

06

## Влияние функционализации на электропроводность и шумовые характеристики массивов многостенных углеродных нанотрубок

© В.А. Сергеев,<sup>1,2</sup> Е.С. Климов,<sup>2</sup> И.В. Фролов<sup>1,¶</sup>

<sup>1</sup> Ульяновский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук, 432071 Ульяновск, Россия

<sup>2</sup> Ульяновский государственный технический университет, 432027 Ульяновск, Россия

¶ e-mail: ilya-frolov88@mail.ru

Поступило в Редакцию 20 декабря 2017 г.

В окончательной редакции 11 марта 2019 г.

Принято к публикации 11 марта 2019 г.

Исследованы электрофизические и шумовые характеристики массивов многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), функционализированных различными способами. Показано, что по значению удельного сопротивления и его температурной зависимости массивы исходных МУНТ и МУНТ после отжига относятся к полупроводникам, а массивы из отожженных и функционализированных кислотами МУНТ проявляют металлические свойства. У всех образцов массивов МУНТ в диапазоне 0.2–20 kHz наблюдался НЧ-шум вида  $1/f$ , при этом простой температурный отжиг приводил к увеличению уровня шума в несколько раз, а отжиг с обработкой кислотами — к снижению уровня шума и изменению показателя степени в его токовой зависимости. С увеличением плотности массивов исходных МУНТ распределение выбросов шума по амплитуде трансформируется из нормального в логарифмически-нормальное, а распределение по длительности — сжимается.

**Ключевые слова:** многостенные углеродные нанотрубки, массивы нанотрубок, функционализация, шумовые характеристики, электропроводность.

DOI: 10.21883/JTF.2019.08.47895.2608

### Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются объектом многочисленных исследований благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам и получают все большее применение во многих областях науки и техники, в том числе и в микроэлектронике [1]. Широкий спектр их применения основан на уникальных механических, электрических и теплофизических свойствах наноструктур, что проявляется при включении нанотрубок в матрицы различных материалов и приводит к появлению новых структурно-реологических и физико-химических свойств композитов.

Электрофизические свойства и особенности токопроводимости в массивах УНТ исследуются достаточно давно. В ряде работ [2,3] показано, что электрофизические свойства массивов одностенных и многостенных УНТ определяются степенью сжатия массива. Эти свойства зависят не только от степени сжатия (т.е. плотности образцов), но и от вида и режима функционализации УНТ [4–7].

Дополнительным источником информации о механизмах переноса носителей заряда в таких неоднородных средах является электрический шум. Наличие  $1/f$  шума в массивах УНТ отмечают многие исследователи [8,9], но большинство из них ограничиваются анализом частотных и токовых зависимостей спектральной плотности мощности шума. Модели, описывающие шумовые

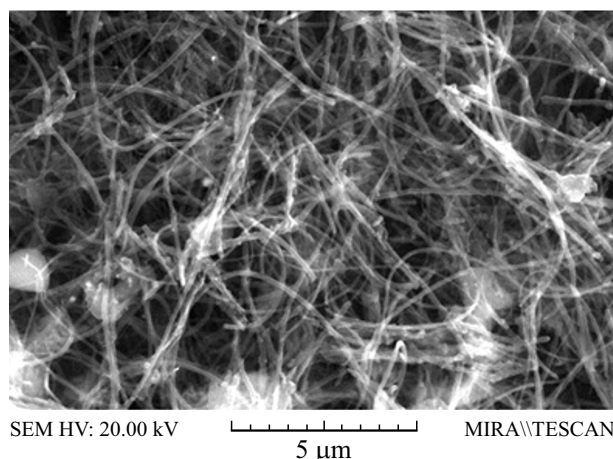
свойства массивов УНТ, основываются на механизмах переноса носителей заряда в перколяционных средах с ловушками. При этом в литературе отсутствует информация о таких вероятностных характеристиках электрических шумов в массивах УНТ, как распределение выбросов шума по амплитуде и времени. Это и определило цели и задачи исследования.

### Технология получения и функционализации МУНТ

Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) получены на разработанной в Ульяновском государственном техническом университете экспериментальной лабораторной установке методом МOCVD в токе аргона с использованием прекурсоров толуола и ферроцена [10]. Фотография синтезированных исходных МУНТ, полученная на электронном микроскопе, приведена на рис. 1.

Отжиг МУНТ на воздухе проводили при 450°C в течение 40 min, после чего материал обрабатывали соляной кислотой при 90°C в течение 20 h.

Функционализацию смесью азотной и серной кислот проводили в круглодонной колбе объемом 500 ml, снабженной обратным холодильником, при температуре 90°C при постоянном перемешивании. В колбу помещали 4 g МУНТ и приливали 200 ml смеси концентрированных серной и азотной кислот в объемном



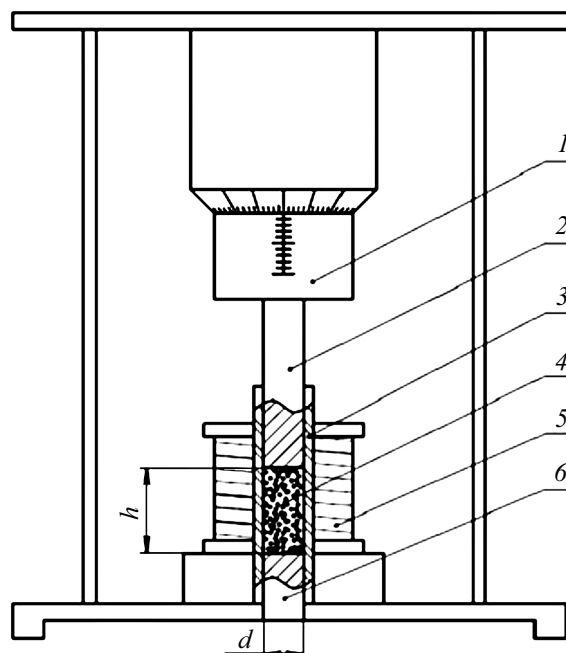
**Рис. 1.** Фотография синтезированных МУНТ, полученная на электронном микроскопе при увеличении  $\times 800$ .

соотношении (3 : 1). Слежение за процессом проводили потенциометрическим титрованием смеси на количество привитых на поверхности МУНТ карбоксильных групп. Оптимальное время функционализации составило 70 min. Полученную суспензию фильтровали на стеклянном фильтре, многократно промывали дистиллированной водой до отсутствия реакции на сульфат-ионы в элюате. Отмытый порошок сушили в сушильном шкафу при 90–100°C в течение 8 h. Подробно методики функционализации описаны в работе [4].

Исходные МУНТ обрабатывали в металлическом гомогенизаторе для получения мелкодисперсного продукта. Для приготовления образцов проводили ультразвуковую обработку (лабораторная установка погружного типа „ИЛ 100-6/4“, частота 22 kHz) в изопропиловом спирте с последующим высушиванием при 100°C в течение 6 h.

## Методика измерения электрофизических характеристик массива МУНТ

Для измерения электрофизических характеристик массивов МУНТ разработана контактная система, изображенная на рис. 2. Подобные конструкции контактных систем использовались и авторами [3,5,6]. Массив МУНТ помещается в кювету, выполненную из полый керамической трубки внутренним диаметром  $d = 1.6$  mm и внешним диаметром 2.6 mm. К кювете подведены два электрода: неподвижный и подвижный. Оба электрода имеют диаметр  $d = 1.6$  mm. В эксперименте использованы три типа электродов: медные, алюминиевые и медные, торцы которых покрыты припоем ПОС-61. Подвижный электрод соединен с микрометрическим винтом, что позволяло изменять высоту  $h$  рабочего объема кюветы (рис. 2) в пределах 0–10 mm с шагом 25  $\mu$ m. Кювета размещается внутри нихромового нагревателя,



**Рис. 2.** Контактная система для измерения электрофизических характеристик массивов МУНТ: 1 — микрометрический винт; 2 — подвижный электрод; 3 — кювета; 4 — массив МУНТ; 5 — нагреватель; 6 — неподвижный электрод.

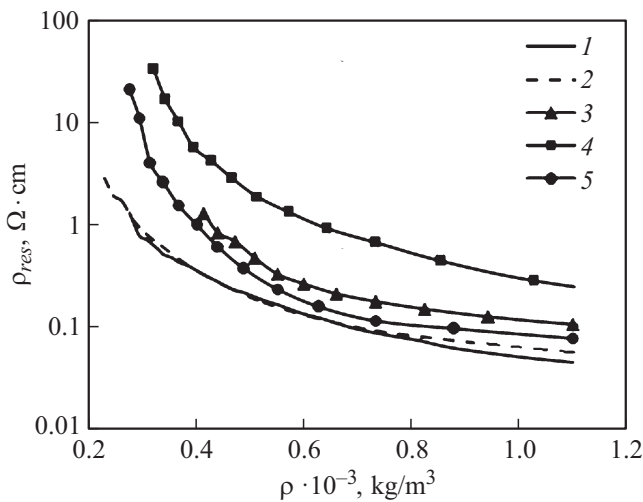
позволяющего изменять температуру кюветы в диапазоне 25–100°C.

Для исследования свойств массивов МУНТ при различном давлении сжатия использовалась контактная система из оргстекла, закрепленного на металлическом основании, которое служило общим контактом для всех исследуемых образцов. В три цилиндрические кюветы в оргстекле диаметром 1.7 mm засыпаются МУНТ, которые сверху сжимаются медными стержнями-поршнями с лужеными торцами. Эти стержни выполняли роль прессы и второго электрического контакта. На свободном конце стержней были закреплены круглые пластины, на которые помещался груз различной массы. Измерение высоты образцов массивов МУНТ осуществлялось микрометром с точностью до 10  $\mu$ m.

Масса массивов МУНТ измерялась лабораторными весами ВЛТЭ-150 с ценой деления 1 mg. Сила тока, протекающего через массив МУНТ, и напряжение на электродах измерялись двумя универсальными вольтметрами В7-21А, включенными в режиме амперметра и вольтметра соответственно.

## Результаты исследования электропроводности массивов МУНТ

Исследованы пять образцов массивов МУНТ: 1 — исходные; 2 — после отжига; 3 — после отжига с обработкой HCl; 4 — после отжига с обработкой серной



**Рис. 3.** Зависимости удельного объемного электрического сопротивления  $\rho_{res}$  различных образцов массивов МУНТ от плотности массива  $\rho$ .

**Таблица 1.** Значения удельного объемного электрического сопротивления образцов МУНТ при плотности массива  $600 \text{ kg/m}^3$

№ образца	1	2	3	4	5
$\rho_{res}, \Omega \times \text{cm}$	0.133	0.130	0.262	1.102	0.173

и азотной кислотами; 5 — после обработки серной и азотной кислотами.

Измерены зависимости удельного объемного сопротивления  $\rho_{res}$  пяти образцов массивов МУНТ от плотности массива  $\rho$ . Графики приведены на рис. 3.

В табл. 1 приведены значения удельного объемного электрического сопротивления исследованных образцов МУНТ при плотности массива  $600 \text{ kg/m}^3$ . Массивы исходных и отожженных МУНТ имеют близкие значения удельного сопротивления. После обработки соляной кислотой сопротивление МУНТ возрастает в 2 раза. Наибольшее удельное сопротивление имеют МУНТ, отожженные и обработанные кислотами.

Большинство авторов [6,7,11] считают, что проводимость массивов УНТ определяется главным образом не проводимостью самих УНТ, которая, как известно, сравнима с проводимостью хорошо проводящих металлов, а свойствами контактов между УНТ. При исследовании влияния разных способов функционализации на электропроводность массивов МУНТ авторы [6] обнаружили увеличение проводимости при обработке кислотой и отжиге, а также при обработке ультрафиолетовым излучением. Однако в указанной работе не представлено удовлетворительного объяснения наблюдаемым эффектам.

В отличие от результатов работы [6] нами установлено, что простой отжиг МУНТ практически не

**Таблица 2.** Значения ТКС образцов МУНТ при давлении  $65 \text{ kg/cm}^2$

№ образца	1	2	3	4	5
ТКС, $\text{K}^{-1}$	$-1.9 \cdot 10^{-3}$	$-0.5 \cdot 10^{-3}$	$17 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$30 \cdot 10^{-3}$

приводит к изменению проводимости во всем исследованном диапазоне плотностей массивов. Обработка кислотами как с отжигом, так и без него приводит к увеличению удельного сопротивления. Особенно сильно это проявляется при малых плотностях, когда связи между МУНТ в массиве заметно меньше. Наибольшее (более чем на порядок величины) увеличение удельного сопротивления массивов МУНТ наблюдается при совместном воздействии отжига и смеси кислот. Это, на наш взгляд, объясняется установленным в [7] снижением способности функционализированных МУНТ к агрегированию и кластеризации. В результате функционализации плотность электронных связей между отдельными МУНТ в массиве снижается, и электропроводность падает. С увеличением сжатия МУНТ различие проводимости исходных и функционализированных различными способами МУНТ уменьшается.

С увеличением температуры массива исходных МУНТ наблюдается слабое уменьшение электрического сопротивления по закону, близкому к линейному, с относительным температурным коэффициентом сопротивления (ТКС), равным  $-1.9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Температурные коэффициенты функционализированных МУНТ приведены в табл. 2.

По величине удельного электрического сопротивления и характеру зависимости от температуры массивы исходных МУНТ и МУНТ, подвергнутых температурному отжигу, относятся к полупроводникам, что согласуется с результатами других авторов [3,5–7]. Функционализированные кислотами МУНТ проявляют металлические свойства.

## Результаты исследования шумовых свойств массивов МУНТ

С целью изучения особенностей прохождения тока через массивы МУНТ проведено измерение и анализ вероятностных характеристик шума, возникающего на подводящих электродах при протекании тока. Измерение шумовых характеристик МУНТ проводилось при комнатной температуре аппаратно-программным комплексом [12], настроенным для измерения шума низкоомных резисторов. Шумовая реализация с линейного выхода селективного нановольтметра в течение 10 с подвергалась аналого-цифровому преобразованию с частотой дискретизации 1 МГц и сохранялась в память компьютера в виде массива дискретных отсчетов.

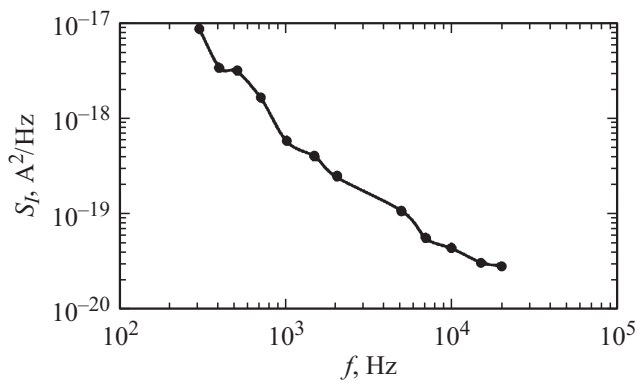


Рис. 4. Спектральная плотность шума тока массива МУНТ, измеренная при токе 20 мА и давлении 65 кг/см<sup>2</sup>.

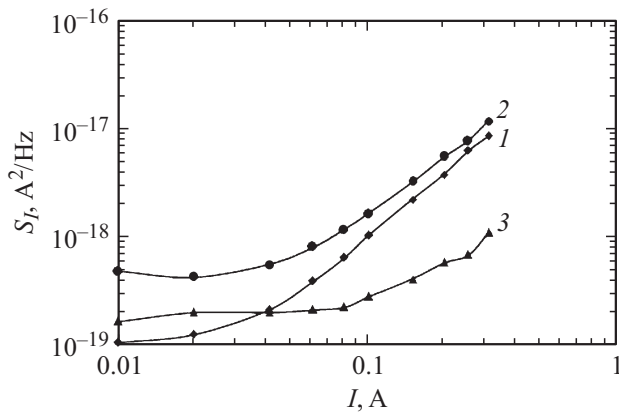


Рис. 5. Токосые зависимости НЧ-шума массивов МУНТ, измеренные на частоте 10 кГц при давлении 65 кг/см<sup>2</sup>: 1 — исходные МУНТ; 2 — МУНТ после отжига; 3 — МУНТ после отжига с обработкой HCl.

В диапазоне низких частот у всех образцов массивов МУНТ зарегистрирован наблюдаемый и другими авторами [8,9] НЧ-шум со спектром  $1/f^\gamma$ , где показатель степени  $\gamma$  близок к единице (рис. 4). В диапазоне частот 10–150 кГц спектральная плотность шумового тока практически не зависит от частоты и соответствует уровню теплового шума резистора сопротивлением  $R \approx 0.5 \Omega$ , что близко измеренным значениям сопротивления образцов массивов МУНТ.

На рис. 5 представлены зависимости спектральной плотности мощности шума на частоте 10 кГц различных образцов массивов МУНТ при давлении 65 кг/см<sup>2</sup>. При токе 10 мА шумы массивов МУНТ после отжига примерно в 5 раз больше, чем шумы массивов исходных МУНТ. После обработки соляной кислотой уровень шума заметно снижается, не достигая исходных значений. При этом шум массивов исходных МУНТ и МУНТ после отжига с ростом силы тока вплоть до значений тока 40 мА изменяются слабо, а затем начинают расти по закону, близкому  $I^2$ . Шум массива МУНТ после отжига и обработки соляной кислотой

практически не изменяется до тока 100 мА, а затем растет по степенному закону вида  $I^{1.2}$ .

Характер шума массивов МУНТ и его вероятностные характеристики в значительной степени зависят от плотности массива. На рис. 6 представлены фрагменты реализаций шума (сигнала на выходе линейного усилителя) массива исходных МУНТ при плотностях 228 кг/м<sup>3</sup> (а) и 913 кг/м<sup>3</sup> (б). Из рисунка видно, что с увеличением плотности массива амплитуда флуктуаций (выбросов) возрастает, а длительность — уменьшается.

На рис. 7 представлены гистограммы распределений выбросов шумового напряжения на выходе линейного усилителя по амплитуде, а на рис. 8 — по длительности при трех значениях плотности массива исходных МУНТ: 228, 365 и 913 кг/м<sup>3</sup>. На графиках рис. 8 — по оси абсцисс отложены значения длительности  $\tau$  выброса шумового напряжения, превышающего уровень 0 В, а по оси ординат — среднее количество выбросов, превышающих уровень 0 В в течение времени 1 с. При низкой плотности массива исходных МУНТ распределение выбросов шума по амплитуде имеет распределение, близкое к нормальному со смещенным средним (рис. 7, а). При увеличении плотности массива распреде-

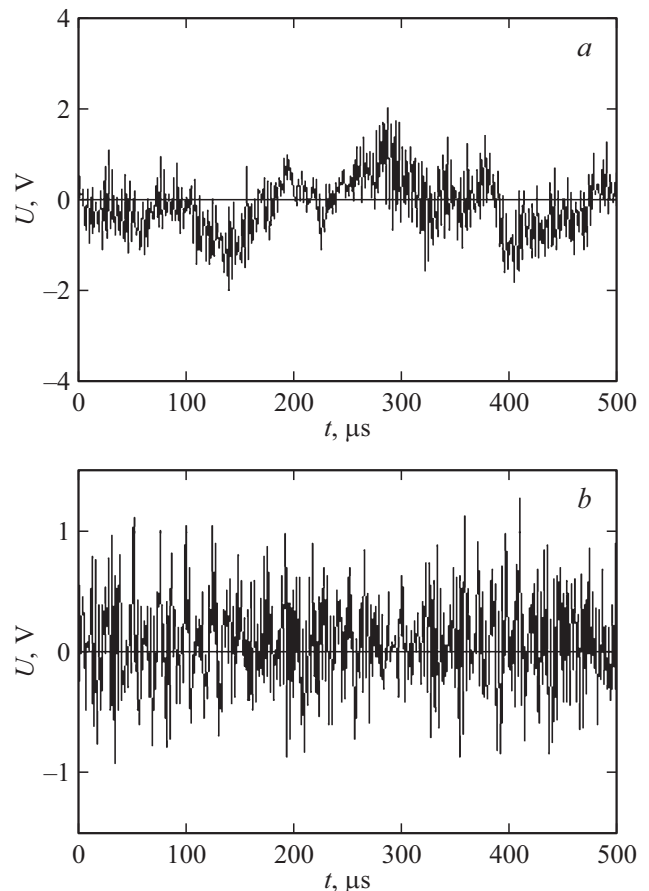
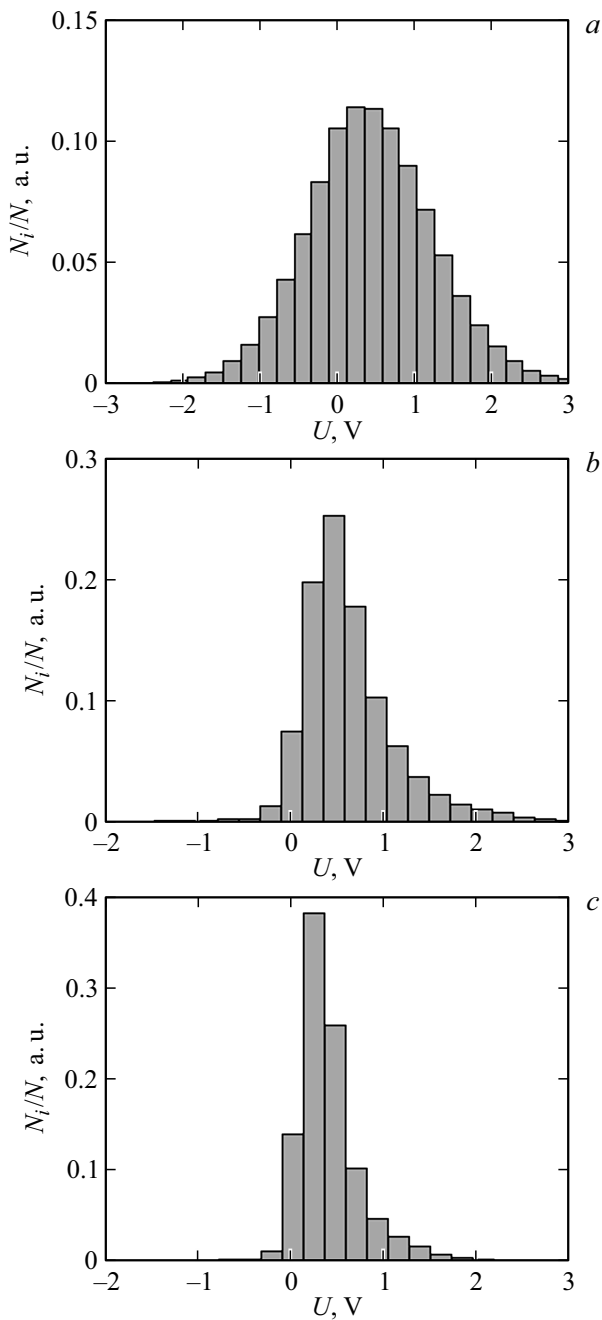


Рис. 6. Фрагменты реализаций шума (сигнала на выходе линейного усилителя) массива исходных МУНТ при плотностях 228 кг/м<sup>3</sup> (а) и 913 кг/м<sup>3</sup> (б).



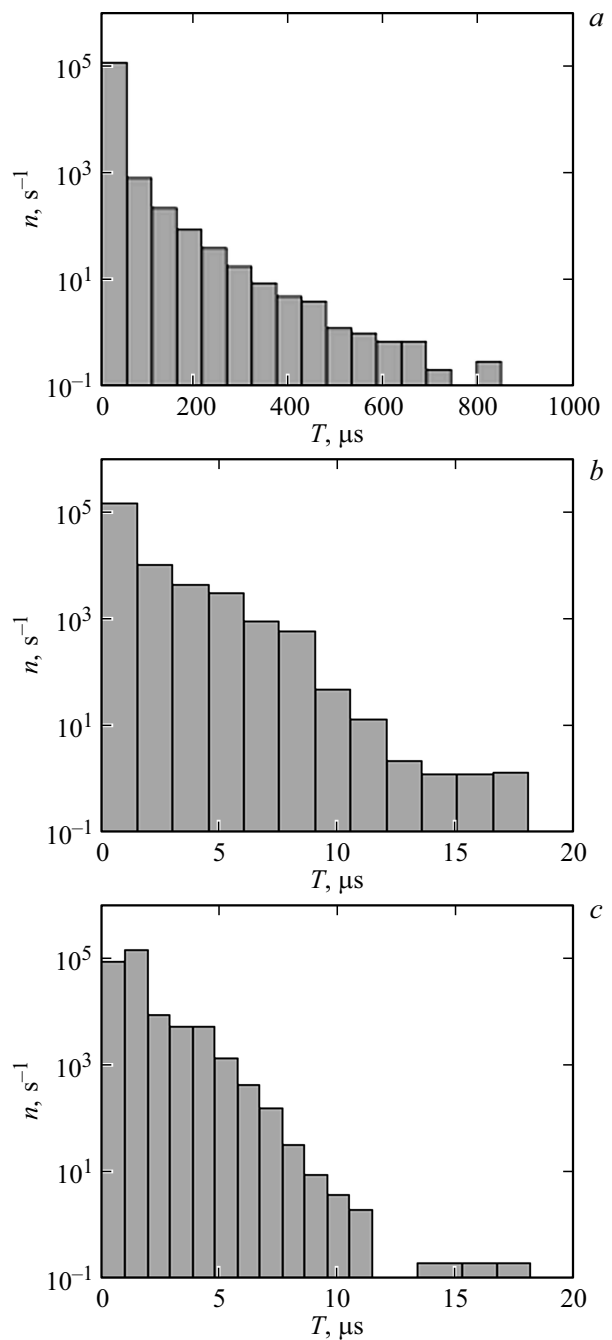
**Рис. 7.** Гистограммы распределения выбросов шумового тока по амплитуде при плотности тока  $45 \text{ mA/cm}^2$  и плотностях массива исходных МУНТ: *a* — 228, *b* — 365, *c* —  $913 \text{ kg/m}^3$ .

ление выбросов шума по амплитуде трансформируется в логарифмически-нормальное (рис. 7, *b, c*).

При увеличении плотности массива характер распределения выбросов шумового тока по длительности изменяется незначительно, но сильно сокращается размах распределения по длительности. Длительность выбросов определяется временем нахождения электронов в связанном состоянии на ловушках. Параметры распределений шумовых выбросов по амплитуде и длительности приведены в табл. 3 и 4 соответственно.

Средняя амплитуда выбросов изменяется немонотонно, а СКО монотонно падает с ростом плотности массива. Средняя длительность выбросов слабо нелинейно уменьшается с увеличением плотности массива (с 228 до  $913 \text{ kg/m}^3$ ), а СКО длительности выбросов резко уменьшается более чем на порядок, что свидетельствует о сокращении времени нахождения электронов в локализованном состоянии на ловушках.

Распределения выбросов шумового тока по амплитуде и длительности определяются механизмами токопро-



**Рис. 8.** Гистограммы распределения выбросов шумового тока по длительности при плотности тока  $45 \text{ mA/cm}^2$  и плотностях массива исходных МУНТ: *a* — 228, *b* — 365, *c* —  $913 \text{ kg/m}^3$ .

**Таблица 3.** Характеристики распределения выбросов шумового тока по амплитуде

	Плотность массива МУНТ		
	228 kg/m <sup>3</sup>	365 kg/m <sup>3</sup>	913 kg/m <sup>3</sup>
Среднее значение амплитуды выброса, V	0.25	0.44	0.21
Среднеквадратическое отклонение (СКО), V	0.88	0.70	0.43

**Таблица 4.** Характеристики распределения выбросов шумового тока по длительности

	Плотность массива МУНТ		
	228 kg/m <sup>3</sup>	365 kg/m <sup>3</sup>	913 kg/m <sup>3</sup>
Средняя длительность выброса шума, $\mu$ s	2.2	1.3	1.2
СКО, $\mu$ s	13.3	1.0	0.9

хождения, которые в массивах МУНТ имеют перколяционный характер [11,13,14]. Полученные результаты могут быть полезны при разработке модели НЧ-шума в массивах МУНТ.

## Заключение

1. По величине и характеру температурной зависимости удельного электрического сопротивления массивы исходных МУНТ и МУНТ, подвергнутых отжигу, относятся к полупроводникам, что согласуется с результатами других авторов [3,5–7]. Массивы из отожженных и функционализированных кислотами МУНТ проявляют металлические свойства.

2. Функционализация с использованием кислот приводит к существенному увеличению удельного сопротивления образцов массивов МУНТ, что объясняется снижением способности функционализированных МУНТ к агрегатированию и уменьшением электронных связей между отдельными МУНТ в массиве. Наибольшее увеличение сопротивления массивов МУНТ наблюдается при последовательном воздействии отжига, обработки в соляной, и, затем, в смеси азотной и серной кислот.

3. У всех образцов массивов МУНТ в диапазоне от 200 Hz до 20 kHz наблюдается НЧ-шум вида  $1/f^\gamma$ . Простой отжиг приводит к увеличению уровня шума в несколько раз, а отжиг с обработкой кислотами — к снижению уровня шума и изменению показателя степени в токовой зависимости.

4. При небольшой плотности массивов МУНТ распределение выбросов шумового тока по амплитуде близко к нормальному, а с увеличением плотности становится

логарифмически-нормальным. При этом размах распределения выбросов по длительности существенно уменьшается. Такой характер изменения формы распределения выбросов шума по амплитуде и длительности свидетельствует о перколяционном механизме токопрохождения в массивах МУНТ.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Сорокин П.Б., Чернозатонский Л.А. // УФН. 2013. Т. 183. № 2. С. 113–132. DOI: 10.3367/UFNr.0183.201302a.0113
- [2] Нищенко М.М., Михайлова Г.Ю., Архипов Е.И. и др. // Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. 2009. Vol. 7. N 3. P. 717–726.
- [3] Marinho B., Ghislandi M., Tkalya E., Koning Cor E., de With G. // Powder Technol. 2012. Vol. 221. P. 351–358. DOI: 10.1016/j.powtec.2012.01.024
- [4] Климов Е.С., Бузаева М.В., Давыдова О.А., Макарова И.А. и др. // Башкирский химический журн. 2014. Т. 21. № 3. С. 109–113.
- [5] Singjai P., Changsarn S., Thongtem S. // Mater. Sci. Eng. 2007. A 443. P. 42–46. DOI: 10.1016/j.msea.2006.06.042
- [6] Cher Hon Lau, Raoul Cervini, Stephen R. Clarke et al. // J. Nanopart Res. 2008. Vol. 10. P. 77–88. DOI: 10.1007/s11051-008-9376-1
- [7] Захарычев Е.А., Рябов С.А., Семчиков Ю.Д. и др. // Вестник Нижегородского ун-та им. Н.И. Лобачевского. 2013. № 1 (1). С. 100–104.
- [8] Kogan Sh. Electronic Noise and Fluctuations in Solids. Cambridge University Press, 2008. 354 p.
- [9] Barone C., Pagano S., Neitzert H.C. // J. Appl. Phys. 2011. Vol. 110. P. 113716. DOI: 10.1063/1.3666052
- [10] Климов Е.С., Бузаева М.В., Давыдова О.А., Макарова И.А. и др. // ЖПХ. 2014. Т. 87. № 8. С. 1128–1132.
- [11] Заднепровский Б.И., Клоев И.Ю., Турков В.Е. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. Вып. 16. С. 87–94.
- [12] Сергеев В.А., Фролов И.В., Широков А.А. // Промышленные АСУ и контроллеры. 2012. № 11. С. 46–48.
- [13] Раммал Р. Фракталы в физике. Труды 6-го Международного симпозиума по фракталам в физике. Триест, Италия, 1985. / Пер. изд. М.: Мир, 1988. 672 с.
- [14] Rammal R., Trembley A.-M.S. // Phys. Rev. Lett. 1987. Vol. 58. N 4. P. 415–418. DOI: org/10.1103/PhysRevLett.58.415