

УДК 620.3

## **Modification of Spray-Method for Producing of Single-Walled Carbon Nanotubes Films and Their Properties**

**Anton S. Voronin<sup>a,b,c\*</sup>,  
Fedor S. Ivanchenko<sup>a,b</sup>, Michael M. Simunin<sup>b,d</sup>,  
Aleksei I. Lyamkin<sup>a,c</sup>, Yuri V. Fadeev<sup>b</sup>,  
Aleksey V. Shiverskiy<sup>a,b</sup> and Stanislav V. Khartov<sup>b,c</sup>**

*<sup>a</sup>Siberian Federal University*

*79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia*

*<sup>b</sup>Ltd. «FunNano»*

*50 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

*<sup>c</sup>Molecular Electronic Department, KSC SB RAS*

*50 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

*<sup>d</sup>National Research University «MIET»*

*5 travel 4806, Zelenograd, Moscow, 124498, Russia*

Received 16.01.2015, received in revised form 20.02.2015, accepted 02.03.2015

---

*The technique of forming thin films of single-walled carbon nanotubes by ultrasonic spraying an aqueous dispersion. The developed technique allows to form a film of single-walled carbon nanotubes of large area and highly homogeneous. The technique allows to form a nanotube coating on the surfaces of complex shape. Using this method, the transparent electrodes are formed characterized by transparency of 77 % and a surface resistivity of 210 ohms / square, and transparency in the infrared range of more than 91 %.*

*Keywords: single-walled carbon nanotube transparent electrodes, ultrasonic spraying, optoelectronics.*

---

© Siberian Federal University. All rights reserved

\* Corresponding author E-mail address: a.voronin1988@mail.ru

# **Модифицирование spray- метода для получения пленок однослойных углеродных нанотрубок и их свойства**

**А.С. Воронин<sup>а,б,в</sup>, Ф.С. Иванченко<sup>а,б</sup>,  
М.М. Симунин<sup>б,г</sup>, А.И. Лямкин<sup>а,в</sup>,  
Ю.В. Фадеев<sup>б</sup>, А.В. Шиверский<sup>а,б</sup>, С.В. Хартов<sup>б,в</sup>**

<sup>а</sup> Сибирский федеральный университет  
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

<sup>б</sup>ООО «ФанНано»  
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50

<sup>в</sup> Отдел молекулярной электроники КНЦ СО РАН  
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50

<sup>г</sup> Национальный исследовательский университет «МИЭТ»  
Россия, 124498, Москва, Зеленоград, проезд 4806, 5

---

*Разработана методика формирования тонких пленок однослойных углеродных нанотрубок посредством ультразвукового распыления водной дисперсии. Методика позволяет формировать пленки однослойных углеродных нанотрубок большой площади и высокой однородности, на поверхностях сложной формы. При помощи данной методики сформированы прозрачные электроды, характеризующиеся прозрачностью 77 % и удельным поверхностным сопротивлением 210 Ом/кв, а также прозрачностью в инфракрасном диапазоне более 91 %.*

*Ключевые слова: однослойные углеродные нанотрубки, прозрачные электроды, ультразвуковое распыление, оптоэлектроника.*

---

## **Введение**

Прозрачные электроды имеют существенное практическое значение [1]. Они находят своё применение для изготовления таких объектов техники, как электрохромные стёкла [2]; электроды для органических светодиодов [3], электронной бумаги, солнечных батарей [4], различных оптоэлектронных приборов; а также защита от электростатики, система экранирования электромагнитных полей и др.

На текущий момент наиболее распространённым техническим решением является применение покрытий, выполненных на основе проводящих оксидов металлов [5]. В частности, широко используется покрытие на основе индий-оловянного оксида (ITO). К основным недостаткам покрытий данного типа следует отнести довольно высокую стоимость и прогноз её повышения, существенные ограничения по допустимым подложкам (обусловлено методом формирования), значительную потерю прозрачности в ИК-области спектра, низкую механическую гибкость и эластичность. Преимущество – высокое соотношение оптической прозрачности и поверхностного сопротивления: 10 Ом/кв при 80 % прозрачности.

Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) интенсивно исследуются для их дальнейшего применения в электронике [6]. Одной из возможных областей, где ОУНТ могут раскрыть свой потенциал, признано изготовление оптически прозрачных проводящих пленок [7-9]. В отличие от оксидных прозрачных электродов нанотрубные обладают высокой гибкостью и прозрачностью в ИК-диапазоне. Наиболее перспективными методиками формирования пленок ОУНТ большой площади являются spray-метод [10-12] и метод микроструйной печати (ink jet) [13].

### Методика формирования тонких пленок ОУНТ

Главным недостатком классического spray-метода выступает большой размер капель – 30-50 мкм, в результате чего происходит их слияние, что создает оптические неоднородности на пленке.

Предлагаемая методика формирования пленок ОУНТ позволяет решить проблему макроскопических неоднородностей за счет применения ультразвукового диспергирования коллоидной системы вода+ОУНТ (использовали ультразвуковой ингалятор модели «РОТОР» Муссон-1М, рабочая частота 2,64 МГц). При этом происходит формирование и отрыв микрокапель с поверхности коллоидного раствора. Размер капель имеет различное наполнение, которое очень зависит от степени агрегации коллоида, и находится в диапазоне 3-5 мкм. Получившийся аэрозоль ОУНТ подается в рабочую камеру, где разбивается потоком воздуха о подложку. На рис. 1а показана схема процесса синтеза тонких пленок ОУНТ.

Главными параметрами контроля получаемых пленок служат концентрация коллоида и время напуска аэрозоля. На рис. 1б представлены расчетные зависимости толщин пленок ОУНТ от количества импульсов осаждения для стабильного коллоидного раствора с концентрацией нанотрубок  $4 \cdot 10^{-3}$  г/л при различных временах напуска (1, 2 и 3 с). Увеличение времени напуска аэрозоля ведет к коалесценции капель, в результате которой на подложке появляются неоднородности.

При наличии в коллоидном растворе агрегатов нанотрубок, а также элементов с линейным размером более 5 мкм за счет кавитации происходит разрушение структуры материала в агрегатах и микрокапли наполняются фрагментами нанотрубок.

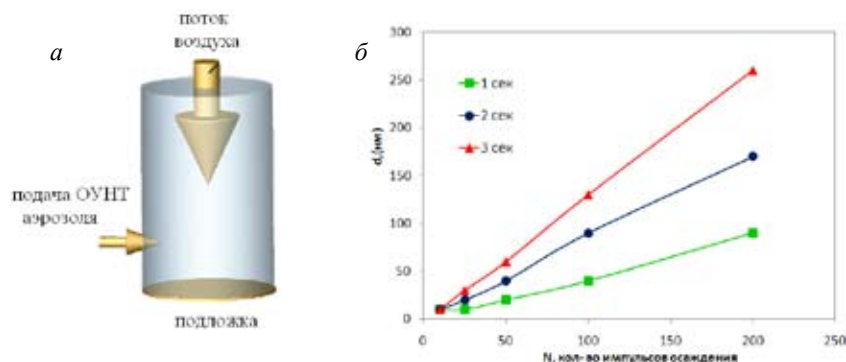


Рис. 1: а – схема формирования пленок ОУНТ модифицированным spray-методом; б – зависимость толщины пленок ОУНТ от количества импульсов осаждения для трех времен напуска аэрозоля

### Синтез образцов и методика эксперимента

В качестве материала для синтеза пленок ОУНТ были использованы ОУНТ, полученные методом электродугового испарения на катализаторе Ni/Y. Нанотрубный материал получен А.В. Крестининым (ИПХФ РАН, ООО «Углерод ЧГ»), содержание ОУНТ 90 %, средний диаметр нанотрубок 1,5 нм. Степень агрегации низкая, материал представляет собой тяжи нанотрубок длиной 2-10 мкм и радиусом до 10 нм.

Концентрация ОУНТ в водной дисперсии составляла  $4 \cdot 10^{-3}$  г/л. Для стабилизации дисперсии в раствор вводили цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) с содержанием  $4 \cdot 10^{-4}$  г/л. Дальнейшее повышение концентрации ЦТАБ замедляет процесс высыхания капель, и на пленке появляются разводы.

Для исследований на подложках из щелочного стекла площадью  $4 \text{ см}^2$  формировались пленки ОУНТ четырех видов толщины (50, 100, 150 и 200 итераций). Время единичного напуска аэрозоля составляло 2 с. После каждой итерации система сушилась в течение 30 с. Для удаления ЦТАБ готовые пленки ОУНТ отжигали на воздухе при  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 60 с. Макро- и микроструктура пленки ОУНТ толщиной 100 итераций показана на рис. 2.

Изображения демонстрируют высокую однородность пленки ОУНТ как на макро-, так и на микромасштабе, что является доказательством перспективности разработанного метода.

После процедуры отжига пленки ОУНТ подвергались дырочному допированию обработкой пленок в парах азотной кислоты. Обработка проводилась по методике, описанной в [14], время экспонирования составляло 2,5 ч. При воздействии на ОУНТ парами азотной кислоты происходит функционализация боковой поверхности карбоксильными, карбонильными и гидроксильными группами [15].

Макроструктура пленок изучалась при помощи оптического микроскопа. Для исследования микроструктуры пленок ОУНТ использовался сканирующий электронный микроскоп Hitachi S 5500.

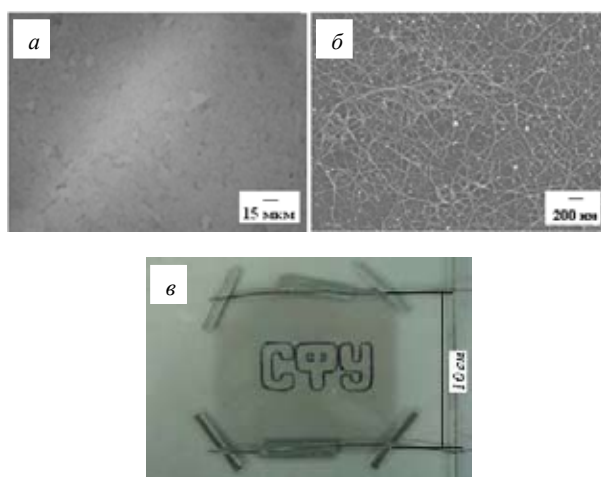


Рис. 2: *a* – макроструктура пленок ОУНТ (100 итераций осаждения); *б* – микроструктура пленок ОУНТ (100 итераций осаждения); *в* – демонстрация высокой однородности и прозрачности пленки ОУНТ (100 итераций осаждения)

Для измерения поверхностного сопротивления на пленках ОУНТ магнетронным напылением формировалась пара медных контактов толщиной 150 нм.

Измерения оптического пропускания пленок в диапазоне 400-2000 нм производились при помощи спектрофотометра Shimadzu UV 3600.

### Результаты и обсуждение

Проанализируем спектры оптического пропускания пленок ОУНТ (рис. 3а) на подложках из щелочного стекла различной толщины (50, 100, 150, 200 итераций осаждения). Пики поглощения соответствуют электронным переходам между особенностями ван Хофа в плотности состояний одномерных систем [16, 17], для полупроводниковых ( $\lambda(S_{11})=1873$  нм и  $\lambda(S_{22})=1036$  нм) и металлических ( $\lambda(M_{11})=712$  нм) нанотрубок. 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 получается 1/3 металлических и 2/3 полупроводниковых нанотрубок различной хиральности [18]. После операции экспонирования пленок парами азотной кислоты спектральные зависимости оптического пропускания претерпевают значительное изменение (рис. 3б). В частности, полностью пропадает пик  $S_{11}$  и значительно снижается интенсивность пика  $S_{22}$ . Причиной данного изменения спектров служит сдвиг уров-

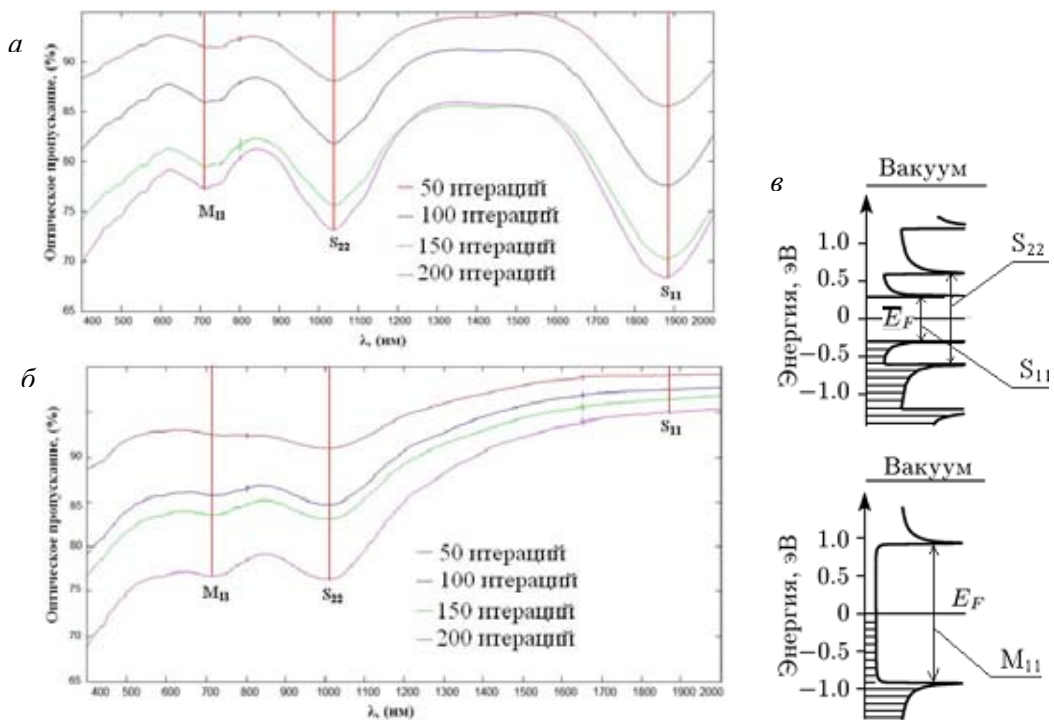


Рис. 3: а – спектральные зависимости оптического пропускания исходных пленок ОУНТ; б – спектральные зависимости оптического пропускания пленок ОУНТ, экспонированных парами азотной кислоты; в – схематический вид функции плотности состояний для полупроводниковых и металлических ОУНТ[14]

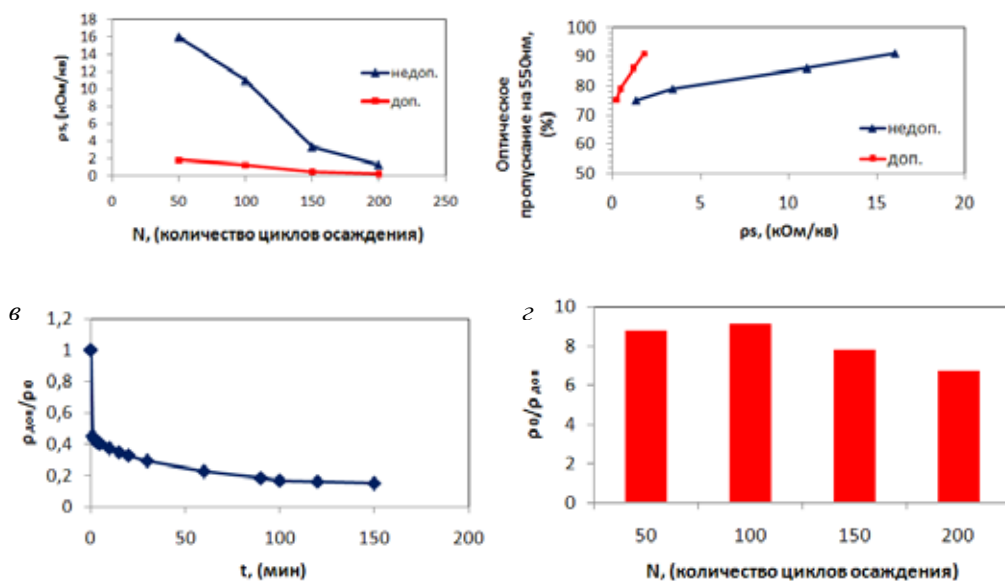


Рис. 4: *a* – зависимость удельного поверхностного сопротивления пленок ОУНТ от количества итераций осаждения; *б* – зависимость оптического пропускания пленок ОУНТ от величины удельного поверхностного сопротивления; *в* – временная зависимость уменьшения поверхностного сопротивления для пленки толщиной 100 итераций; *з* – абсолютное уменьшение поверхностного сопротивления для пленок ОУНТ всех толщин

ня Ферми в валентную зону. Очевидно, что при этом уровень Ферми оказывается ниже первой сингулярности ван Хова для полупроводниковых нанотрубок. Как следствие, происходит опустошение энергетических уровней и электронные переходы между сингулярностями ван Хова становятся невозможными.

Неполное гашение пиков  $S_{22}$  и  $M_{11}$ , по-видимому, связано с недостаточным временем обработки парами азотной кислоты.

На рис. 4*a* представлены зависимости удельного поверхностного сопротивления пленок ОУНТ от количества итераций осаждения для случая недопированных и допированных пленок ОУНТ.

В целом операция допирования азотной кислотой позволяет увеличить проводимость пленок в 6-9 раз (рис. 4*з*). В частности, на образце толщиной 200 итераций получено значение удельного поверхностного сопротивления 210 Ом/кв при оптическом пропускании 77 %. Заслуживает внимания тот факт, что при операции химического допирования за счет подавления пиков поглощения в инфракрасной области происходит значительное просветление пленок. Так, удалось просветлить образец толщиной 200 итераций с 67 до 91 % на длине волны 1873 нм, в то время как прозрачность наиболее востребованного коммерческого прозрачного покрытия (ИТО) после длины волны 1200 нм начинает монотонно падать.

### Заключение

В работе предложена методика получения пленок однослойных углеродных нанотрубок посредством ультразвукового распыления нанотрубного коллоидного раствора. Методика яв-

ляется модификацией традиционного spray-метода. Уменьшение на порядок размера капель распыляемого аэрозоля улучшает однородность пленки ОУНТ и способствует получению более качественного покрытия по сравнению с покрытиями, получаемыми традиционным spray-методом. При допировании пленок ОУНТ парами азотной кислоты их поверхностное сопротивление уменьшается в 6-9 раз. При этом за счет подавления электронных переходов между сингулярностями ван Хофа происходит значительное просветление пленок ОУНТ, что уже сейчас позволяет рассматривать пленки ОУНТ как альтернативу ИТО в приложениях, использующих инфракрасный диапазон.

#### Список литературы

- [1] *Hecht D.S., Hu, L.B., Irvin, G.* // Adv.Mater. 2011. № 23. P. 1482.
- [2] *Tung T.S., Ho K.C.* // Sol. Energ. Mat. Sol. 2006. № 90. P. 521.
- [3] *Liu H.Y., Avrutin V., Izyumskaya N. etc.* // Superlattices Microstruct. 2010. № 48(5). P. 458.
- [4] *Wang X., Zhi L.J., Mullen K.* // Nano Lett. 2008. № 8. P. 323.
- [5] *Minami T.* // Semicond. Sci. Technol. 2005. № 20. P. 35.
- [6] *Iijima S.* // Nature. 1991. № 354. P. 56.
- [7] *Hu L., Hecht D.S., Gruner, G.* // Nano Lett. 2004. № 4. P. 2513.
- [8] *Feng C., Liu K., Wu J.S. etc.* // Adv. Funct. Mater. 2010. № 20. P. 885.
- [9] *Pasquier A.D., Unalan H.E., Kanwal A. etc.* // Appl. Phys. Lett. 2005. № 87. P. 203511.
- [10] *Jeong M., Lee K., Choi E. etc.* // Nanotechnology. 2012. № 23. P. 505203
- [11] *Pu J., Wan S., Lu Z. etc.* // J. Mater. Chem. A. 2013. № 1. P.1254.
- [12] *Scardaci V., Coull R., Coleman J.N.* // Appl. Phys. Lett. 2010. № 97. P. 023114.
- [13] *Fischer T., Wetzold N., Elsner H. etc.* // Nanomater. nanotechnol. 2011. № 1. P. 18.
- [14] *Shin D.W., Lee J.H., Kim Y.H. etc.* // Nanotechnology. 2009. № 20. P. 475703.
- [15] *Jackson R., Domercq B., Jain R. etc.* // Adv. Funct. Mater. 2008. № 18. P. 2548.
- [16] *Харламова М.В., Нуу Дж.* // ЖЭТФ. 2012. Т. 142. Вып. 3(9). С. 547.
- [17] *Pekker A., Borondics F., Kamaras K. etc.* // Phys. stat. sol. (b). 2006. № 13. P. 3485.
- [18] *Krupke R., Hennrich F., Lohneysen H., Kappes M.M.* // Science. 2003. № 301. P. 344.