

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ SPRAY- МЕТОД ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Воронин А. С.^{1,2,3}, Хартов С. В.^{2,3}

Научный руководитель д-р физ.-мат. наук, проф. Лямкин А. И.^{1,3}

¹ Сибирский Федеральный университет

² ООО «ФанНано»

³ Красноярский научный центр

Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) интенсивно исследуются с целью их дальнейшего применения в электронике. Одной из возможных областей, где ОУНТ могут раскрыть свой потенциал, является изготовление оптически прозрачных проводящих пленок. Такие пленки требуются для производства электродов солнечных батарей, прозрачных транзисторов, светодиодов и т.д.

Разработан метод формирования пленок однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ), предполагающий ультразвуковую генерацию метастабильного аэрозоля с размером капель 3-5 мкм, а также дискретность актов нанесения (родственен известному spray-методу, с размером капель порядка 50 мкм, с новым эффектом за счёт перехода к ультра малым размерам капель и дискретному нанесению; объединяет преимущества spray-метода и метода микроструйной печати (ink jet)). Толщина пленки контролируется временем напуска аэрозоля и количеством актов напуска. Минимизация времени напуска аэрозоля позволяет увеличить однородность пленочных покрытий, в обратном случае возможна коалесценция капель, что приводит к появлению неоднородностей в пленке.

Схема лабораторного стенда для формирования пленок ОУНТ модифицированным spray- методом показана на рис.1

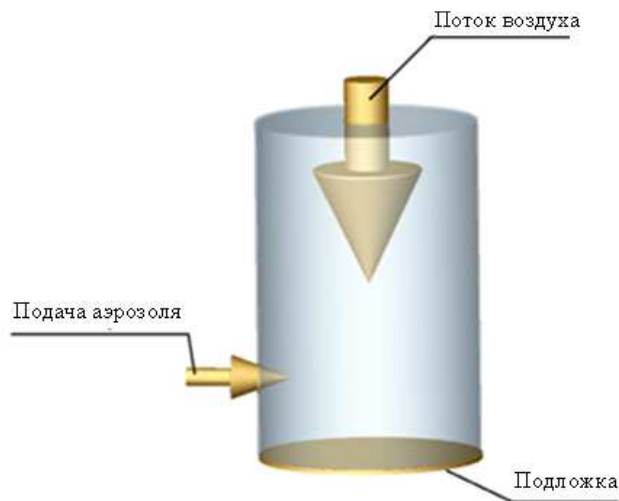


Рис.1. Лабораторный стенд формирования пленок однослойных углеродных нанотрубок

Важным параметром влияющим на качество пленок, является стабильность распыляемой коллоидной системы. При наличии агрегатов нанотрубок, а также элементов с линейным размером больше 5 мкм, за счет кавитации происходит разрушение структуры нанотрубок в агрегатах, в результате чего микрокапли наполнены обрывками нанотрубок, такой эффект показан, при попытках сформировать пленку из углеродных нановолокон длиной 10-15 мкм, на рисунке 2 отчетливо видны фрагменты нановолокон

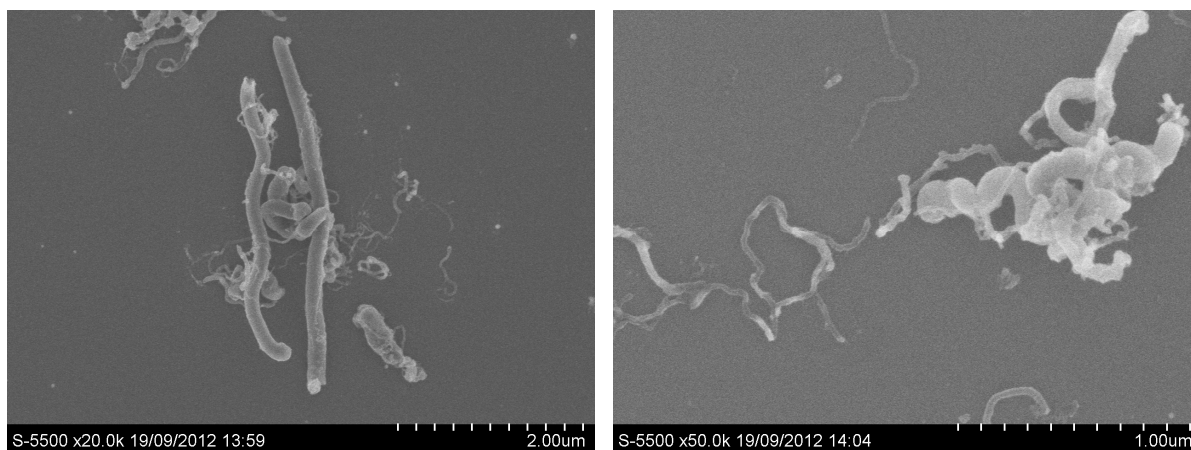


Рис.2. Фрагменты углеродных нановолокон полученные модифицированным spray- методом

В качестве материала для синтеза пленок ОУНТ, был использован водный коллоид ОУНТ полученных методом электродугового испарения на катализаторе Ni/Y. Для получения стабильного коллоида нанотрубный материал подвергался функционализации, путем обработки смесью азотной и серной кислот, в результате чего до 5% атомов имели функциональные группы: карбоксильные, гидроксильные, карбонильные (нанотрубный материал получен в Институте Проблем Химической Физики РАН, А.В. Крестининым)

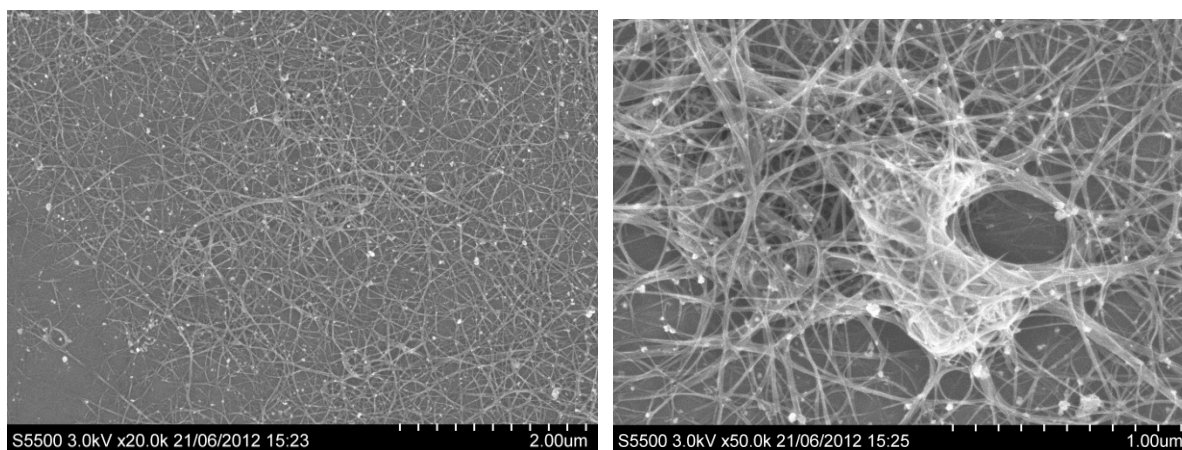


Рис.3. Микроструктура пленки ОУНТ (25 актов нанесения)

Из рисунка видно, что пленка имеет однородную структуру, с незначительными микродефектами.

Анализируя спектры оптической плотности сеток ОУНТ (рис 4) на подложках из щелочного стекла толщинами (10, 25, 50, 100 актов нанесения, длительность импульса 2 секунды). Пики поглощения соответствуют электронным переходам между особенностями ван-Хова в плотности состояний для полупроводниковых (S_{11} и S_{22}) и металлических (M_{11}) из спектров видно, что пики переходов для металлических трубок проявляются слабее пиков соответствующих полупроводниковым переходам, из чего можно сделать вывод, о меньшем процентном содержании металлических УНТ в исходной пасте нанотрубок. В действительности литературные данные показывают, что при дуговом методе синтеза ОУНТ, на выходе имеем 1/3 металлических, и 2/3 полупроводниковых нанотрубок различной хиральности.

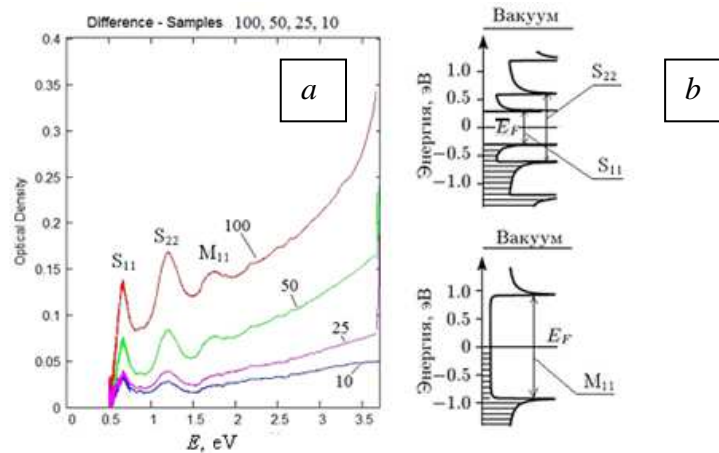


Рис.4. *a*-спектры оптической плотности пленок ОУНТ различной толщины; *b*-электронные переходы между особенностями ван-Хова, для полупроводниковых и металлических нанотрубок

Индивидуальная нанотрубка в диапазоне энергий 0.1-5 эВ имеет порядка 5-7 ярко выраженных резонансов, однако в эксперименте наблюдаются в основном 4 пика (0.6 эВ, 1,25эВ, 1,7эВ и размытый пик на 5эВ (не разрешен на представленном спектре)). Это связано с гетерогенностью исследуемого образца (образец состоит из ОУНТ различной хиральности, имеющих различную зонную структуру). Расчеты зонной структуры показывают, что у полупроводниковых ОУНТ различной хиральности переходы S₁₁ и S₂₂ имеют близкие значения по энергии, в то время как S₃₃ и S₄₄ значительно отличаются друг от друга для ОУНТ различной хиральности.

С практической точки зрения наибольший интерес представляет зависимость оптической прозрачности от удельного поверхностного сопротивления (рис.5.)

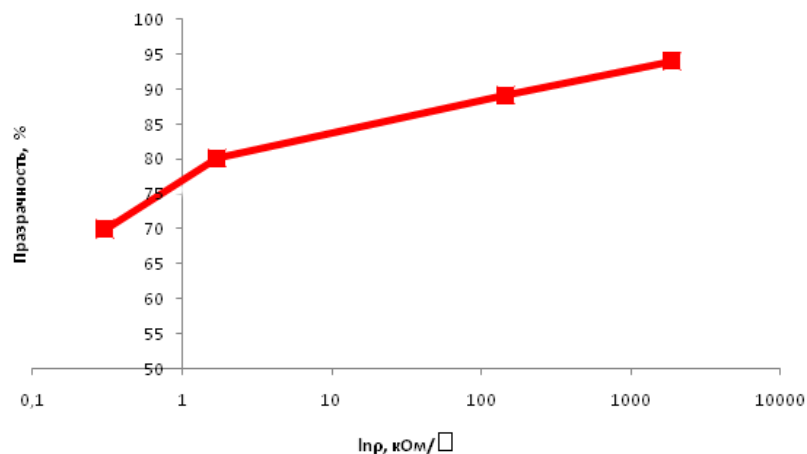


Рис.5. Зависимость оптической прозрачности пленок ОУНТ от удельного поверхностного сопротивления

Наиболее перспективным выглядит образец толщиной 100 импульсов осаждения, имеющий удельное поверхностное сопротивление 280 Ом/□, при оптической прозрачности 70%. В литературе существуют методики легирования пленок ОУНТ путем обработки сильными окислителями. Данный метод позволяет не только улучшить проводимость образцов, но и увеличить прозрачность в ИК диапазоне, в связи с подавлением S₁₁, S₂₂, M₁₁ резонансов, за счет сдвига уровня Ферми при легировании.