

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра материаловедения, технологии  
и управления качеством

**ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОВОДЯЩИХ СЛОЁВ НА  
ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

**АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ**

студента магистратуры 2 курса 2291 группы  
направления 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»,  
профиль «Нанотехнологии, диагностика и синтез современных материалов»  
института физики

Трушкова Георгия Викторовича

Научный руководитель,  
доцент, к.ф.-м.н., доцент

\_\_\_\_\_  
должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_  
подпись, дата

Е.Г. Глуховской

\_\_\_\_\_  
инициалы, фамилия

Зав. кафедрой,  
д.ф.-м.н., профессор

\_\_\_\_\_  
должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_  
подпись, дата

С.Б. Вениг

\_\_\_\_\_  
инициалы, фамилия

Саратов 2023

**Введение.** Технология получения пленок Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ), базируется на принципах самоорганизации молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) на границе раздела фаз «газ-жидкость». Метод известен научному сообществу уже около века, с момента исследований Ирвинга Ленгмюра [1], которые были продолжены его ассистенткой Кэтрин Блоджетт. Практическая значимость технологии состоит в возможности формирования структур на межфазных границах, с основой из наноразмерных или молекулярных компонентов [2].

Данная работа включает в себя построение методики, которая связывает технологию ЛБ с графеновыми-углеродными нанотрубками. Изучение графена [3, 4] с его производными, по своей сути, является актуальным для разработки приборов микро- и наноэлектроники. Аналогично, углеродные нанотрубки (УНТ) уже несколько десятилетий исследуются с применением в различных технологиях и методологиях, благодаря своим электрическим, механическим и оптическим свойствам [5-7], которые представляют интерес для научного сообщества. И, именно в использовании этих свойств, в купе с методом Ленгмюра-Блоджетт, состоит актуальность представляемой работы.

Чтобы задействовать углеродные нанотрубки в технологии ЛБ, следует составить смесь этого компонента с подходящим поверхностно-активным веществом (ПАВ). В качестве такого вещества в пару к УНТ, была выбрана арахиновая кислота (АА), в виду ее высокой степени применения в используемой технологии. АА, являясь типичным представителем ПАВ, способна при оказываемом на нее поверхностном давлении синтезировать 2d матрицу на поверхности водной субфазы. Данное свойство весьма полезно для молекул не амфифильных веществ, так как позволяет в синергии с ПАВ, формировать монослой с высокой степенью стабильности. Это означает отсутствие не равномерного распределения плавающего слоя на свободной площади, соответственно, высокую степень переноса вещества на твердый носитель.

Литературный поиск не показал какой-либо степени изученности смеси на основе АА и УНТ. Таким образом, научная новизна проведенных исследований, состоит в изучении данной смеси, при различных соотношениях компонентов друг к другу, с упором на проводящие свойства перенесенных на подложки пленок. Практическая значимость заключается в анализе экспериментальных и теоретических данных по полученным результатам.

Целью выпускной квалификационной работы является синтез проводящих плавающих монослоев на основе углеродных нанотрубок (УНТ) и арахидиновой кислоты (АА), с помощью технологии Ленгмюра-Блоджетт.

На основе поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- литературный поиск аналогичных работ, для построения процесса исследования;
- подготовка рабочих растворов;
- формирование и перенос на подложки плавающих слоев на основе УНТ и АА;
- исследование слоев на предмет вольтамперных и вольтомных характеристик, которое включает в себя:
  - измерение подложек с монослоями на параметрическом анализаторе полупроводниковых приборов Agilent B1500A совмещенного с зондовой станцией Cascade Microtech;
  - получение данных на основе проведенного измерения.
- анализ полученных результатов:
  - разбор изотерм сжатия, для контроля монослоя при его формировании;
  - построение ВАХ зависимостей с последующим расчетом проводимости у каждого монослоя.

Положения выносимые на защиту:

- Содержание десяти процентов арахидиновой кислоты в растворе АА:УНТ, позволяет контролировать состояние плавающего слоя на поверхности водной субфазы. При этом, наличие данной концентрации

арахиновой кислоты в образованной пленке АА:УНТ на поверхности твердой подложки, не оказывает существенного влияния на проводящие свойства.

- Дополнительная температурная обработка (отжиг при  $t = 300$  градусов в течении 30 минут) и обработка УФ излучением (в течении 15 минут), позволяют повысить проводимость получаемых пленок из смеси АА:УНТ на твердых подложках. Повышение проводимости при дополнительной температурной и УФ обработке, может быть связано с реорганизацией слоя на подложке.

Выпускная квалификационная работа занимает 58 страниц, имеет 47 рисунков и 10 таблиц.

Обзор составлен по 31 информационному источнику.

Первый раздел представляет собой теоретический обзор технологии ЛБ, и используемых веществ, а именно углеродных нанотрубок и арахидоновой кислоты.

Во втором разделе работы описано используемое оборудование (ванна ЛБ, ультразвуковая ванна, подложки) и, сделанные при работе растворы с следующими пропорциями АА:УНТ - 1:9, 3:7, 5:5, 7:3, 9:1.

Исследование монослоев на основе данных растворов, представлено в третьем разделе.

Четвертый раздел содержит информацию о пленках, полученных на основе смеси АА:УНТ с соотношениями 3:7 и 1:9, которые были перенесены на твердые подложки согласно методу Ленгмюра-Шеффера. Исследована проводимость сформированных структур, а так же влияние на их проводящие характеристики температурной обработки и УФ облучения.

### **Основное содержание работы**

Чистый раствор УНТ, как правило, сильно агрегирован. И, при не верно проведенном процессе диспергирования (или при отсутствии этого процесса в технологии), стабильность синтезированного плавающего слоя будет сомнительной. Правильно подобранные соотношения компонентов между собой, позволят повысить степень диспергирования раствора. Для выполнения данной задачи, было проведено исследование плавающих монослоев с

соотношениями АА:УНТ - 1:9, 3:7, 5:5, 7:3, 9:1, при объеме в каждом из случаев равном 100 мкл.

Из-за низкого давления (рисунок 1,  $\pi_{max} = 0,422$  мН/м), монослой с чистым раствором УНТ, с большей долей вероятности, будет не равномерно распределен на всем свободном объеме после сжатия барьеров, что означает малую вероятность успешного переноса на подложку. Стоит учитывать и низкую степень адгезии чистых УНТ к подложкам. Именно поэтому, процес диспергирования является хорошим решением. Но, чем меньше УНТ в составе смеси с ПАВ, тем менее проводящим будет полученный монослой.

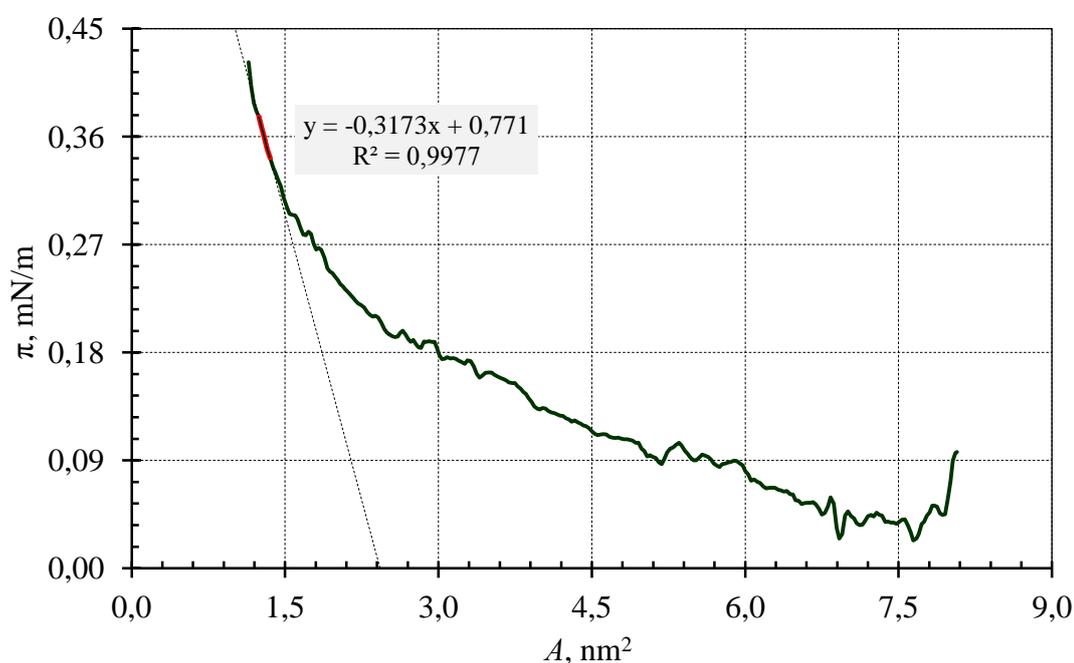


Рисунок 1 –  $\pi$ - $A$  изотерма сжатия на основе дисперсии УНТ в хлороформе

Таким образом, возникает противоречие. Чем больше УНТ в составе раствора, тем менее он будет более контролируемым и стабильным. Но, пропорционально его уменьшению, будет убывать и проводимость. При падении доли УНТ в смеси, доля АА (ПАВ), соответственно, будет расти. А это, в свою очередь, так же негативным образом сказывается на проводящих свойствах монослоя, так как амфифильные молекулы АА имеют длинный диэлектрический углеводородный хвост, что ведет к увеличению расстояния, которое должен пройти носитель заряда.

Оптимальными соотношениями АА:УНТ, при которых поверхностное давление достаточно высокое, чтобы контролировать состояние плавающего монослоя на поверхности жидкой субфазы, и максимальным содержанием УНТ в смеси, которое позволяет достигать высокой проводимости перенесенных слоев на твердую подложку, являются 3:7 и 1:9.

Далее, исследование было продолжено с данными пропорциональными соотношениями, включало в себя следующие этапы:

1) Смеси АА-УНТ диспергировались на ультразвуковой ванне «Сапфир» в течении часа.

2) На поверхность водной субфазы ванны ЛБ наносился общий объем смеси = 100 мкл для соотношения 3:7, и 300 мкл для соотношения 1:9. Разница в объемах обусловлена, слишком низким поверхностным давлением при объеме в 100 мкл для пропорции 1:9. При первой попытке синтезировать плавающий слой, его максимальное поверхностное давление составило  $\approx 6,5$  мН/м, а исследование проводящих характеристик не показало способности слоя на подложке проводить электрический ток.

3) После испарения растворителя (5 мин) монослой сжимался до давления 18–20 мН/м при скорости 30 мм/минуту. Полученные монослои сразу же подвергались процессу, переноса на подложку методом горизонтального лифта. Всего было произведено 5 итераций переноса плавающих слоев на подложку. Описываемый процесс аналогичен для всех подложек.

3) Далее, подложки с полученным монослоем, измерялись на наличие вольтамперных и вольтомных характеристик на параметрическом анализаторе полупроводниковых приборов Agilent B1500A совмещенного с зондовой станцией Cascade Microtech. Процесс происходил при времени задержки перед измерениями 2 с, шагом 500 мВ, задержкой между точками 0 с.

4) После первого измерения, подложки обжигались на печи при температуре 300 градусов в течении 30 минут. Это действие было предпринято для сокращения кислородных связей у молекул УНТ и выжигания АА.

5) Для сравнения, ВАХ подложек было измерено во второй раз.

6) Подложки облучались УФ-светом в течении 15 минут, дабы еще более сократить ПАВ в перенесенном на подложку монослое.

7) Третье измерение ВАХ.

Электропроводность монослоя характеризуют два основных параметра: электрическая проводимость ( $G$ ) и удельная электропроводность ( $\sigma$ ). Расчет данных параметров осуществлялся с помощью следующих формул [8]:

$$G = 1/R \quad (1)$$

$$\sigma = G \cdot L / S, \quad (2)$$

где  $L$  – это длина проводника,  $S$  – его площадь. В случае используемых подложек:  $L = 16,5$  см;  $S = 1,5184$  см<sup>2</sup>.

Для сравнения показателей монослоев после отжига и УФ обработки, были построены графики, совмещающие вольтамперные характеристики каждого измерения.

Монослой №1 с пропорциями 3:7, изначально показал способность проводить ток на уровне мкА. После отжига и УФ обработки эта способность возрасла, что демонстрируют рисунок 2.

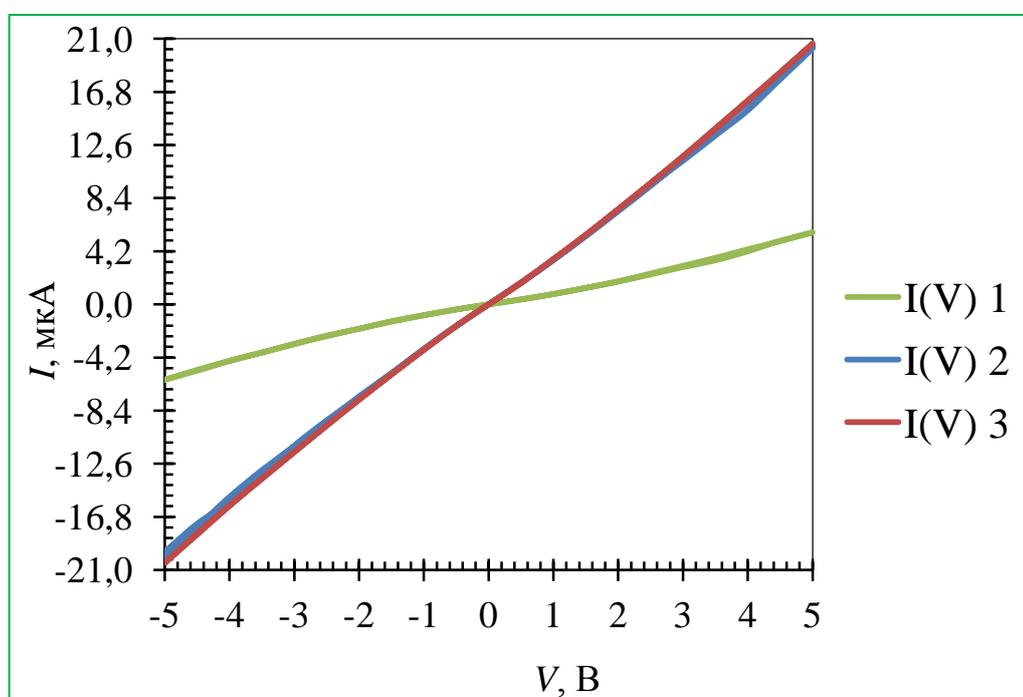


Рисунок 2 – Вольтамперные характеристики монослоя №1 с пропорциями 3:7 при напряжении в 5 В: 1 – до отжига и УФ обработки; 2 – после отжига; 3 – после отжига и УФ обработки

Монослой № 2 с пропорциями 3:7, до обработки не обладал достаточной способностью проводить ток, о чем говорят значения находящиеся в пределах диапазона пА (рисунок 3 слева). Но, после термического отжига, значения выросли до мА, а УФ обработка усилила эффект (рисунок 3 справа)

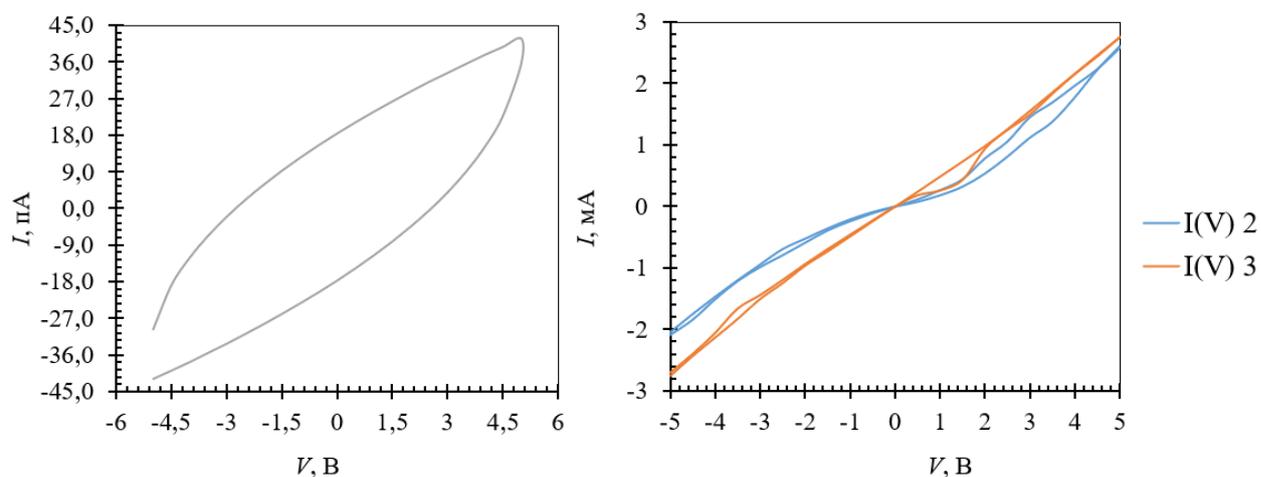


Рисунок 3 – Вольтамперные характеристики монослоя №2 с пропорциями 3:7 при напряжении в 5 В:1 – до отжига и УФ обработки (слева); 2 – после отжига, 3 – после отжига и УФ обработки (справа)

На основе данных, полученных с помощью измерения вольтамперных характеристик, была построена таблица 1 с значениями электропроводности (с учетом действий влияющих на эти значения) для монослоя № 1, и таблица 2 для монослоя № 2.

Таблица 1 – значения электропроводности для монослоя № 1, с пропорциональным соотношением 3:7 и  $V = 100$  мкл

	$G$ , См	$\sigma$ , См/см
Монослой до отжига и УФ обработки	$1,14 \cdot 10^{-6}$	$12,39 \cdot 10^{-6}$
Монослой после отжига	$4,17 \cdot 10^{-6}$	$45,31 \cdot 10^{-6}$
Монослой после отжига и УФ обработки	$4,17 \cdot 10^{-6}$	$45,31 \cdot 10^{-6}$

Таблица 2 – значения электропроводности для монослоя № 2, с пропорциональным соотношением 3:7 и  $V = 100$  мкл

	$G$ , См	$\sigma$ , См/см
Монослой до отжига и УФ обработки	$8,3 \cdot 10^{-12}$	$90,19 \cdot 10^{-12}$
Монослой после отжига	$0,52 \cdot 10^{-3}$	$5,65 \cdot 10^{-3}$
Монослой после отжига и УФ обработки	$0,55 \cdot 10^{-3}$	$5,98 \cdot 10^{-3}$

Способность монослоя № 3 с соотношением 1:9, проводить электрический ток, была на уровне мА. Отжиг подложек позволил повысить способность, а УФ обработка усилила эффект (рисунок 4).

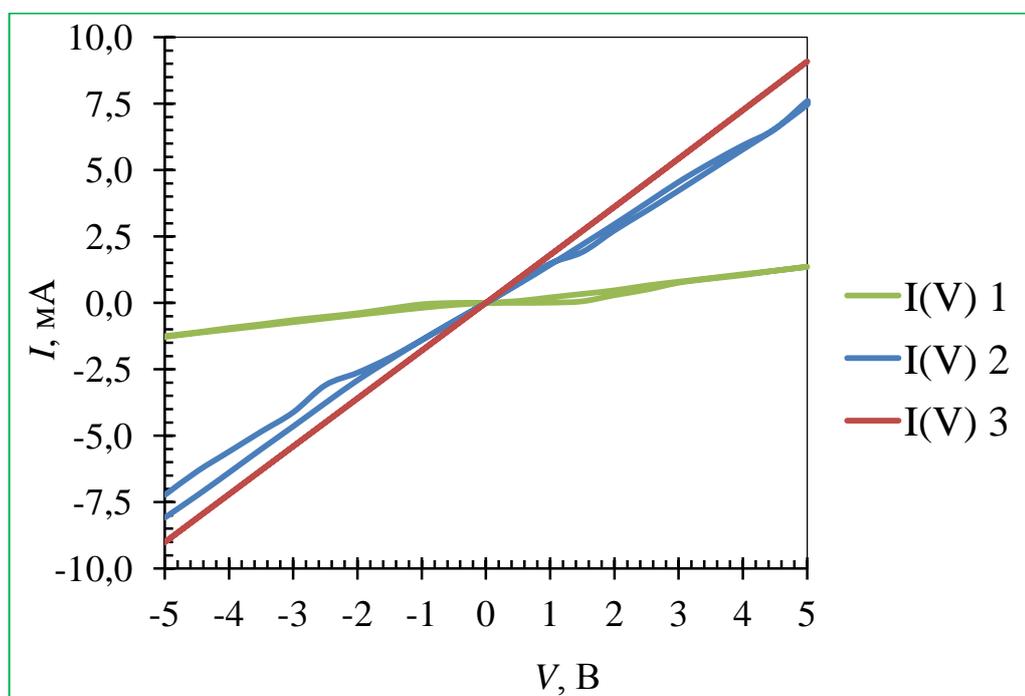


Рисунок 4 – Вольтамперные характеристики монослоя № 3 с пропорциями 1:9 при напряжении в 5 В: 1 – до отжига и УФ обработки; 2 – после отжига; 3 – после отжига и УФ обработки

Монослой № 4 с соотношением 1:9, в сравнении с предыдущим, показал немного меньшую проводящую способность. Но, разница сводится к единицам мА (рисунок 5).

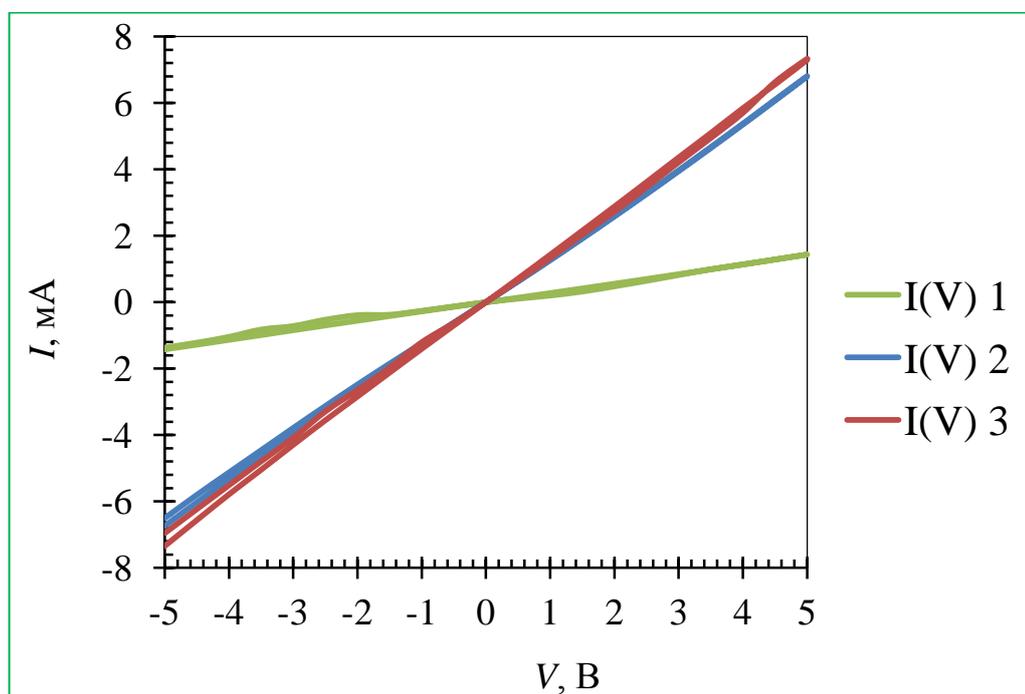


Рисунок 5 – Вольтамперные характеристики монослоя № 4 с пропорциями 1:9 при напряжении в 5 В: 1 – до отжига и УФ обработки; 2 – после отжига; 3 – после отжига и УФ обработки

На основе рассчитанных данных, была построены таблица 3 с значениями электропроводности (с учетом действий влияющих на эти значения) для монослоя № 3, и таблица 4 для монослоя № 4.

Таблица 3 – значения электропроводности для монослоя № 3, с пропорциональным соотношением 1:9 и  $V = 300$  мкл

	$G, \text{См}$	$\sigma, \text{См/см}$
Монослой до отжига и УФ обработки	$0,27 \cdot 10^{-3}$	$2,93 \cdot 10^{-3}$
Монослой после отжига	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$16,3 \cdot 10^{-3}$
Монослой после отжига и УФ обработки	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$19,56 \cdot 10^{-3}$

Таблица 4 – значения электропроводности для монослоя № 4, с пропорциональным соотношением 1:9 и  $V = 300$  мкл

	$G$ , См	$\sigma$ , См/см
Монослой до отжига и УФ обработки	$0,29 \cdot 10^{-3}$	$3,15 \cdot 10^{-3}$
Монослой после отжига	$1,37 \cdot 10^{-3}$	$14,89 \cdot 10^{-3}$
Монослой после отжига и УФ обработки	$1,47 \cdot 10^{-3}$	$15,97 \cdot 10^{-3}$

**Заключение.** В рамках настоящей дипломной работы осуществлен поиск и анализ научной информации по вопросам формирования монослоев на поверхности водной субфазы, получению проводящих и диэлектрических пленок ЛБ, структуре и свойствам УНТ.

Подготовлены рабочие растворы на основе УНТ с добавлением АА, с следующими пропорциями АА:УНТ - 1:9, 3:7, 5:5, 7:3, 9:1. Исследованы плавающие слои на основе данных растворов.

Далее, пленки сформированные на основе смеси АА:УНТ с соотношениями 3:7 и 1:9, перенесены на твердые подложки согласно методу Ленгмюра-Шеффера. Исследована проводимость сформированных структур, а так же влияние на их проводящие характеристики температурной обработки и УФ облучения.

В ходе проделанной работы обнаружено:

- содержание десяти процентов арахидиновой кислоты в растворе АА:УНТ, позволяет контролировать состояние плавающего слоя на поверхности водной субфазы. При этом, наличие данной концентрации арахидиновой кислоты в образованной пленке АА:УНТ на поверхности твердой подложки, не оказывает существенного влияния на проводящие свойства.

- дополнительная температурная обработка (отжиг при  $t = 300$  градусов в течении 30 минут) и обработка УФ излучением (в течении 15 минут), позволяют повысить проводимость получаемых пленок из смеси АА:УНТ на твердых

подложках. Повышение роводимости при дополнительной темпператруной и УФ обработке, может быть связанно с реорганизацией слоя на подложке.

#### **Список использованных источников**

1 Langmuir, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids / I. Langmuir // Journal of the American Chemical Society. – 1917. – V. 39. – P. 1848-1906.

2 Блинов, Л. М. Лэнгмюровские пленки / Л. М. Блинов // Успехи физических наук. – 1988. – V. 155, № 7. – P. 443-480.

3 Talyzin, A. V. Pressure-Induced Insertion of Liquid Alcohols into Graphite Oxide Structure / A. V. Talyzin, B. Sundqvist, T. Szabó, I. Dékány, V. Dmitriev // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – V. 131, № 51. – P. 18445-18449.

4 Talyzin, A. V. Colossal Pressure-Induced Lattice Expansion of Graphite Oxide in the Presence of Water / A. V. Talyzin, V. L. Solozhenko, O. O. Kurakevych, T. Szabó, I. Dékány, A. Kurnosov, V. Dmitriev // Angew. Chem. Int. Ed. – 2008. – V. 47, № 43. – P. 8268-8271.

5 Dürkop, T. Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotubes / T. Dürkop, S. A. Getty, E. Cobas, M. S. Fuhrer // Nano Lett. – 2004, – V. 4. P. 35–39.

6 Bachilo, S. M. Structure-Assigned Optical Spectra of SingleWalled Carbon Nanotubes / S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman // Science – 2002. – V. 298. P. 2361-2366.

7 Hu, L. Carbon Nanotube Thin Films: Fabrication, Properties, and Applications / L. Hu, D. S. Hecht, G. Grüner // Chem. Rev. – 2010. – V. 110.– P. 5790-5844.

8 Электропроводность: объяснение, формулы, единица измерения, таблица [Электронный ресурс] // asutpp.ru [Электронный ресурс] : [сайт]. – URL: <https://www.asutpp.ru/elektroprovodnost.html> (дата обращения: 21.05.23). – Загл. с экрана. – Яз. рус.