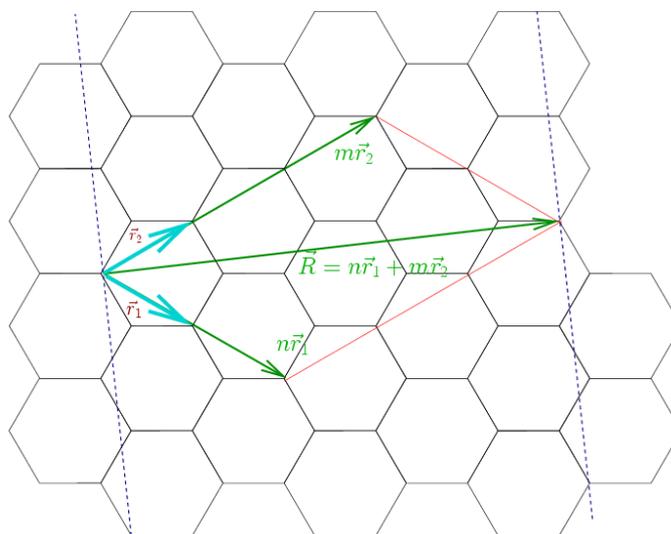


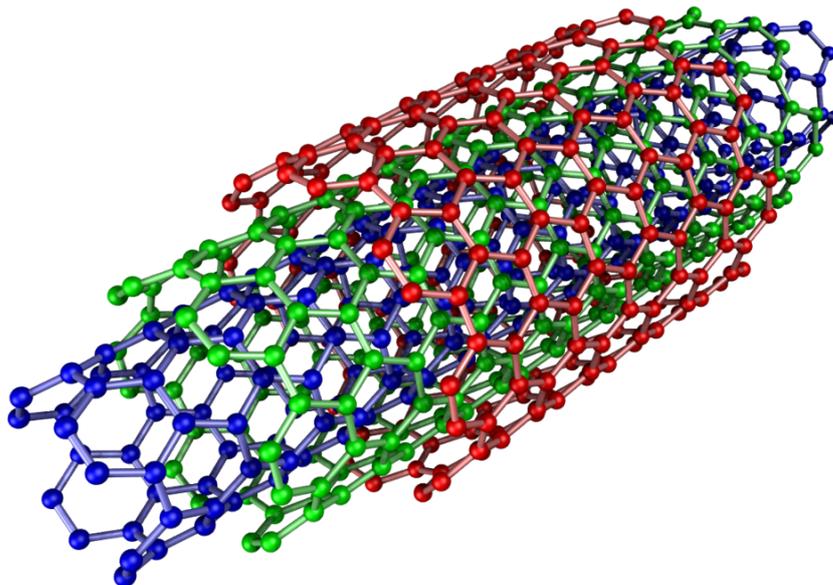
Рис. 2. Типы нанотрубок в зависимости от индексов хиральности:  $(0,10)$  «зигзагообразные»;  $(7,10)$  хиральные и  $(10,10)$  «кресло»



*Рис. 3. Демонстрация получения нанотрубки (n, m): графеновую плоскость надо разрезать по направлениям пунктирных линий и свернуть ленту вдоль направления вектора R.*

Второй способ разделения – по количеству слоев:

- *одностенные*, диаметр таких трубок варьируется от 0,3 до 5 нм. [37]
- *многостенные*, их внешний диаметр варьируется от 2,5 до 30 нм [38]



*Рис. 4. Схематичной изображение МУНТ типа «кресло»*

УНТ типа «кресло» с металлическим типом проводимости благодаря способности проводить электрический ток и малым размерам можно использовать не только самостоятельно, но и в качестве добавления к композитным материалам для увеличения проводимости. [17]

С увеличением площади сечения нанотрубок (диаметр изменяется от 0,678 до 4,612 нм) практически линейно растет ее проводимость (от 0,00031 до 0,00217 Ом<sup>-1</sup>) и падает сопротивление (от 3225 до 460,7 Ом). [18]

В цилиндрической нанотрубке электрическая проводимость значительно больше, чем в модельной одномерной системе [19]. Этот эффект является чисто квантовым [20]

Есть еще один нетривиальный способ изменять проводимость – за счет иного способа «сворачивания» графена в трубку – то есть если одну из углеродных связей в нанотрубке повернуть на  $90^\circ$ , вместо шестиугольников на этом месте сформируются пятиугольник и семиугольник, и получится так называемый дефект Стоуна-Уэйлса [21].

## 2. ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ГРАФЕНА

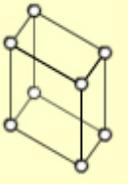
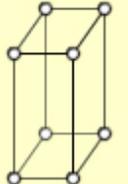
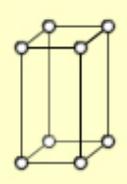
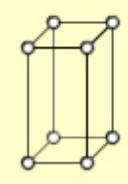
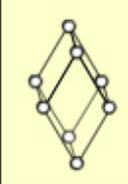
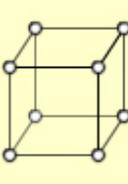
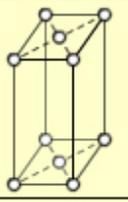
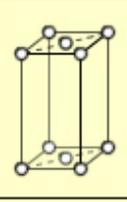
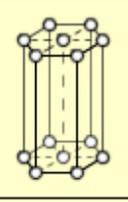
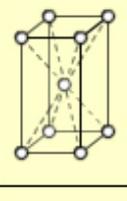
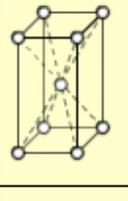
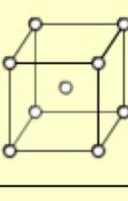
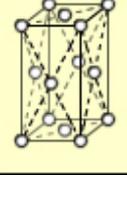
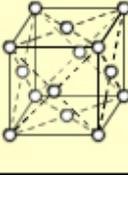
Для того, чтобы начать говорить об электронных свойствах графена и УНТ сначала имеет смысл ввести понятие решетки Браве, ячейки Вигнера-Зейтца и зон Бриллюэна.

### 2.1. Решетка Браве

Решетка Браве является математической моделью, отражающей трансляционную симметрию кристалла. Все многообразие кристаллов может быть описано с помощью 14 типов кристаллических решеток – решеток Браве. Их принято группировать в семь систем – сингоний, различающихся видом элементарной ячейки: триклинную, моноклинную, ромбическую, тетрагональную, тригональную, гексагональную и кубическую. Понятие решетки Браве связано с основными трансляционными векторами. Основным трансляционным вектором называется минимальный в данном направлении вектор перехода из данной точки в ближайшую эквивалентную. В трехмерном случае таких некопланарных векторов будет три (обозначим  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ). Задав нулевую точку, можно построить совокупность точек по правилу:

$$\vec{a} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

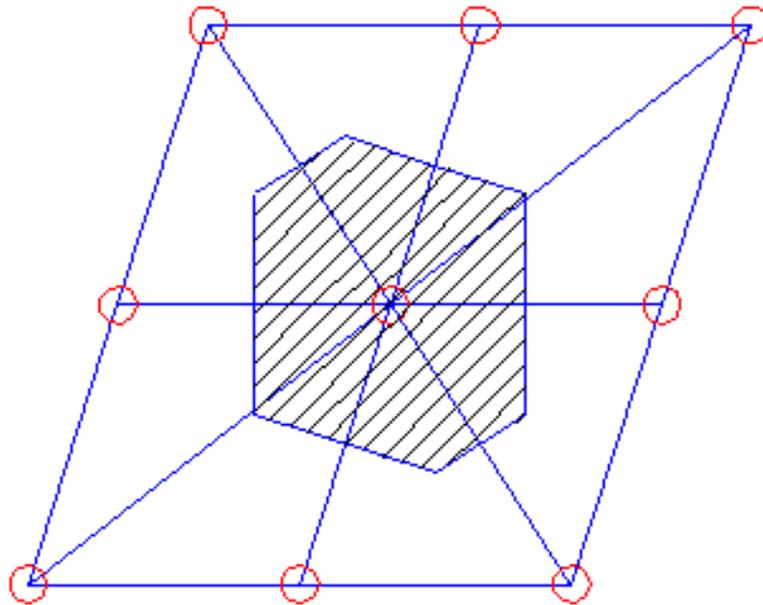
где  $n_1, n_2, n_3$  – произвольные целые числа. Получившаяся решетка – решетка Браве.

Сингония Тип решетки	Три- клинная	Моно- клинная	Ромби- ческая	Тетра- гональная	Триго- нальная (ромбозд- рическая)	Гексаго- нальная	Куби- ческая
Примитивный							
Базоцентри- рованный							
Объемноцен- трированный							
Гранецентри- рованный							

## 2.2. Ячейка Вигнера-Зейтца

В физике твердого тела особое значение имеет примитивная ячейка Вигнера-Зейтца (область кристаллической решётки с центром в некоторой точке решётки Браве, которая лежит ближе к этой точке решётки, чем к какой-либо другой точке решётки), которая конструируется следующим образом

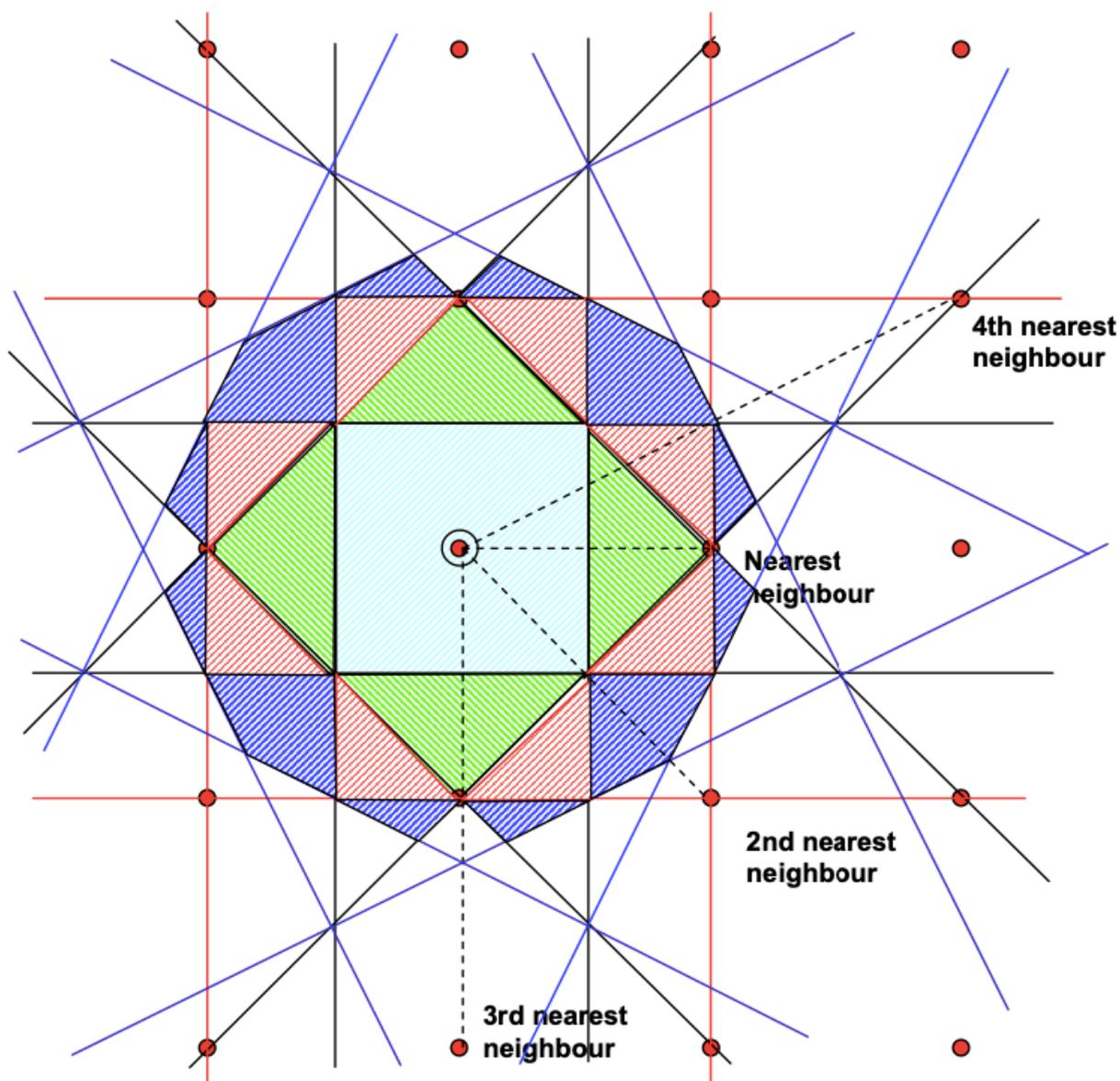
- (а) Строятся линии, соединяющие ближайшие узлы решетки
- (б) проводим перпендикуляры к этим линиям в их середине
- (в) получившийся многоугольник (многогранник), наименьшей площади (объема) называется ячейкой Вигнера- Зейтца



*Рис.5. Элементарная ячейка Вигнера-Зейтца для 2-мерной решетки.*

### **2.3. Зоны Бриллюэна**

Зона Бриллюэна — отображение ячейки Вигнера-Зейтца в обратном пространстве. Первая зона Бриллюэна (часто называемая просто зоной Бриллюэна) может быть построена как объём, ограниченный плоскостями, которые отстоят на равные расстояния от рассматриваемого узла обратной решётки до соседних узлов. Альтернативное определение следующее: зона Бриллюэна — множество точек в обратном пространстве, которых можно достигнуть из данного узла, не пересекая ни одной брэгговской плоскости [22],[23],[24]



*Рис.6. Полученные с помощью построения зоны Бриллюэна*

#### **2.4. Электропроводимость углеродных нанотрубок**

Электропроводность УНТ является важным параметром, от которого зависит дальнейшая возможность их использования в различных целях. Факторов, определяющих электропроводность УНТ несколько: тип УНТ (однослойные или многослойные), плотность дефектов, существование (или отсутствие) адсорбированных молекул, и один из самых важных – хиральность. В

зависимости от того, как образована УНТ проводимость может быть самой различной: от металлической до полупроводниковой. Если запрещенной зоны нет, то проводимость металлическая, а если она присутствует – то полупроводниковая. Существует зависимость ширины запрещенной зоны от радиуса трубки:

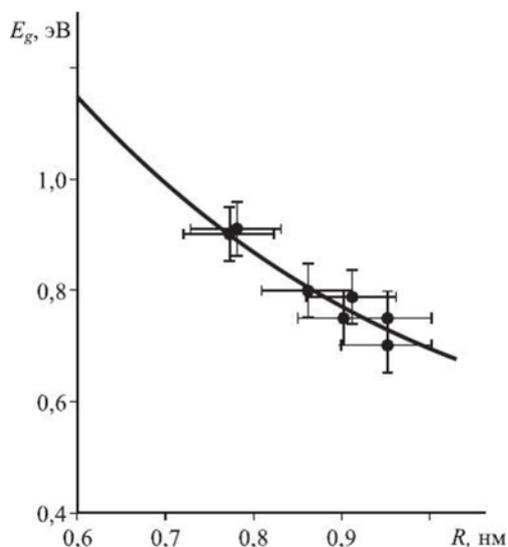


Рис. 7. Зависимость ширины запрещенной зоны от радиуса УНТ.

Сопротивление трубок вообще не зависит от размеров трубок и рассчитывается по следующей формуле:

$$R_0 = \frac{h}{2e^2} = 12,9 \text{ кОм}$$

$R_0$  носит название *квант электрического сопротивления*.

Движение носителей заряда вдоль оси УНТ с металлическим типом проводимости и высокой регулярностью кристаллической структуры образующего НТ графитового листа (по аналогии с графеном) носит баллистический характер. Отсутствие рассеяния носителей заряда на атомах УНТ при баллистическом их движении объясняет практически полное отсутствие тепловыделения в УНТ.

Квантовая проводимость УНТ была открыта при исследовании зависимости УНТ от длины (как раз вне зависимости от длины получалось одно и то же вышенаписанное значение в 12,9 кОм).

Объяснить это явление можно следующим образом: зная среднеквадратичный импульс электрона (его можно найти из соотношения  $E = p^2/2m = 3kT/2$ )  $p = 10,6 \cdot 10^{-26}$  кг·м/с, и зная, что каждой частоте с импульсом  $p$  соответствует волна де Бройля  $\lambda = h/p$  (для электрона 6,2 нм), получаем, что для углеродных НТ диаметром несколько нанометров или меньше электрон проводимости проявляет главным образом волновые свойства.

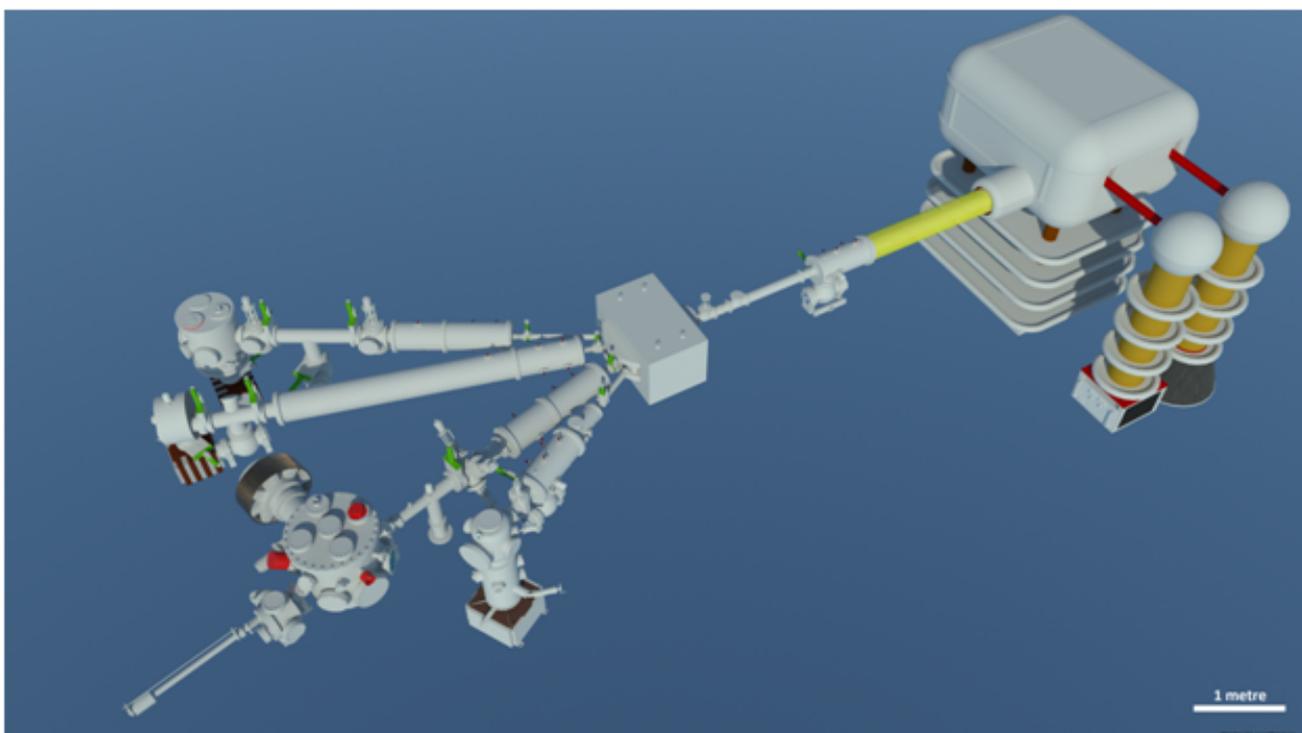
### 3. АППАРАТУРА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.

#### 3.1. Аппаратура

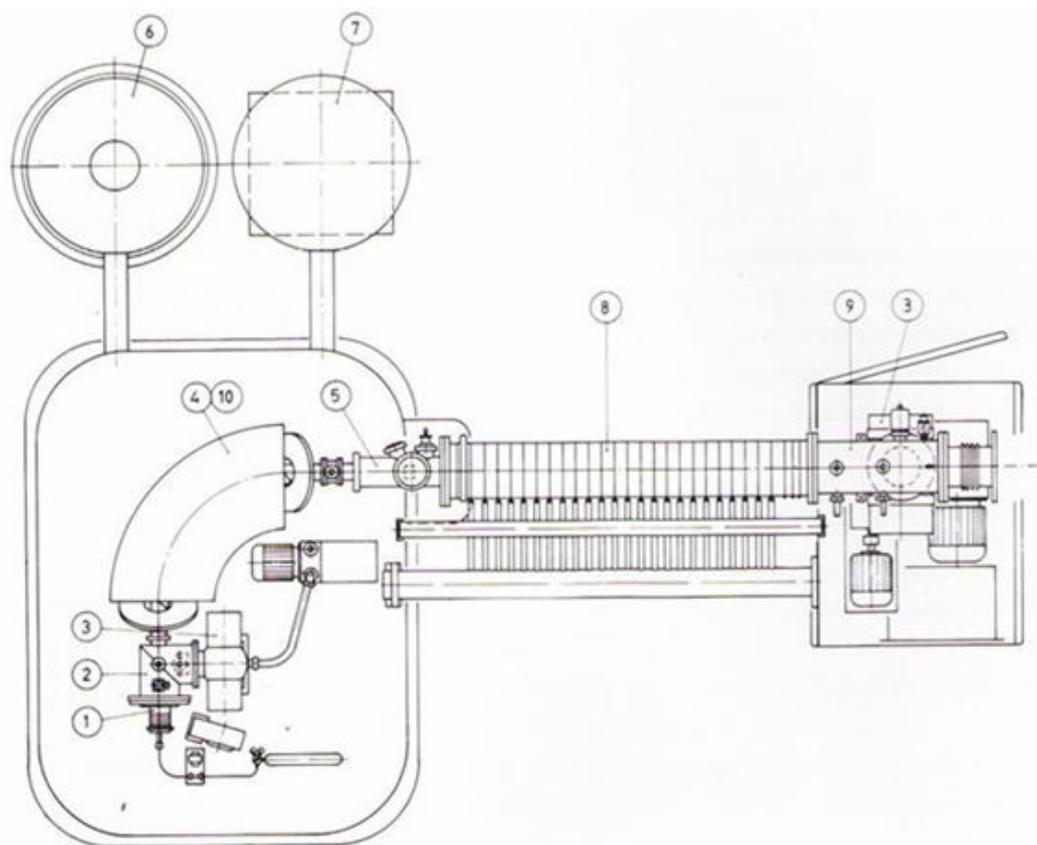
##### 3.1.1. Ускорительный комплекс.

Эксперимент проводился на базе ускорительного комплекса HVEE-500 с экспериментальным высоковакуумным трактом.

Ускоритель состоит из базовой части, четырех экспериментальных камер с ионопроводами, полная схема комплекса представлена на рис.8. базовая часть ускорителя представлена на рис.9.



*Рис.8. Ускорительный комплекс HVEE-500 фирмы HIGH VOLTAGE ENGINEERING EUROPE.*



*Рис.9. Базовая часть ускорителя HVEE-500.*

Из источника пеннинга (1), ионы вытягиваются в камеру предускорения (2), в состав которой входит фокусирующая электростатическая линза Эйнзеля. Предускорение осуществляется подачей напряжения вытягивания между источником ионов и вытягивающим электродом, которое составляет 10-30 кВ.

Из камеры ионы поступают в анализирующий магнит (4) с двойной фокусировкой который поворачивает пучок ионов на 90 градусов. Магнит работает в диапазоне масс от 1 до 250 А.Е.М. и обладает дисперсией не хуже 500/М мм. Ток магнита дистанционно контролируется с пульта управления. Контроль массы ускоряемых ионов осуществляется с помощью масс-калькулятора (10). На вход блока поступают данные о напряжении предускорения и о величине магнитного поля в анализаторе. Мини-компьютер рассчитывает массу иона и эта информация передается на пульт управления, где отображается в цифровом виде на дисплее. На выходе из магнита

расположен монитор профиля пучка (5). Он является датчиком тока пучка и профиля плотности тока по сечению пучка. Сигнал от монитора пучка передается на пульт управления и может воспроизводиться на осциллографе. Высота, ширина и положение пика на экране осциллографа соответствуют интенсивности, диаметру и положению пучка. Эта система облегчает подстройку режима аппаратуры в мини-сепараторе для оптимизации характеристик пучка.

После магнита пучок ионов поступает в ускорительную трубку (8), на электроды которой подается напряжение от источника на 500 кВ(7). Ускоряющее напряжение на трубке может плавно регулироваться в пределах от 0 до 470 кВ. С учетом вытягивающего напряжения максимальная энергия однозарядных ионов может составлять 500 keV.

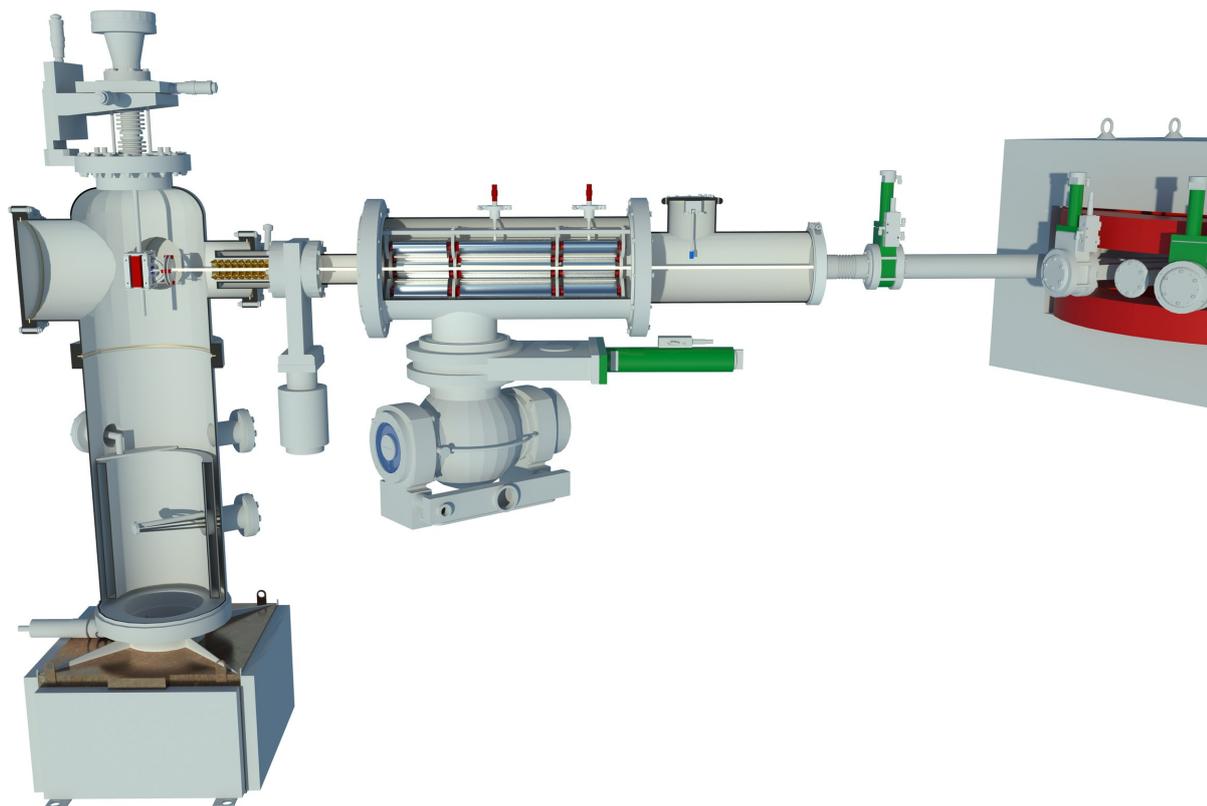
На выходе из базовой части находится электрическая триплетная линза (9).

Вакуум в системе обеспечивается двумя турбомолекулярными и двумя форвакуумными насосами (3). Один ТМН размещен внутри высоковольтного терминала. Этот насос, а также соответствующий вакуумметр, находятся под высоким напряжением. Данные о вакууме передаются на пульт управления по световодам. Второй ТМН расположен после ускорительной трубки и находится под потенциалом земли.

Всю аппаратуру в высоковольтном терминале снабжает электроэнергией мотор-генератор (6). Мощность достаточна для работы любого типа ионного источника. Мотор-генератор является самостоятельным агрегатом, так что на высоковольтный терминал не передается никакой вибрации.

### 3.1.2. Экспериментальный тракт для изучения взаимодействия заряженных частиц с поверхностью в сверхвысоком вакууме.

Ускоренный до выбранной оператором энергии пучок проходя через раздаточный магнит (1), попадает в ионопровод (2), схема которой представлена на рис.10.



*Рис.10. Схема линии транспорта пучка, с рабочей камерой «УСУ-4».*

Далее пучок фокусируется квадрупольной триплетной линзой (3), в экспериментальном тракте предусмотрена система дифференциальной откачки, состоящая из системы вакуумных затворов и турбомолекулярного насоса (4) в сочетании с форвакуумным, а также магниторазрядный насос (5), рабочее давление составляет  $8 \cdot 10^{-7}$  торр. При этом в универсальная сверхвысоковакуумная установка «УСУ-4» давление достигает  $\sim 4 \cdot 10^{-8}$  торр с возможностью откачки до  $\sim 10^{-11}$  торр при прогреве камеры и использовании

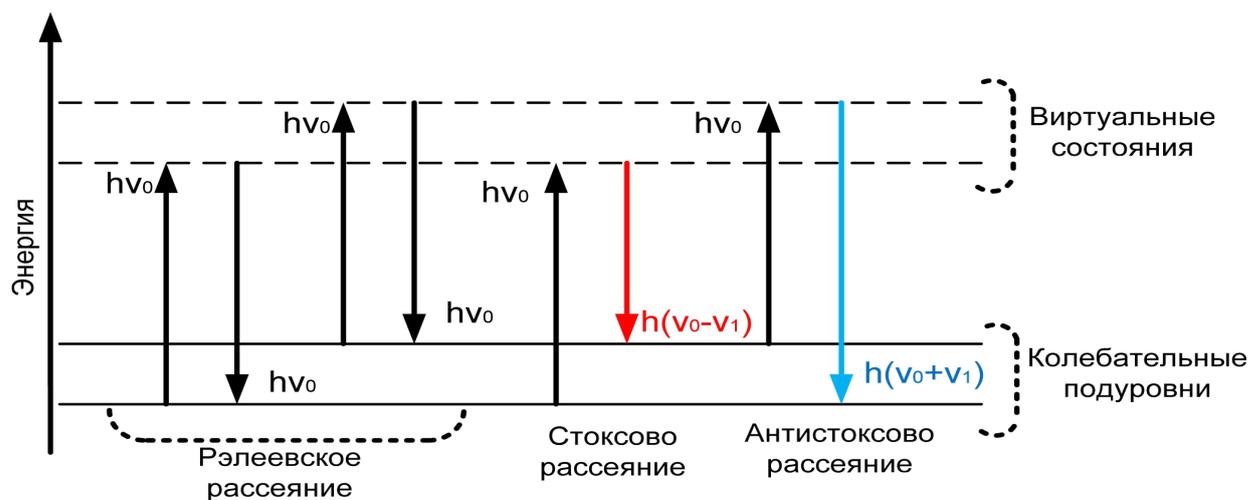
титано-сублимационного насоса. Манипулирование образцов осуществляется гониометром (6) с шагом 0.01мм по осям и 0.01 градуса при повороте.

### 3.2. Комбинационное рассеяние

Одним из наиболее чувствительных методов исследования дефектов в sp<sup>2</sup>-наноуглеродах является спектроскопия комбинационного рассеяния [22]. Этот метод помогает выявить качество и количество дефектов за счет наличия дефектно-индуцированных полос в спектре, активируемых механизмами двойного резонанса. Наряду с микроскопическими методами, этот метод дает улучшенную картину того, как организована структура материала.

Комбинационное рассеяние света (эффект Рамана) – это такое неупругое рассеяние света на молекулах вещества, при котором меняется частота рассеиваемого света. Существенное отличие от, например, рэлеевского рассеяния заключается в том, что в наблюдаемом спектре рассеянного излучения появляются спектральные линии, которых не было в первоначальном спектре. Положение и количество появившихся линий зависит от молекулярного строения вещества (например, легкие молекулы, такие как, бензин, легко рассеивают рамановский свет, а более тяжелые молекулы, например, вода, рассеивают его хуже.). С точки зрения квантовой теории молекулы с сильными связями, например, бензин, рассеивают большое количество фотонов, а вода, имеющая слабые связи, обладает низким рамановским рассеянием. При столкновении фотона с молекулой может произойти обмен энергией между ними, и энергия молекулы может как увеличиться, так и уменьшиться на величину  $\Delta E$ . Эта величина изменения энергии должна быть равна изменению колебательной и/или вращательной энергий молекулы. Тогда частота фотона станет  $\nu \pm \Delta E/h$ . Излучение, рассеянное с частотой меньшей, чем у падающего света, называется

стоксовым излучением, а излучение с большей частотой называется антистоксовым.



*Рис.11. Иллюстрация отличия рэлеевского рассеяния от комбинационного (Рамановского) с точки зрения квантовой теории*

Сама Рамановская спектроскопия заключается в том, что исследуется способность молекул к комбинационному рассеянию света.

Спектры КРС снимались на приборе ЗНЛ ИНТЕГРА Спектра:



*Рис. 12. Прибор ЗНЛ ИНТЕГРА Спектра*

Раман-спектрометр состоит из четырёх основных компонентов:

1. источник монохроматического излучения (лазер);
2. система освещения образца и фокусировки лучей;
3. светофильтр;
4. системы обнаружения и компьютерного контроля.

### 3.3. Комбинационное рассеяние на графене

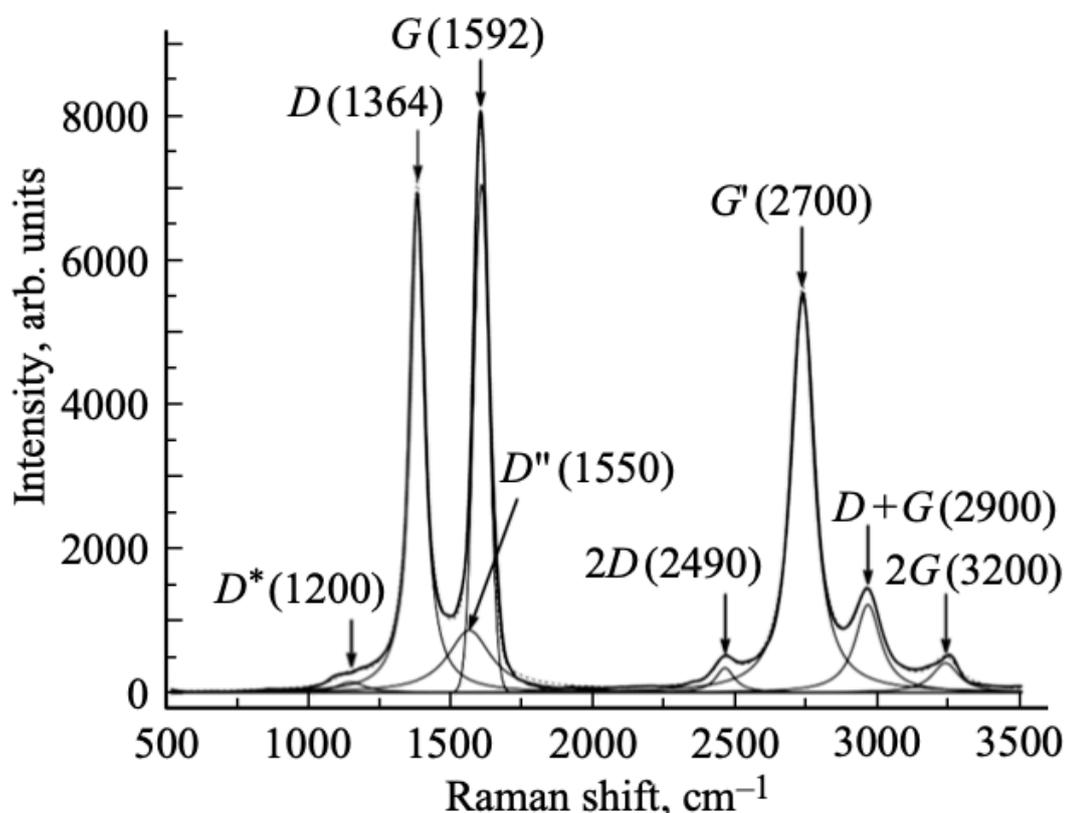


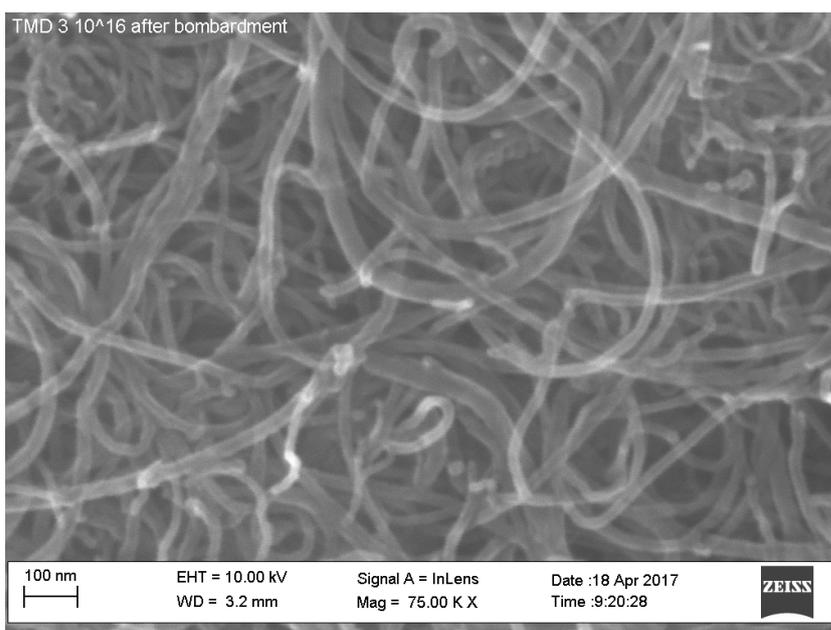
Рис. 13. Вид спектра комбинационного рассеяния.

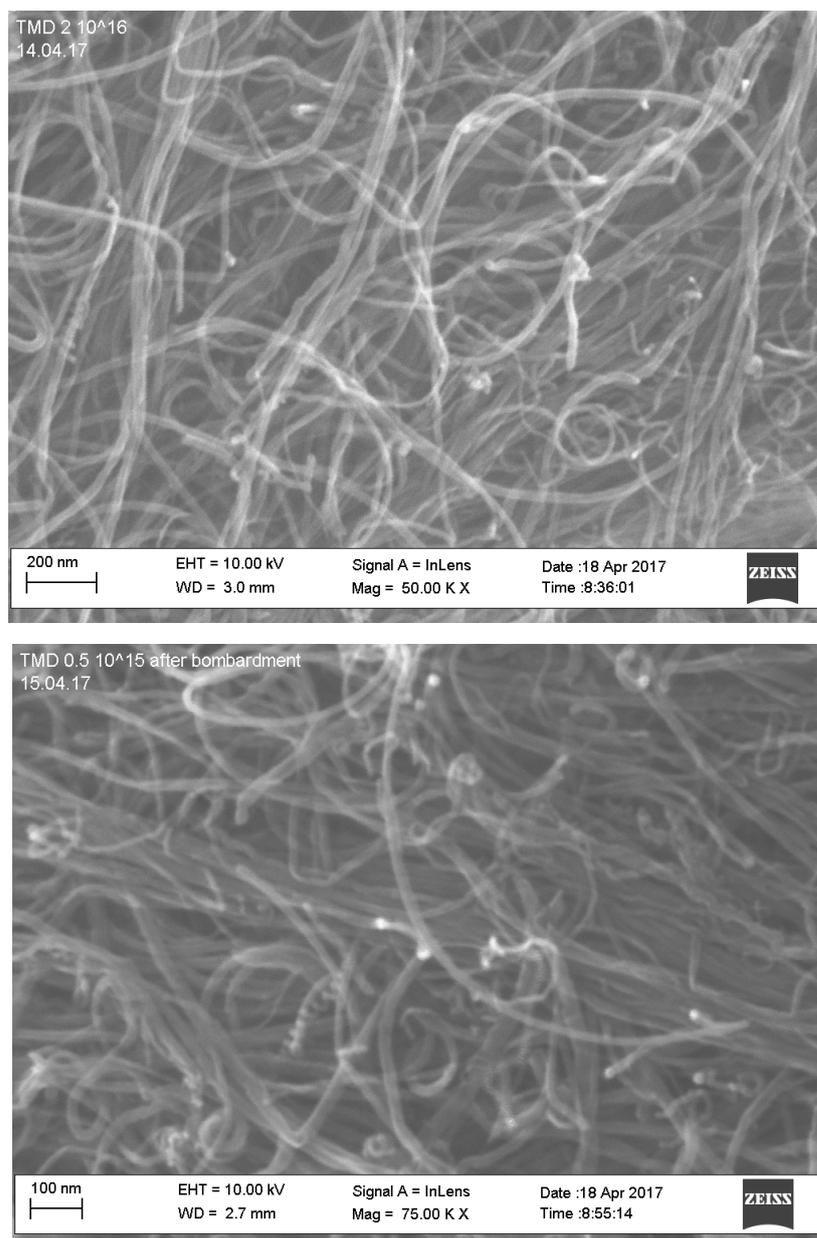
Наиболее заметными чертами в спектрах комбинационного рассеяния монослойного графена являются так называемые G-пик, который появляется при  $1582\text{ см}^{-1}$  (графит) и G'-пик около  $2700\text{ см}^{-1}$  при возбуждении 2,41 эВ. В случае неупорядоченного образца или на краю образца графена мы также можем видеть D-пики, характеризующие структуру.

G-пик связан с двукратным вырождением в центре зоны Бриллюэна, и на деле является единственным пиком, который появляется в результате нормального процесса комбинационного рассеяния первого порядка, когда G' и D – пики образуются уже из процесса второго порядка.

### 3.4. Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующая электронная микроскопия – наиболее используемый метод для диагностики наноматериалов и наноструктур с высоким разрешением (до 0,4 нм). В отличие от оптических микроскопов дает не только информацию о топографии поверхности, но также предоставляет детальную информацию о химическом составе и его распределении как поверхности, так и близлежащих поверхности слоев.





*Рис.14. Изображения, получаемое с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss Ultra 55 SEM до и после облучения*

Принцип работы СЭМ основан на том, что пучок электронов облучает поверхность, в результате чего испускаются электроны (и фотоны) с поверхности образца и при попадании эмитированных электронов в катодно-лучевую трубку в ней формируются СЭМ-изображения. Интенсивность сигнала будет зависеть как раз и от топографии поверхности, и от рода вещества образца.

Эмитированные электроны могут быть и обратноотраженными, и Оже-электронами, и просто вторичными электронами.

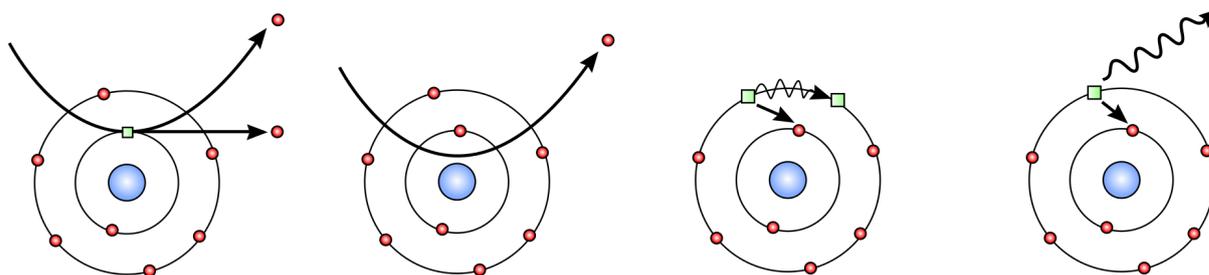


Рис.15. Взаимодействие электронов с веществом

Сигнал вторичных электронов применяется для воспроизведения топографии образца, так как они обладают сравнительно маленькой энергией (около 50 эВ) и их выход возможен только с приповерхностных (примерно 10 нм) слоев. Благодаря небольшой кинетической энергии эти электроны легко отклоняются небольшой разностью потенциалов. Это делает возможным существенно повысить эффективность детекторов (собрать максимально возможное количество электронов) и получить высококачественные изображения с хорошим отношением сигнал/шум и разрешением лучше 1 нм. Количество вторичных электронов зависит от угла столкновения электронного пучка с поверхностью образца, то есть от топографии.

Обратно рассеянные электроны – это высокоэнергетичные электроны, которые претерпели упругое рассеяние и по существу обладают такой же энергией, как падающие, или первичные, электроны. Вероятность обратного рассеяния увеличивается с атомным номером элемента образца. Хотя изображения, созданные обратно рассеянными электронами, нельзя использовать для элементного анализа, между областями образца, заметно различающимися по атомному номеру  $Z$ , может наблюдаться заметный контраст.

Другой процесс взаимодействия электронов в сканирующей электронной микроскопии заключается в том, что первичный электрон сталкивается с электроном глубокого внутреннего уровня и «выбивает» его из атома образца.

Возбужденный атом релаксирует в основное состояние с испусканием либо характеристического рентгеновского излучения, либо оже-электрона, которые используются для химического анализа и будут обсуждаться позже в данной главе. Благодаря своим химическим аналитическим возможностям, СЭМ предоставляет не только картину морфологии и микроструктуры массивных и наноструктурированных материалов и устройств, но и детальную информацию об их химическом составе и его распределении.

## 5. ВЫПОЛНЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

### 4.1. Параметры эксперимента

Образцы были изготовлены из коммерческих МУНТ Таунит-МД (ТМД) путем прессовки в цилиндрической форме при давлении в 4т (метрические тонны). Таунит-МД представляют собой неориентированные МУНТ с диаметром  $d_{CNT} \approx 17-23$  нм. Образцы имели размеры  $10 \times 2$  мм в форме цилиндров с массой  $m \approx (60 \pm 2)$  мг.

Ионное облучение проводилось под углом  $7^\circ$  к нормали к поверхности образца ионами  $Ar^+$  с энергией 120 кэВ шестью флюенсами в одном эксперименте  $2,5 \cdot 10^{15}, 5 \cdot 10^{15}, 2 \cdot 10^{16}, 2,5 \cdot 10^{16}, 3 \cdot 10^{16}, 4 \cdot 10^{16}$   $см^{-2}$  и еще шестью во втором эксперименте  $5 \cdot 10^{14}, 2,5 \cdot 10^{15}, 5 \cdot 10^{15}, 3 \cdot 10^{16}, 4 \cdot 10^{16}, 5 \cdot 10^{16}$   $см^{-2}$  на ускорителе HVEE-500 [16-18]. Однородность облучения достигалась сканированием с большой частотой поверхности образца пучком в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

Для исследования структуры МУНТ после ионного облучения были сняты изображения в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Carl Zeiss Ultra 55 SEM и проведен рентгеноспе

### **Изучение структуры углеродных нанотрубок до и после облучения**

Качество углеродных нанотрубок принято исследовать с помощью комбинационного рассеяния света [23–25].

После облучения ионами  $Ar^+$  были получены спектры следующего характера:

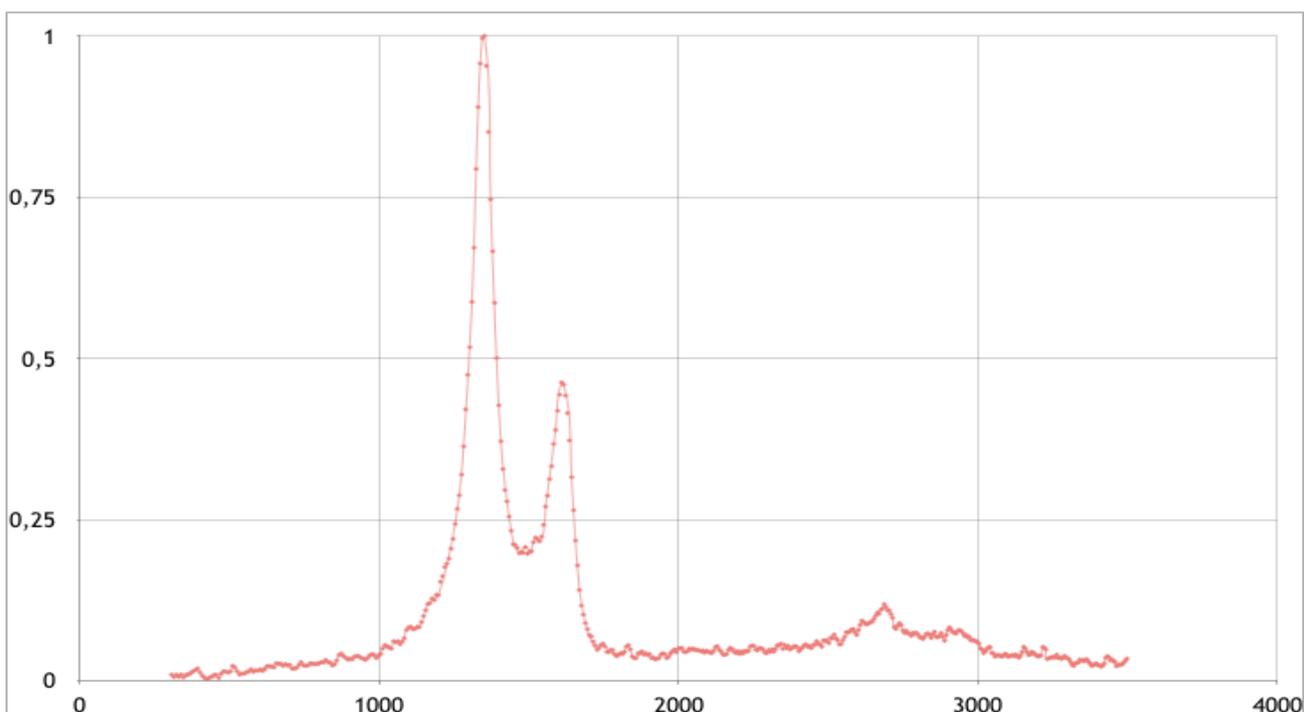


Рис. 16. Получаемый спектр.

Многостенным нанотрубкам соответствуют высокие пики D ( $1364 \text{ см}^{-1}$ ) и G ( $1580\text{--}1590 \text{ см}^{-1}$ ), отношение которых указывает на качество МУНТ, и группа пиков в диапазоне  $2500\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая вторым гармоникам D- и G-пику, наличие которых также говорит о качестве МУНТ. Спектры многостенных УНТ от одностенных отличаются отсутствием радиальной дыхательной моды (RBM) в диапазоне  $300\text{--}500 \text{ см}^{-1}$ . Полученные спектры были разложены на компоненты, пики аппроксимированы функциями Фойгта.

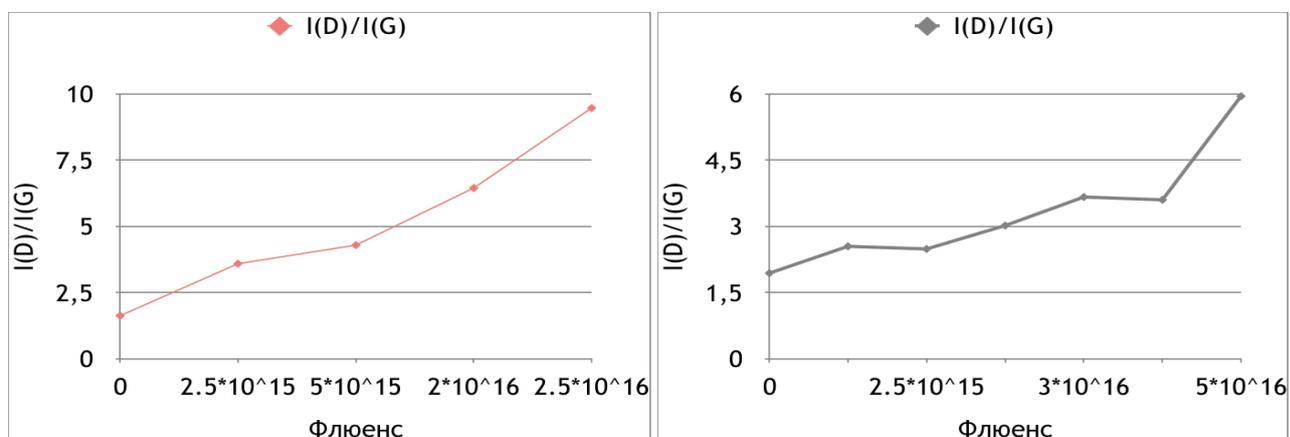


Рис. 17. Отношение  $I(D)/I(G)$  в зависимости от флюенса

Ниже приведена обработка спектров: подбирались  $D^*$ -,  $D$ -,  $D''$ -,  $G$ -,  $D''$  - пики согласно примерным значениям частот для этих пиков, построены диаграммы отношения  $I(D)/I(G)$ :

Малое отношение  $I(D)/I(G)$  свидетельствует о высокой кристалличности структуры, то есть об отсутствии дефектов. Одним из наиболее часто используемых методов оценки дефектов в углеродных структурах является рассмотрение  $D$ - и  $G$ -пикув [25].

Для каждого пика была построена зависимость расположения в зависимости от флюенса. С увеличением флюенса (выше  $10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>) плотность дефектов становится настолько высокой, что кристаллическая структура разрушается, что объясняет резкое увеличение  $I(D)/I(G)$ .

Для  $D$  пика, расположенного примерно в области  $1330\text{ см}^{-1}$  и образованного электронами в  $sp^3$  гибридизации зависимость, получилась следующая:

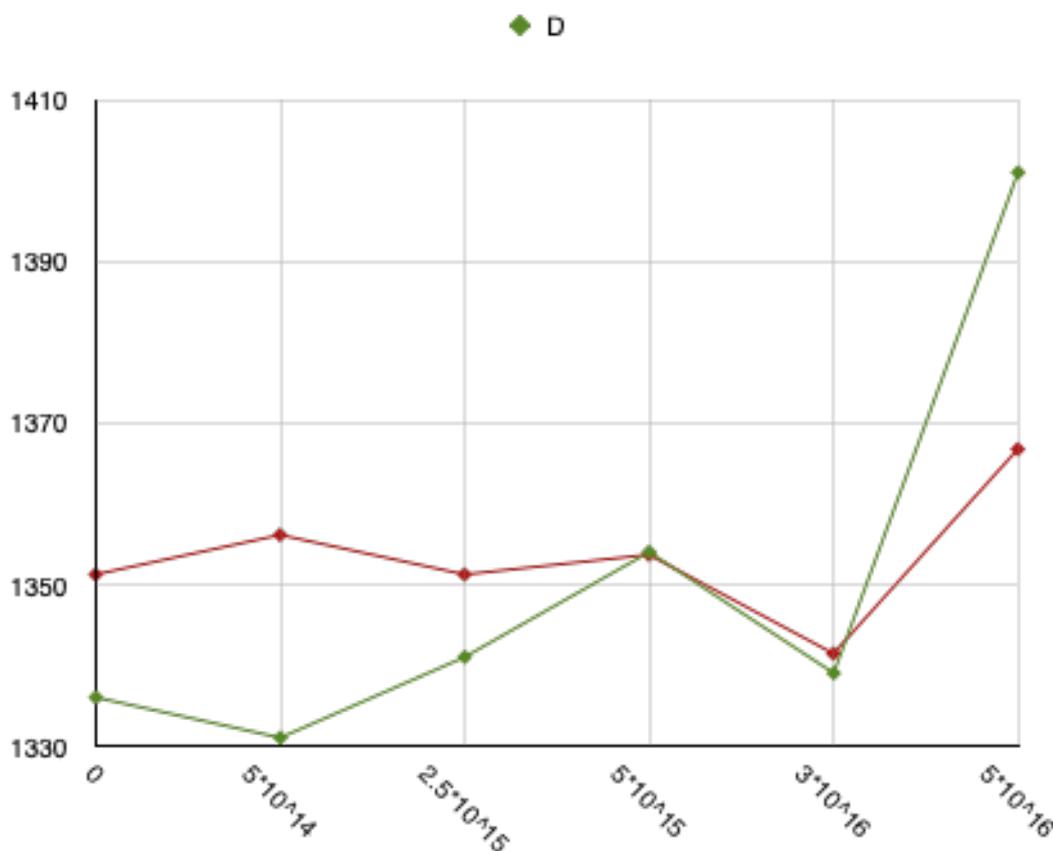


Рис. 18. Исследование положения  $D$ -пика в зависимости от флюенса

Пики около  $1611 \text{ см}^{-1}$  — это G линия, которая связана с колебаниями E<sub>2g</sub> плоскости графена. Интенсивность и ширина линии G представляет структурную целостность sp<sup>2</sup>-гибридизованных атомов углерода в нанотрубках.

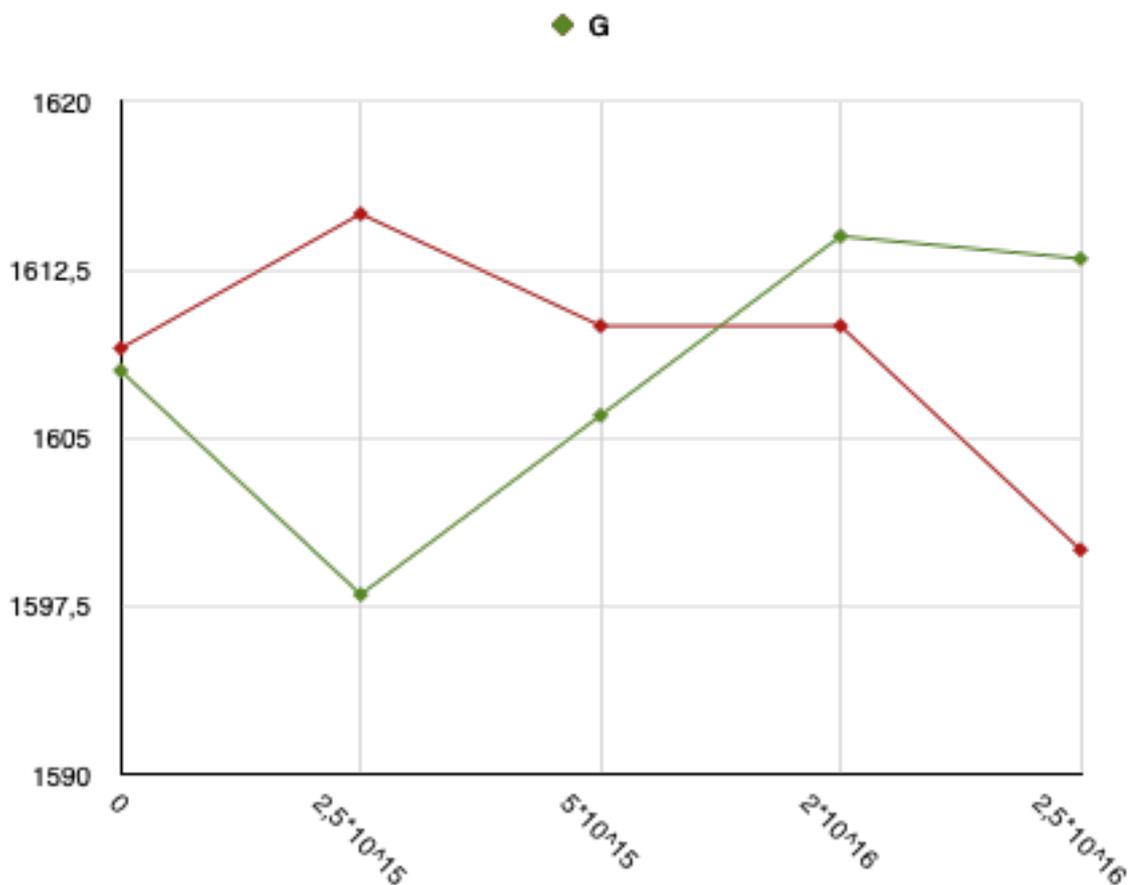


Рис. 19. Исследование положения G-пика в зависимости от флюенса

В то же время отметим, что в последние несколько лет было установлено, что пик G является суперпозицией пиков G и D. D'-пик соответствует дефектам в графитовой структуре УНТ [26,27].

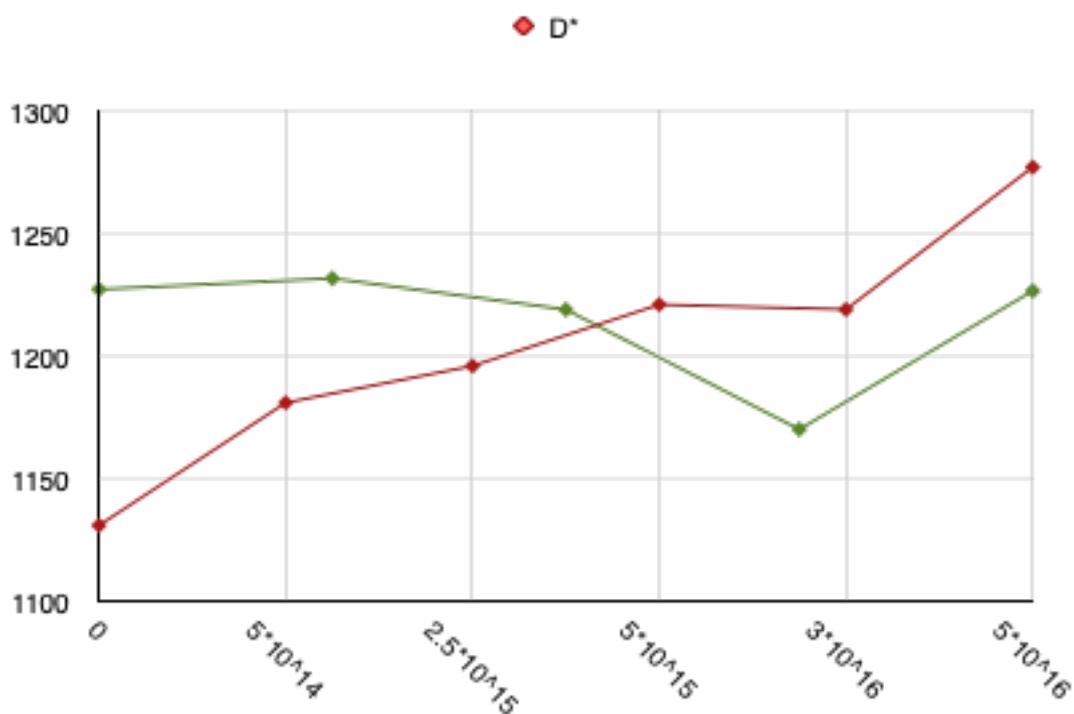


Рис. 20. Исследование положения  $D'$ -пика в зависимости от флюенса

Пик  $D''$  заполняет промежуток между  $D$  и  $G$  пиками. Пик  $D''$  объясняют, как образование кристаллитов графита [28], так и межзельными дефектами, связанными с аморфным углеродом, находящимся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации.

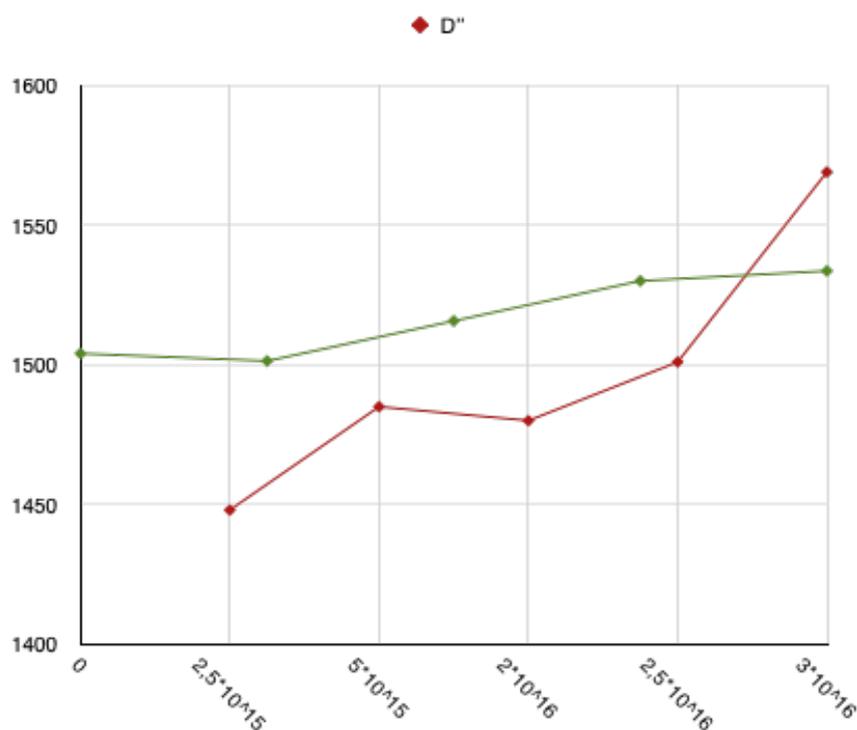
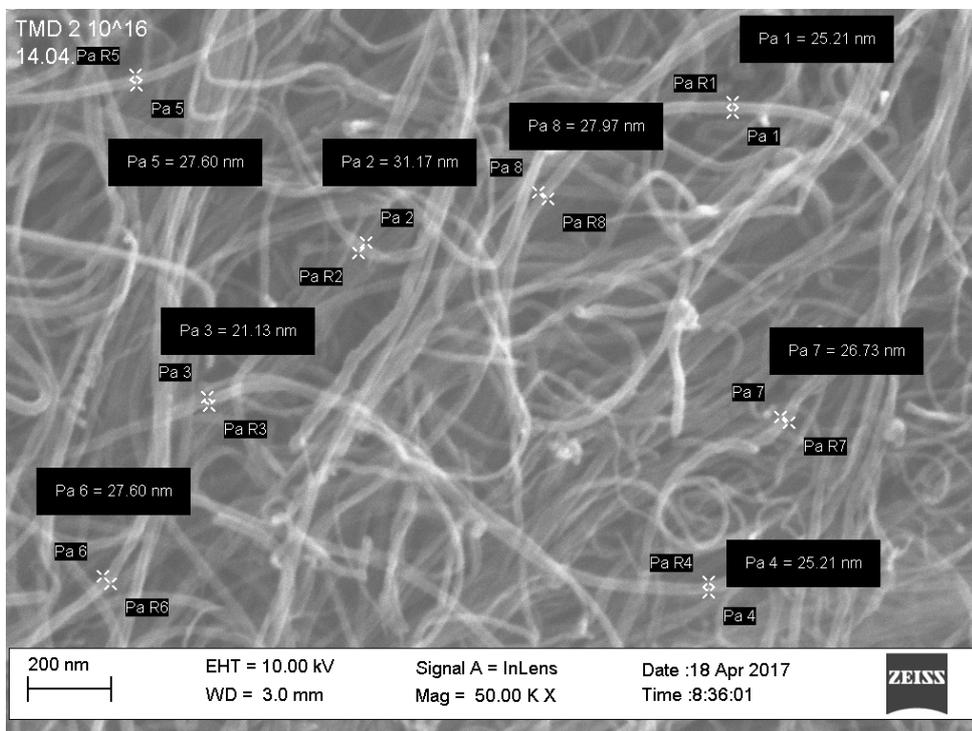


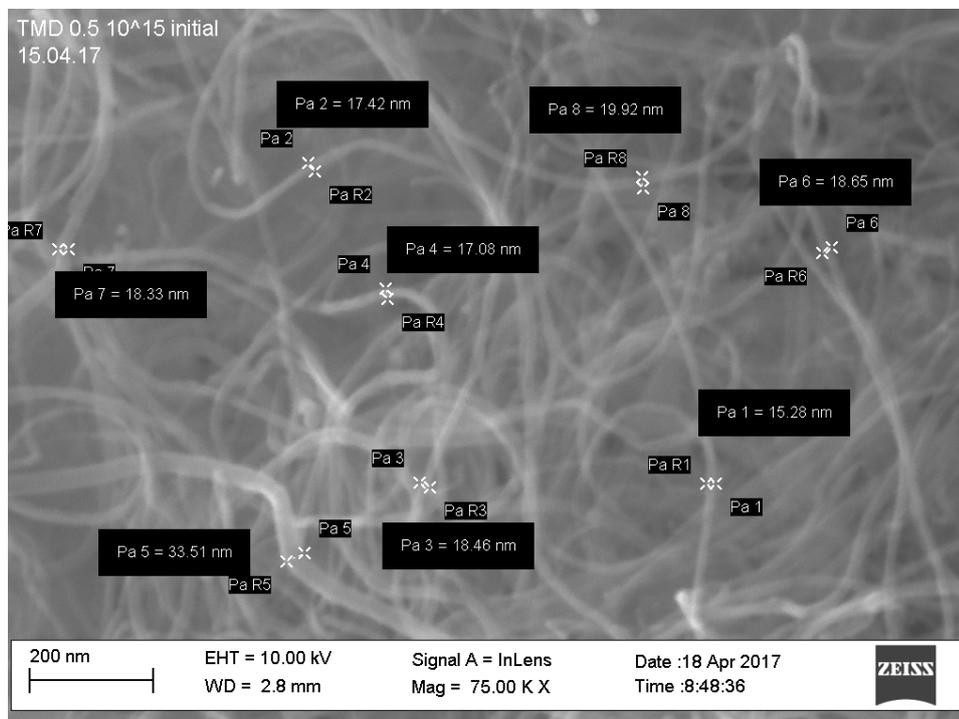
Рис. 21. Исследование положения  $D''$ -пика в зависимости от флюенса

С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) был получен вид трубок до бомбардировки и после бомбардировки ионами при различных флюенсах:

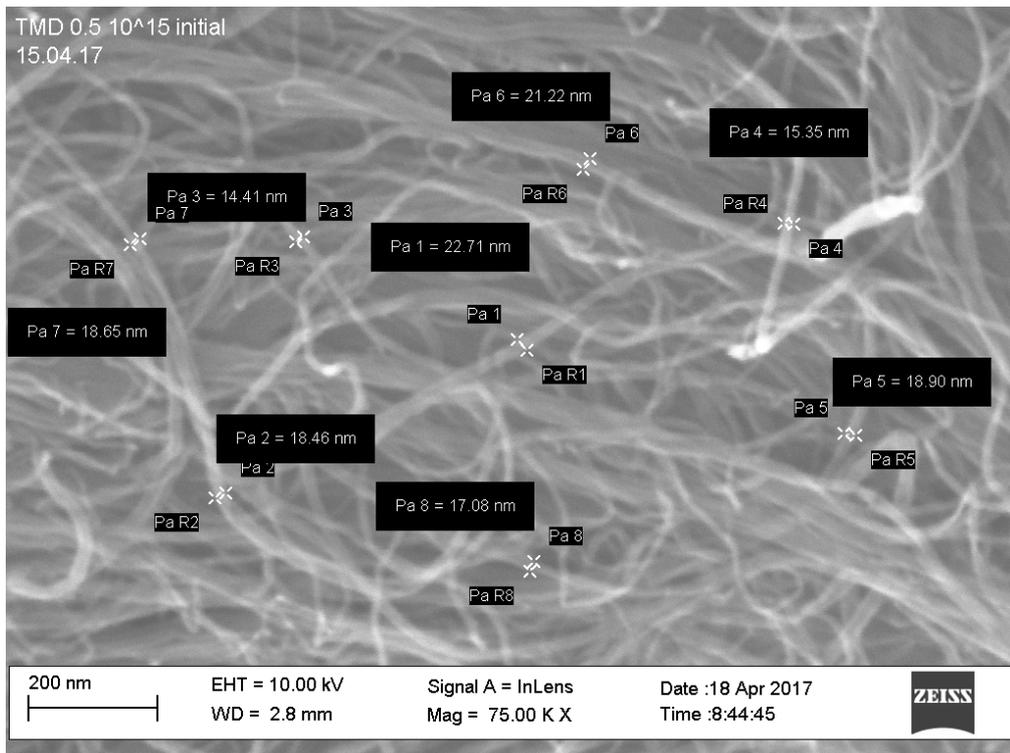
а) до облучения:



a)



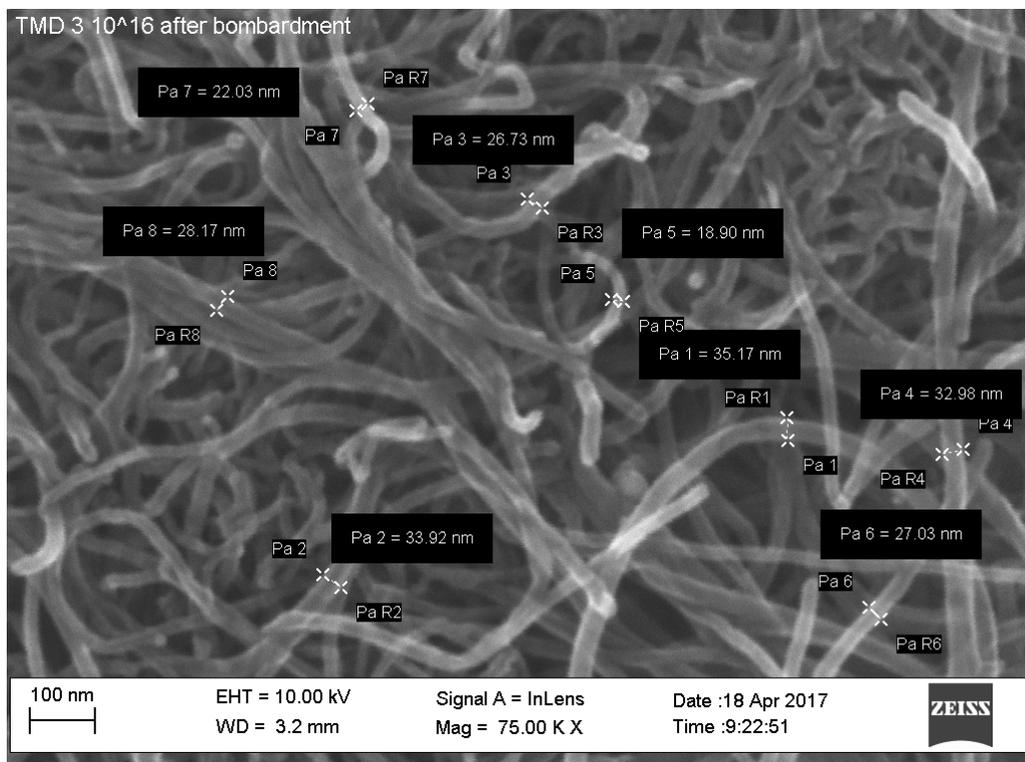
b)



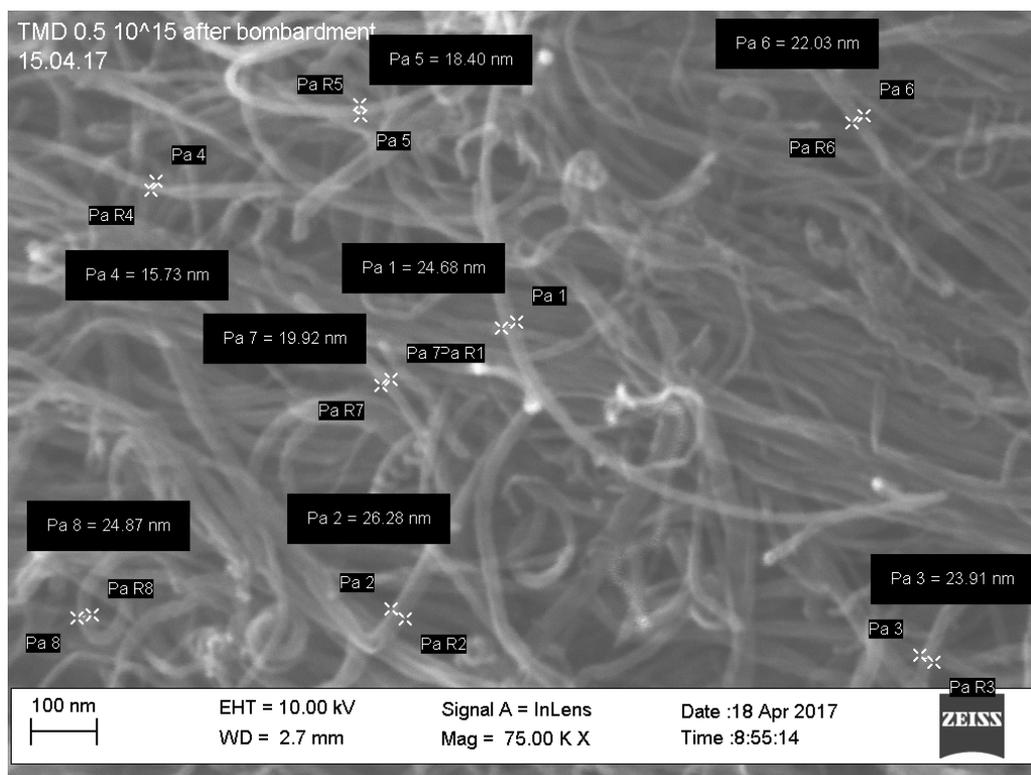
в)

Рис. 22.(а,б,в) вид УНТ до облучения

б) после облучения:



а)



б)

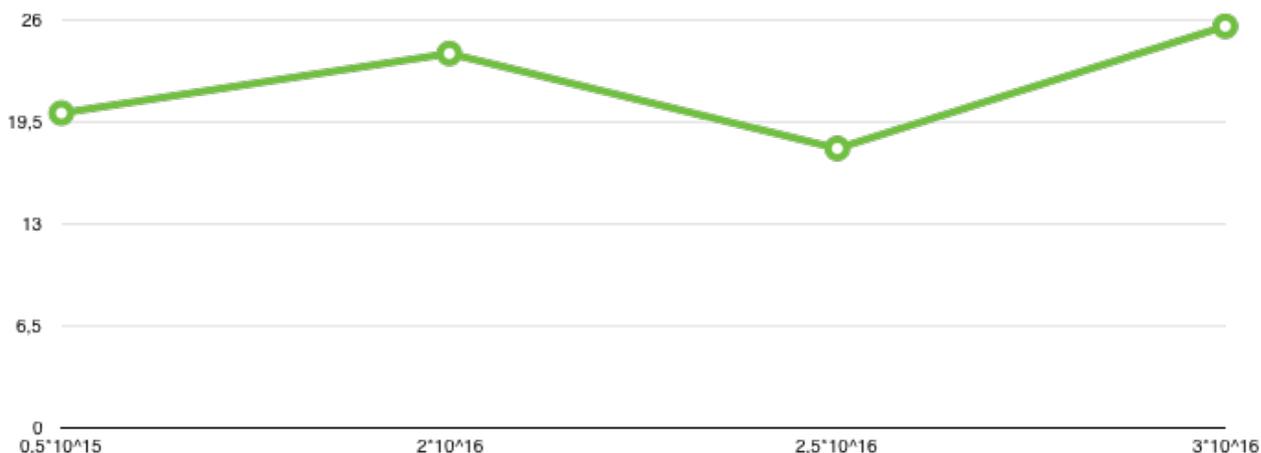
Рис. 23 (а,б) вид УНТ после облучения

Затем было построено распределение трубок по размерам:

Доза	Количество точек	Среднее значение толщины, нм
$0,5 \cdot 10^{15}$	24	20,0521
$2 \cdot 10^{16}$	14	23,8479
$2,5 \cdot 10^{16}$	17	17,7994
$23 \cdot 10^{16}$	32	25,5834



Рис. 24. Зависимость количества точек от флюенса



*Рис. 25. Зависимость средней толщины УНТ от флюенса*

### **Изучение проводимости структур на основе углеродных нанотрубок до и после облучения**

Углерод – уникальный элемент, благодаря разнообразию аллотропных модификаций. Алмаз в состоянии  $sp^3$  гибридизации – отличный диэлектрик, графит ( $sp^2$ ) и карбин ( $sp^1$ ) – проводники, графит в направлении, перпендикулярном графеновым плоскостям – полупроводник. Соответственно, управляя только типом гибридизации, мы можем попробовать управлять проводимостью. В большинстве приборов электроники проводимость меняется за счет легирования атомами примеси, в УНТ мы можем менять гибридизацию, то есть по сути создавая дефекты структуры углеродных нанотрубок.

Для исследования электрофизических свойств образцов были сняты их вольт-амперные характеристики.

До облучения УНТ вольт-амперная характеристика выглядит следующим образом:

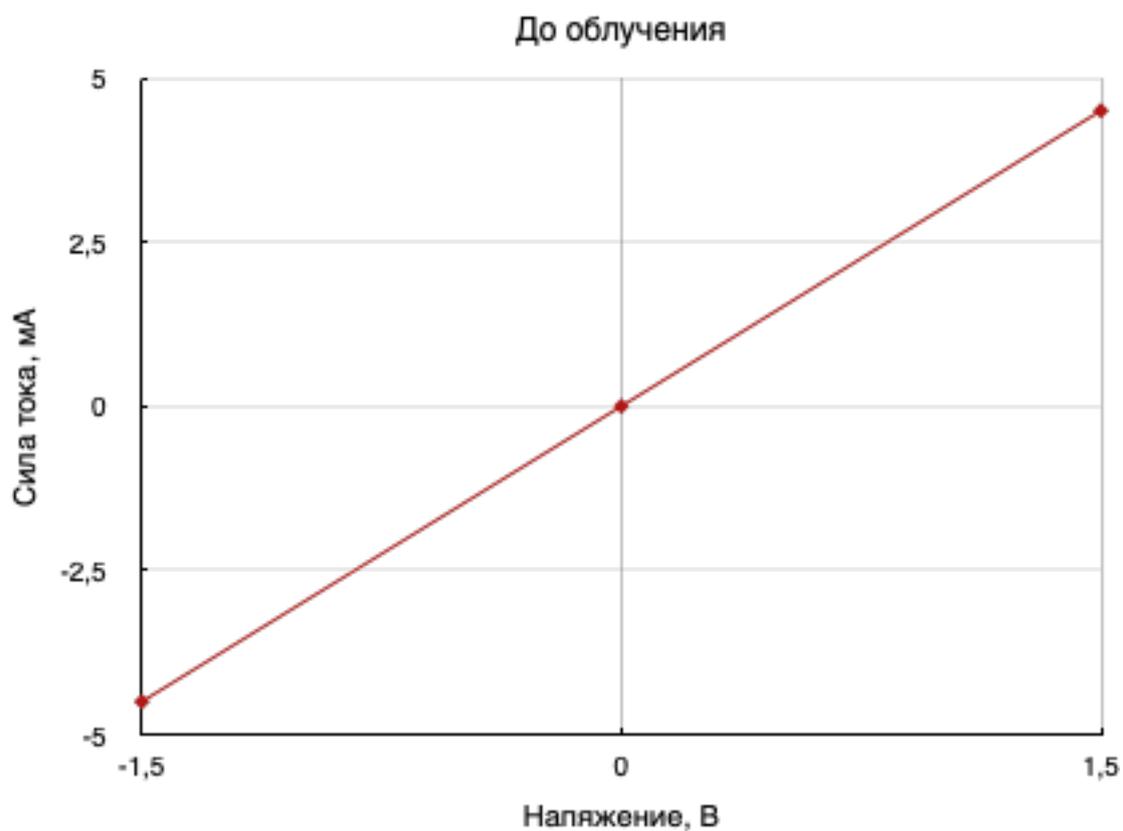


Рис. 26. Вольт-амперная характеристика УНТ до облучения

При облучении образуются дефекты, меняющие вид ВАХ. Снятие ВАХ происходило двумя способами:

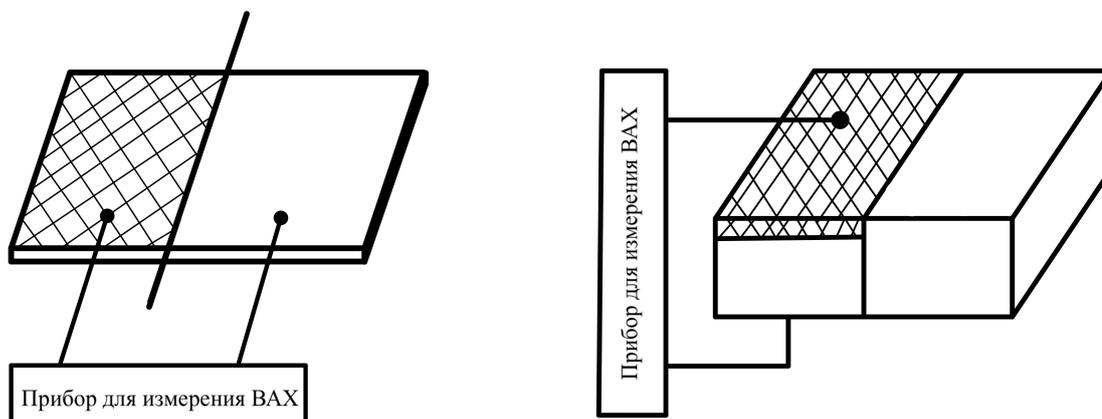


Рис.27. Иллюстрация снятия ВАХ. Облученная область заштрихована.

Результаты получились следующие:

На рисунке приведена ВАХ структуры, которая обладает нелинейной вольт-амперной характеристикой. Данная ВАХ несимметрична и соответствует контакту с различной работой выхода.

Схема вольт-амперной характеристики на представленном рисунке состоит из двух частей:

- верхняя и правая часть – элемент функционирует в прямом направлении. Она отражает пропускной ток. Линия в этой части идет резко вверх. Она характеризует значительный рост прямого напряжения;
- нижняя левая часть – элемент действует в обратном направлении. Она соответствует закрытому (обратному) току через переход. Здесь линия идет практически параллельно горизонтальной оси. Она отражает медленное нарастание обратного тока.

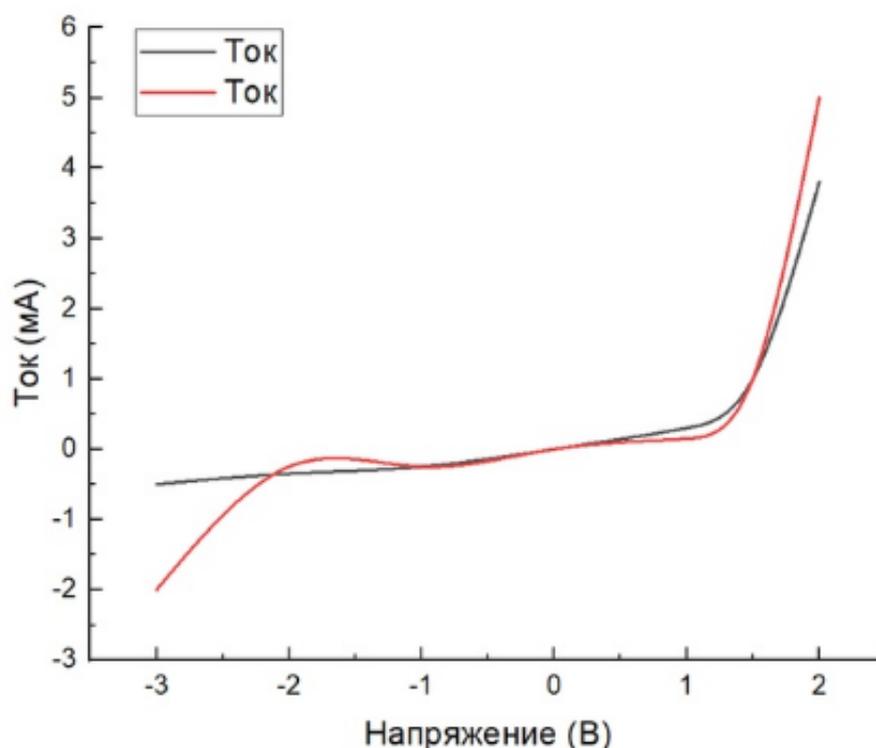
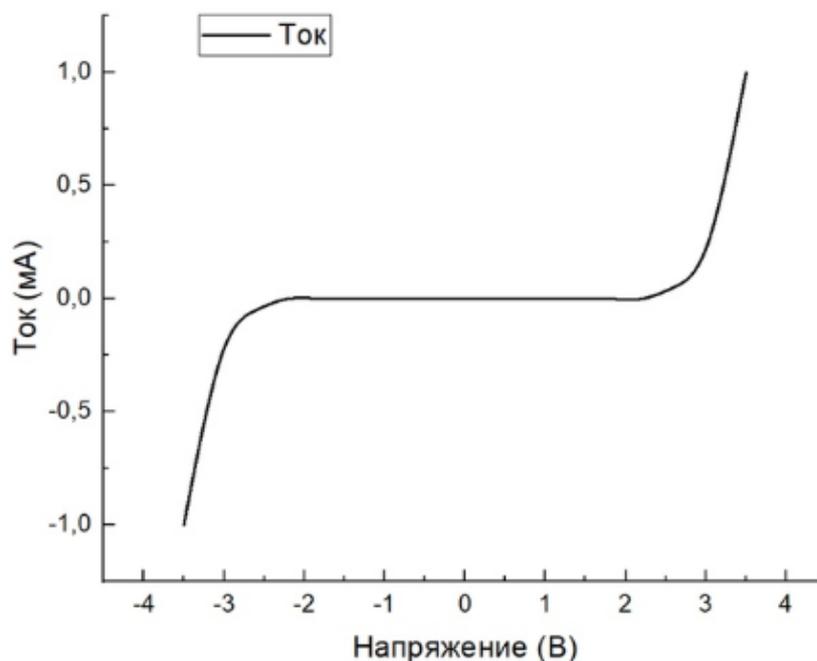


Рис. 26. Вольт-амперная характеристика, снятая первым способом, УНТ после облучения. Облучение происходило дозой  $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  на графике красного цвета, на графике черного цвета –  $8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ .

Для второго способа:



*Рис. 27. Вольт-амперная характеристика, снятая вторым способом, УНТ после облучения. Облучение происходило дозой  $2 \cdot 10^{16} \text{см}^{-2}$*

Здесь так возрастает при значении напряжения около 4 В. Данный тип ВАХ соответствует прыжковой проводимости, при которой электроны перемещаются, преодолевая потенциальный барьер, который как раз соответствует 4 В. Соответственно, если энергия меньше пороговой, то энергии электронов не хватает, чтобы перескочить с одной ловушки на другую.

Подобной ВАХ обладает стабилитрон – это устройство, способное поддерживать напряжение постоянным. Принцип работы заключается в том, что это обычный полупроводниковый диод, работающий при обратном смещении в режиме пробоя (эффект Зенера). В данном процессе происходит явление резкого увеличения тока через обратный p-n переход, вызванным туннельным эффектом. И как раз в режиме пробоя поддерживается напряжение.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были проведены эксперименты по облучению ионами аргона с энергией 120 кэВ и дозами от  $2,5 \cdot 10^{15}$  до  $5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> многостенных углеродных трубок различного диаметра. В результате проделанной работы сделаны следующие выводы:

- Методом комбинационного рассеяния света и данными сканирующей электронной микроскопии показано, что после облучения происходит разупорядочение углеродных нанотрубок. Причем увеличивается число атомов углерода, находящихся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. При указанных параметрах не происходит значительного уширения диаметра трубок.

- Показано, что меняя тип гибридизации углеродных нанотрубок можно создавать электронные компоненты. В частности, при различных параметрах облучения были получены структуры, ВАХ которых соответствуют диоду. До облучения структуры обладали металлической проводимостью.

- Показано, что ВАХ образцов углеродных трубок после облучения дозой  $2 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> соответствуют стабилитрону (с напряжением пробоя вблизи около 4 В). При этом в структуру не вносились примеси, влияющие на проводимость, а только изменялся тип гибридизации углеродных связей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, **354**, 56 (1991).
- [2] P.R. Bandaru, Electrical properties and applications of carbon nanotube structures, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7 (2007) 1239–1267, <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2007.307>.
- [3] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Raman spectroscopy of carbon nanotubes, *Phys. Rep.* 409 (2005) 47–99, <http://dx.doi.org/10.1016/J.PHYSREP.2004.10.006>.
- [4] S. Agrawal, M.S. Raghuvver, H. Li, G. Ramanath, Defect-induced electrical conductivity increase in individual multiwalled carbon nanotubes, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 193104, , <http://dx.doi.org/10.1063/1.2737127>.
- [5] S.-K. Kim, H.-D. Kwen, S.-H. Choi, Fabrication of a microbial biosensor based on QD-MWNT supports by a one-step radiation reaction and detection of phenolic compounds in red wines, *Sensors (Basel)* 11 (2011) 2001–2012, <http://dx.doi.org/10.3390/s110202001>.
- [6] H. Pan, J. Li, Y.P. Feng, Carbon nanotubes for supercapacitor, *Nanoscale Res. Lett.* 5 (2010) 654–668, <http://dx.doi.org/10.1007/s11671-009-9508-2>.
- [7] K. Ishibashi, D. Tsuya, M. Suzuki, Y. Aoyagi, Fabrication of a single-electron inverter in multiwall carbon nanotubes, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 3307–3309, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1572537>.
- [8] K. Maehashi, H. Ozaki, Y. Ohno, K. Inoue, K. Matsumoto, S. Seki, S. Tagawa, Formation of single quantum dot in single-walled carbon nanotube channel using focused-ion-beam technique, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 23103, <http://dx.doi.org/10.1063/1.2430680>.
- [9] X. Fan, D.W. Chang, X. Chen, J.-B. Baek, L. Dai, Functionalized graphene nanoplatelets from ball milling for energy applications, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 11 (2016) 52–58, <http://dx.doi.org/10.1016/J.COCHE.2016.01.003>.
- [10] M. Quintana, J.I. Tapia, M. Prato, Liquid-phase exfoliated graphene: functionalization, characterization, and applications, *Beilstein J. Nanotechnol.* 5 (2014) 2328–2338, <http://dx.doi.org/10.3762/bjnano.5.242>.
- [11] L. Chen, H. Xie, W. Yu, Functionalization methods of carbon nanotubes and its applications, in: *Carbon Nanotub. Appl. Electron Devices*, InTech, 2011. doi: 10.5772/18547.
- [12] O. Lehtinen, T. Nikitin, A.V. Krasheninnikov, L. Sun, F. Banhart, L. Khriachtchev, J. Keinonen, Characterization of ion-irradiation-induced defects in multi-walled carbon nanotubes, *New J. Phys.* 13 (2011) 73004, <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/13/7/073004>.

- [13] Y. Zhang, L. Chen, Z. Xu, Y. Li, M. Shan, L. Liu, Q. Guo, G. Chen, Z. Wang, C. Wang, Effects of ion irradiation on carbon nanotubes: a review, *Int. J. Mater. Prod. Technol.* **45** (2012) 1, <http://dx.doi.org/10.1504/IJMPT.2012.051328>.
- [14] A.A. Shemukhin, A.V. Nazarov, Y.V. Balakshin, V.S. Chernysh, Defect formation and recrystallization in the silicon on sapphire films under Si<sup>+</sup> irradiation, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. Atoms* **354** (2015) 274–276, <http://dx.doi.org/10.1016/J.NIMB.2014.11.090>.
- [15] A.A. Shemukhin, Y.V. Balaskshin, A.P. Evseev, V.S. Chernysh, The parameter influence of ion irradiation on the distribution profile of the defect in silicon films, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. Atoms* **406** (2017), <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2017.04.055>.
- [16] A.A. Shemukhin, Y.V. Balakshin, V.S. Chernysh, A.S. Patrakeev, S.A. Golubkov, N.N. Egorov, A.I. Sidorov, B.A. Malyukov, V.N. Statsenko, V.D. Chumak, Fabrication of ultrafine silicon layers on sapphire, *Tech. Phys. Lett.* **38** (2012) 907–909, <http://dx.doi.org/10.1134/S1063785012100112>.
- [17] П.П. Мальцев. Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника., М.: Техносфера, 2006. – 152 с.
- [18] А. А. Захарченко, Б. К. Петров. Проводимость однослойных углеродных нанотрубок с металлическими свойствами в приближении свободных электронов
- [19] Л. С. Левитов, А. В. Шитов, *Функции Грина. Задачи с решениями*, Физматлит, Москва (2002), задача 81.
- [20] А.В.Гец, В.П.Крайнов. Проводимость одностенных углеродных трубок, *ЖЭТФ*, 2016, том 150, вып. 6(12), стр. 1246-1251.
- [21] Dai-Ming Tang, Dmitry G. Kvashnin, Ovidiu Cretu, Chirality transitions and transport properties of individual few-walled carbon nanotubes as revealed by in situ TEM probing. *Elsevier, Ultramicroscopy*, Vol. 194, November 2018, pages 108-116.
- [22] Киттель Ч., Введение в физику твердого тела, пер. с англ., М., 1978
- [23] Ашкрофт Н., Мермин Н., *Физика твердого тела*, пер. с англ., т. 1, М., 1979;
- [24] Анималу А., *Квантовая теория кристаллических твердых тел*, пер. с англ., М., 1981. А. Э. Мейерович.
- [25] Yu.V. Balakshin, A.A. Shemukhin, A.V. Nazarov, A.V. Kozhemiako, V.S. Chernysh. *Tech. Phys.*, **63** (12), 1861 (2018).
- [26] A.V. Kozhemiako, A.P. Evseev, Yu.V. Balakshin, A.A. Shemukhin. *Semiconductors*, **53** (6), 800 (2019).
- [27] A.A. Shemukhin, Yu.V. Balakshin, A.P. Evseev, V.S. Chernysh. *Nucl. Instr. Meth. B*, **406**, 507 (2017).
- [28] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio. *Phys. Rep.*, **409**, 47 (2005).
- [29] S. Costa, E. Borowiak-Palen, M. Kruszyn'ska, A. Bachmatiuk, R.J. Kalen'czuk. *Mater.*

Sci.-Pol., **26**(2), 434 (2008).

[30] A.C. Ferrari, D.M. Basko, Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, *Nat. Nanotechnol.* **8** (2013) 235–246, <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2013.46>.

[31] L. Bokobza, J. Zhang. *eXPRESS Polym. Lett.*, **6**(7), 601 (2012).

[32] A.M. Borisov, V.A. Kazakov, E.S. Mashkova, M.A. Ovchinnikov, A.A. Shemukhin, S.K. Sigalae, The conductivity of high-fluence noble gas ion irradiated CVD polycrystalline diamond, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. Atoms* **406** (2017) 676–679, <http://dx.doi.org/10.1016/J.NIMB.2017.01.075>.

[33] J.H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K.E. Hurst, V. Meunier. *Carbon*, **49**, 2581 (2011).

[34] N. Chakrapani, S. Curran, B. Wei, P.M. Ajayan, A. Carrillo, R.S. Kane. *J. Mater. Res.*, **18** (10), 2515 (2003).

[35] *Fülep, D.* Self-organised formation of nano- tubes from graphene ribbons. A molecular dynamics study / *D. Fülep, I. Zsoldos, I. László // Materials Research Express.* – 2016. – Vol. 3. – P. 105044– 105055.

[36] *Booker, R.* Nanotechnology for dummies / *R. Booker, E. Boysen.* – Wiley Publishing Inc, 2005. – 366 с.

[37] *Мищенко, С.В.* Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение / *С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев.* – М.: Машиностроение, 2008. – 320 с.

[38] *Kassing, R.* Functional properties of nano- structured materials / *R. Kassing, P. Petkov, W. Kulis, C. Popov.* – Springer Netherlands, 2006. – 460 p.

## **БЛАГОДАРНОСТЬ**

Выражаю благодарность моему научному руководителю заведующему лабораторией А.А. Шемухину и сотрудникам лаборатории ионно-пучковых нанотехнологий .