

НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОМАТЕРИАЛЫ И МЕТАМАТЕРИАЛЫ

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2025. Т. 25, вып. 3. С. 356–368
Izvestiya of Saratov University. Physics, 2025, vol. 25, iss. 3, pp. 356–368

<https://fizika.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-3-356-368>, EDN: TXLIUP

Научная статья
УДК 538.9

Электропроводные свойства интерфейсов графен–нанотрубный гибрид/оксид алюминия

М. М. Слепченков¹✉, Д. Т. Мурашко², А. В. Куксин², Р. М. Рязанов³, Е. А. Лебедев²,
Ю. П. Шаман^{3,4}, Е. П. Кицюк³, А. Ю. Герасименко^{2,5}, О. Е. Глухова^{1,5}

¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

²Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», Россия, 124498, г. Москва, Зеленоград, площадь Шокина, д. 1

³Научно-производственный комплекс «Технологический центр», 124498, г. Москва, Зеленоград, пл. Шокина, д. 1, стр. 7

⁴Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук, Россия, 119334, г. Москва, Ленинский проспект, д. 32А

⁵Первый Московский государственный медицинский университет имени И. М. Сеченова, Россия, 119992, г. Москва, ул. Большая Пироговская, д. 2, стр. 4

Слепченков Михаил Михайлович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры радиотехники и электродинамики, slepchenkovm@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4282-5620>

Мурашко Денис Тарасович, инженер Института биомедицинских систем, skorden@outlook.com, <https://orcid.org/0000-0002-9437-8260>

Куксин Артем Викторович, инженер Института биомедицинских систем, nix007@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8406-9977>

Рязанов Роман Михайлович, младший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории перспективных процессов, r.m.ryazanov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-2464-8712>

Лебедев Егор Александрович, кандидат технических наук, доцент Института перспективных материалов и технологий, dr.beefheart@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5085-5408>

Шаман Юрий Петрович, кандидат физико-математических наук, ³старший научный сотрудник лаборатории перспективных процессов, ⁴научный сотрудник отдела структурного анализа и метрологии, yu.shaman@tcen.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7577-4746>

Кицюк Евгений Павлович, кандидат технических наук, начальник научно-исследовательской лаборатории перспективных процессов, kitsyuk.e@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-4166-8408>

Герасименко Александр Юрьевич, доктор технических наук, ²профессор Института биомедицинских систем; ³заведующий лабораторией биомедицинских нанотехнологий, gerasimenko@btms.zone, <https://orcid.org/0000-0001-6514-2411>

Глухова Ольга Евгеньевна, доктор физико-математических наук, ¹заведующий кафедрой радиотехники и электродинамики; ⁵ведущий научный сотрудник лаборатории биомедицинских нанотехнологий, glukhovaole@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5670-2058>

Аннотация. Углеродныеnanoструктуры/оксиды металлов в качестве интерфейсов становятся одними из ключевых компонентов наноэлектронных устройств, в том числе тунNELьных полевых транзисторов. Среди углеродных наноматериалов особое внимание уделяется графену, повышение структурной стабильности и управление электропроводностью которого представляет актуальную научную задачу. Одним из решений указанной проблемы, имеющим экспериментальную апробацию, является сочетание графена с углеродными нанотрубками в составе гибридной nanoструктуры. В данной работе впервые экспериментально получены образцы интерфейса 2D/OD в виде гибридной пленки из восстановленного оксида



графена (ВОГ) и одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) с осажденными наночастицами оксида алюминия Al_2O_3 . Синтезированы образцы с толщиной слоя наночастиц Al_2O_3 5 нм и 20 нм. Благодаря импульльному лазерному воздействию с плотностью энергии 0.24 Дж/см² (мощность лазерной обработки 70 мВт) был достигнут эффект связывания наночастиц Al_2O_3 с поверхностьюnanoструктур ВОГ/ОУНТ, а также эффект формирования nanoструктур ОУНТ, ориентированных под углом к кремниевой подложке. Для синтезированных образцов проведены измерения электропроводности при температурах -50, -10, +20, +60, +140, +200°C. Выявлено, что с ростом температуры электропроводность образца с толщиной слоя наночастиц Al_2O_3 5 нм увеличивается в 2.5 раза, а образца с толщиной 20 нм – в 4.2 раза. При этом, для образца с толщиной слоя наночастиц Al_2O_3 20 нм при всех температурах характерны более высокие значения электропроводности. На основе полученных результатов можно рекомендовать синтезированные образцы интерфейса ВОГ/ОУНТ/ Al_2O_3 к применению в устройствах наноэлектроники.

Ключевые слова: графен–нанотрубные гибридные пленки, оксид алюминия, электропроводность, лазерное воздействие

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-79-10316, <https://rscf.ru/project/24-79-10316/>).

Для цитирования: Слепченков М. М., Мурашко Д. Т., Куksин А. В., Рязанов Р. М., Лебедев Е. А., Шаман Ю. П., Китюк Е. П., Герасименко А. Ю., Глухова О. Е. Электропроводные свойства интерфейсов графен–нанотрубный гибрид/оксид алюминия // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2025. Т. 25, вып. 3. С. 356–368. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-3-356-368>, EDN: TXLUUP

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Electrically conductive properties of graphene–nanotube hybrid/aluminium oxide interfaces

M. M. Slepchenkov¹, D. T. Murashko², A. V. Kuksin², R. M. Ryazanov³, E. A. Lebedev², Y. P. Shaman^{3,4}, E. P. Kitsyuk³, A. Yu. Gerasimenko^{2,5}, O. E. Glukhova^{1,5}

¹Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

²National Research University "Moscow Institute of Electronic Technology", 1 Shokin Square, Zelenograd, Moscow 124498, Russia

³Scientific-Manufacturing Complex "Technological Centre", 1 Shokin Square, Moscow 124498, Russia

⁴Institute of Nanotechnology of Microelectronics of Russian Academy of Sciences, 32A Leninsky Prospekt, Moscow 119991, Russia

⁵I. M. Sechenov First Moscow State Medical University, 2–4 Bolshaya Pirogovskaya St., Moscow 119992, Russia

Mikhail M. Slepchenkov, slepchenkov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4282-5620>

Denis T. Murashko, skorden@outlook.com, <https://orcid.org/0000-0002-9437-8260>

Artem V. Kuksin, nix007@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8406-9977>

Roman M. Ryazanov, r.m.ryazanov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-2464-8712>

Egor A. Lebedev, dr.beefheart@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5085-5408>

Yury P. Shaman, yu.shaman@tcen.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7577-4746>

Evgeny P. Kitsyuk, kitsyuk.e@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-4166-8408>

Alexander Yu. Gerasimenko, gerasimenko@bms.zone, <https://orcid.org/0000-0001-6514-2411>

Olga E. Glukhova, glukhovaoe@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5670-2058>

Abstract. Background and Objectives: Currently, carbon nanostructure/metal oxide interfaces are becoming one of the key components of nanoelectronic devices, including tunnel field-effect transistors. Among carbon nanomaterials, special attention is paid to graphene, the increase in structural stability and control of electrical conductivity of which is an urgent scientific task. One of the solutions to this problem, which has been experimentally tested, is a combination of graphene with carbon nanotubes (CNT) in a hybrid nanostructure. In this work, we experimentally obtained for the first time 2D/0D interface samples in the form of a hybrid film of reduced graphene oxide (RGO) and single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) with deposited aluminum oxide (Al_2O_3) nanoparticles. **Materials and Methods:** Samples with an Al_2O_3 nanoparticle layer thickness of 5 nm and 20 nm were synthesized. Due to pulsed laser radiation with an energy density of 0.24 J/cm² (laser processing power of 70 mW), the effect of binding Al_2O_3 nanoparticles to the surface of RGO/SWCNT nanostructures, as well as the effect of forming SWCNT nanostructures oriented at an angle to the silicon substrate, was achieved. **Results:** Electrical conductivity measurements were performed for the synthesized samples at temperatures of -50, -10, +20, +60, +140, +200°C. It has been found that with increasing temperature, the electrical conductivity of the sample with a layer thickness of Al_2O_3 nanoparticles of 5 nm increases by 2.5 times, and the sample with a thickness of 20 nm – by 4.2 times. At the same time, for the sample with a layer thickness of Al_2O_3 nanoparticles of 20 nm, higher electrical conductivity values are characteristic at all temperatures. **Conclusion:** Based on the obtained results, the synthesized samples of the RGO/SWCNT/ Al_2O_3 interface can be recommended for use in nanoelectronic devices.

Keywords: graphene–nanotube hybrid films, aluminum oxide, electrical conductivity, laser action

Acknowledgments: The research was supported by the Russian Science Foundation (project No. 24-79-10316, <https://rscf.ru/project/24-79-10316/>).

For citation: Slepchenkov M. M., Murashko D. T., Kuksin A. V., Ryazanov R. M., Lebedev E. A., Shaman Y. P., Kitsyuk E. P., Gerasimenko A. Yu., Glukhova O. E. Electrically conductive properties of graphene–nanotube hybrid/aluminium oxide interfaces. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2025, vol. 25, iss. 3, pp. 356–368 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-3-356-368>, EDN: TXLUUP

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)



Введение

В настоящее время углеродные наноматериалы/оксиды металлов в качестве интерфейса становятся ключевым элементом ряда электронных и спинtronных устройств, в том числе одноэлектронных транзисторов, туннельных полевых транзисторов и мемристоров, производительность которых определяется свойствами интерфейса [1, 2]. Особый интерес вызывает использование в таких интерфейсах графена благодаря его уникальным электрофизическим свойствам [3–6]. Оксиды металлов в электронных устройствах на основе графена используются для формирования туннельного барьера, обеспечивающего оптимальное сопротивление интерфейса [6–8].

Одним из наиболее широко используемых оксидов металлов при реализации туннельных переходов является оксид алюминия Al_2O_3 [7–11]. Основным недостатком графена на пути его широкого применения в электронных устройствах является отсутствие запрещенной зоны в электронном строении, что осложняет управление его проводимостью. Среди различных способов решения этой проблемы рассматривается сочетание графена с другими материалами, в том числе углеродными, в составе гибридной структуры.

Объединение графена и углеродных нанотрубок (УНТ) в гибриднуюnanoструктуру ознаменовало переход к новому направлению в науке о материалах, которое развивается на протяжении последнего десятилетия [12–18]. Реализация на практике графен-нанотрубочных гибридных структур позволила решить сразу несколько актуальных технологических проблем, затрудняющих использование отдельных графена и УНТ в различных приложениях электроники. В частности, использование нанотрубок в качестве прослойки позволяет предотвратить агломерацию листов графена, возникающую из-за сильных ван-дер-ваальсовых взаимодействий [19]. При этом нанотрубки могут также служить мостиком для переноса носителей заряда между листами графена в гибридной структуре [20]. Образование соединений УНТ и листов графена также позволяет значительно снизить внутреннее электрическое сопротивление графена и улучшить общую электропроводность полностью углеродного материала [21]. Кроме того, гибридные nanoструктуры графен-УНТ обладают большей площадью поверхности, пористостью, теплопроводностью и механической прочностью, чем их структурные

составляющие [22, 23]. В дополнение к упомянутым выше преимуществам интеграции графена и УНТ следует отметить, что в результате синергетического эффекта образованные графен-нанотрубочные композиты обладают улучшенными оптическими, электрическими и электрохимическими свойствами [24–26], в том числе имеют энергетическую щель между валентной зоной и зоной проводимости [26]. Превосходные физические и химические свойства композитов графен/УНТ открывают широкие возможности для их применения в качестве гибких и прозрачных электродов, накопителей энергии, полевых эмиттеров, сенсоров и систем для хранения водорода [27–32].

В последние годы отмечалась важность изучения интерфейсных взаимодействий в составе полностью углеродных композитных nanoструктур [33, 34], однако работ по теоретическому или экспериментальному изучению интерфейсов графен-УНТ/оксиды металлов ранее не проводилось.

Целью данной работы является экспериментальное получение интерфейса графен-УНТ/ Al_2O_3 и исследование его электропроводности.

1. Материалы и методы

1.1. Формирование образцов

Для формирования образцов на основе углеродных наноматериалов приготавливались дисперсии на основе одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и восстановленного оксида графена (ВОГ). Диаметр ОУНТ составлял 1–2.5 нм, длина около 5 мкм, удельная поверхность 420 м²/г. ОУНТ имели преимущественно полупроводниковый тип проводимости. ВОГ имел количество слоев, не превышающее 4. Также установлено, что ВОГ содержал в своей структуре связи С–Н. Приготовление дисперсий производилось путем смешивания углеродных наноматериалов с растворителем дезоксицолатом натрия. После смешивания дисперсии были обработаны погружным ультразвуковым аппаратом Q700 Sonicator (США, Qsonica) в течение 10 мин при мощности 150 Вт/см². Затем дисперсии подвергались ультразвуковой обработке в ванне Elmasonic S30H (мощность 80 Вт, США, Elma) в течение 60 мин. Сепарация дисперсий производилась с использованием центрифуги Avanti J-30I (США, Beckman Coulter) при 20000 g в течение 30 минут при температуре 15°C. После центрифугирования осадок



удалялся, а оставшаяся часть полученной дисперсии отбиралась из пробирки.

Тонкие пленки из дисперсий углеродных наноматериалов формировались методом спрей-осаждения. В качестве подложек были выбраны подложки из сильнолегированного кремния, разделенные на кристаллы с размерами 5·5 мм, которые имели высокую степень коэффициента теплопроводности и электропроводности. Для осаждения дисперсий использовалась установка E2V (США, Nordson), которая представляла собой пульверизационный модуль, установленный на трехкоординатной системе позиционирования. Давление для подачи потока воздуха составляло 20 бар. Давление для подачи дисперсий составляло 0.05 бар, диаметр сопла 0.5 мм. Подложки устанавливались на нагревательный предметный столик для ускорения испарения растворителя из формирующихся слоев. Предметный столик нагревался до температуры 120°C.

1.2. Осаждение слоев Al_2O_3

Осаждение слоев Al_2O_3 различной толщины производилось на установке УРМ-026 (Россия, Кварц) методом реактивного магнетронного распыления при остаточном давлении газа не выше $5 \cdot 10^{-5}$ Торр. Подложкодержатели устанавливались на карусели с планетарным вращением. Поверхность подложек подвергалась предварительной бомбардировке ионами аргона с помощью ионного источника ИИ-4-015 (Россия, Кварц) (ионный ток 40 мА, время обработки – 15 с). Распыление мишени Al (диаметр 100 мм, Al 99.995%) производилось в газовой смеси аргона и кислорода. Давление аргона в процессе распыления составляло $3 \cdot 10^{-3}$ Торр, парциальное давление кислорода – $5 \cdot 10^{-4}$ Торр. Процесс распыления контролировался с помощью блоков питания ИВЭ 141 (Россия, ПлазмаTech), работающих в режиме стабилизации мощности с возможностью измерения текущих значений напряжения и силы тока. Мощность распыления мишени алюминия составляла 1000 Вт, а время распыления – 400 и 1600 с для формирования слоев Al_2O_3 с толщиной 5 и 20 нм соответственно.

1.3. Лазерная обработка образцов

Для лазерной обработки образцов на основе углеродных наноматериалов с целью формирования интерфейсов графен-УНТ/ Al_2O_3 использовалась установка (Россия, ИРЭ-Полюс) на основе лазера с длиной волны в ИК диапазоне спектра 1064 нм. Лазер работал в импульсном режиме

с длительностью импульса 100 нс и частотой 30 кГц. Обработка образцов производилась отдельными импульсами с диаметром пятна ~35 мкм и расстоянием между центрами пятен 17 мкм. Скорость перемещения луча составляла 240 мм/сек. Для исключения влияния атмосферы на морфологию обрабатываемых лазерным излучением углеродных наноматериалов использовалась вакуумная камера, обеспечивающая остаточное давление 0.1 мбар.

1.4. Исследование структурных особенностей и химического состава образцов

Исследованияnanoструктуры углеродных наноматериалов в исходном виде и в гибридном виде на Si подложках проводились с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа FEI Helios NanoLab 650 (FEI Ltd., Hillsboro, OR, USA). Ускоряющее напряжение электронной колонны составляло 5 кВ, ток электронного зонда составлял 86 пА для образцов с ВОГ/ОУНТ со слоем частиц Al_2O_3 толщиной 5 нм и 20 нм до и после лазерного воздействия. Давление в вакуумной камере составляло $7.04 \cdot 10^{-4}$ Па. Образцы закреплялись на проводящей подложке при помощи углеродного скотча. Для получения изображений вертикальных nanoструктур использовалась конфигурация, когда предметный столик поворачивался относительно эмиттера электронов под углом 52°. Исследование методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) было проведено при помощи комплекса Quantax X Flash 6 (Bruker, США) с модульной системой дифракции обратнорассеянных электронов в вакуумной камере электронного микроскопа.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) проводилась с использованием микроскопа JEM-2100 Plus (JEOL, Токио, Япония) при напряжении 200 кВ, оснащенного энергодисперсионным анализатором JEOL EX-24261M1G5T (JEOL, Япония). Длина камеры в режиме дифракции электронов на выбранной области (технология SAED) составляла 50 см. Подготовка образцов для проведения исследований методом ПЭМ было реализовано посредством погружения образца на подложке в стакан с 3 мл изопропилового спирта и обработки с помощью ультразвуковой ванны Elmasonic S30H (Германия, Elma) на протяжении 5 минут при мощности 80 Вт. Полученная суспензия наносилась на медную сетку (США, SPI Supplies) в виде капли и высушивалась.



1.5. Измерение электропроводности

Измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) образцов проводилось с использованием полуавтоматической зондовой станции Summit 12000 (США, Cascade Microtech) с цифровой микроскопной системой с увеличением 40Х, набором зондов и держателей. Зондовая станция была оснащена системой нагрева-охлаждения ETC-200L (США, ESPEC), которая позволяла изменять температуру столика в диапазоне от -60 до $+200^{\circ}\text{C}$. Для регистрации ВАХ использовался прецизионный двухканальный параметрический анализатор B2912A (США, Keysight) с разрешением 10 фА/100 нВ. Осуществлялся электрический контакт поверхности образцов исследуемыхnanoструктур с двумя зондами. Во время измерения от образца к образцу расстояние между зондами и сила прижима не изменялись. Зонды изготовлены из вольфрама, имеют радиус закругления около 5 мкм и были закреплены в трехосевом микропинцете компании Cascade Microtech. Измерение проводились в диапазоне напряжений от -5 до $+5$ В и с установленным ограничением по току 100 мА. Измерение каждого образца проводилось при температурах -50 , -10 , $+20$, $+60$, $+140$, $+200^{\circ}\text{C}$. По результатам зарегистрированных ВАХ были рассчитаны значения электропроводности образцов.

2. Структура интерфейса гибридный углеродный наноматериал/ Al_2O_3

Изначально пленки ВОГ/ОУНТ наносились на кремниевые подложки методом спрей-осаждения. Следующим этапом поверхности сформированных пленок покрывались частицами Al_2O_3 с использованием метода магнетронного распыления. На рис. 1 представлены СЭМ-изображения исходных гибридных пленок на основе восстановленного оксида графена (ВОГ) и одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) со слоем частиц Al_2O_3 толщиной 5 нм и 20 нм. Диаметр ОУНТ составлял порядка 1.2–2 нм. Толщина слоя графена – порядка 150–200 нм. Из полученных изображений видно, что пленки ВОГ/ОУНТ покрывают поверхность подложки плотным слоем с наличием участков большого скопления ОУНТ (рис. 1, а, в). Это можно объяснить особенностью метода формирования слоев посредством спрей-осаждения. При более близком рассмотрении (рис. 1, б) видно, что в случае образца ВОГ/ОУНТ со слоем Al_2O_3 толщиной 5 нм наиболее заметными являются ОУНТ, послойно наложенные друг на друга. Однако в случае образца ВОГ/ОУНТ со слоем

Al_2O_3 толщиной 20 нм помимо ОУНТ при приближении (рис. 1, г, д) заметно наличие круглых наночастиц Al_2O_3 с диаметрами 5–10 нм, покрывающих поверхности ОУНТ.

После нанесения частиц Al_2O_3 на осажденные пленки ВОГ/ОУНТ они подвергались обработке лазерным излучением. На рис. 2 представлены СЭМ изображения пленок ВОГ/ОУНТ со слоем частиц Al_2O_3 толщиной 5 нм и 20 нм после лазерного воздействия с плотностью энергии 0.24 Дж/см² (мощность лазерной обработки 70 мВт). Из полученных СЭМ изображений видно, что в результате воздействия лазерного излучения часть приповерхностных слоев пленок образцов покрыты слоем частиц аморфного углерода и Al_2O_3 (рис. 2, а, в). При этом заметно формирование гибридных nanoструктур на основе буферного слоя из ВОГ и слоя из ОУНТ, ориентированных под углом к подложке [32]. При более близком рассмотрении (рис. 2, б, г, д) видно, что между ОУНТ в результате воздействия лазерного излучения были образованы взаимные соединения из нескольких нанотрубок. Поверхности ОУНТ покрыты частицами Al_2O_3 . Количество наночастиц оксида алюминия на поверхности гибридных nanoструктур со слоем частиц Al_2O_3 толщиной 20 нм заметно превышает количество частиц на поверхности образца со слоем частиц Al_2O_3 толщиной 5 нм. Из рис. 2, д видно, что ОУНТ, с одной стороны, прикреплялись к буферному слою из чешуек ВОГ, а, с другой стороны, их верхние концы были приподняты и структурированы под углом к подложке.

Известно, что частицы Al_2O_3 способны выдерживать высокие температуры выше 1100°C , при этом претерпевая фазовые превращения [35]. Импульсная лазерная обработка углеродных нанотрубок на длине волн 1064 нм с плотностью энергии 0.5 Дж/см² и длительностью импульса 100 нс может приводить к нагреву поверхности нанотрубок до $\sim 760^{\circ}\text{C}$ [37]. Таким образом, лазерная обработка, с одной стороны, позволила сформировать гибридные nanoструктуры на основе структурированных ОУНТ, прикрепленных к буферному слою из чешуек ВОГ [32]. С другой стороны, как видно из полученных СЭМ изображений, способствовала интеркаляции гибридных nanoструктур наночастицами Al_2O_3 .

Наличие частиц Al_2O_3 было подтверждено методом ЭДС. Таким образом, в добавок к эффекту формирования nanoструктур из ОУНТ, ориентированных под углом к подложке, был

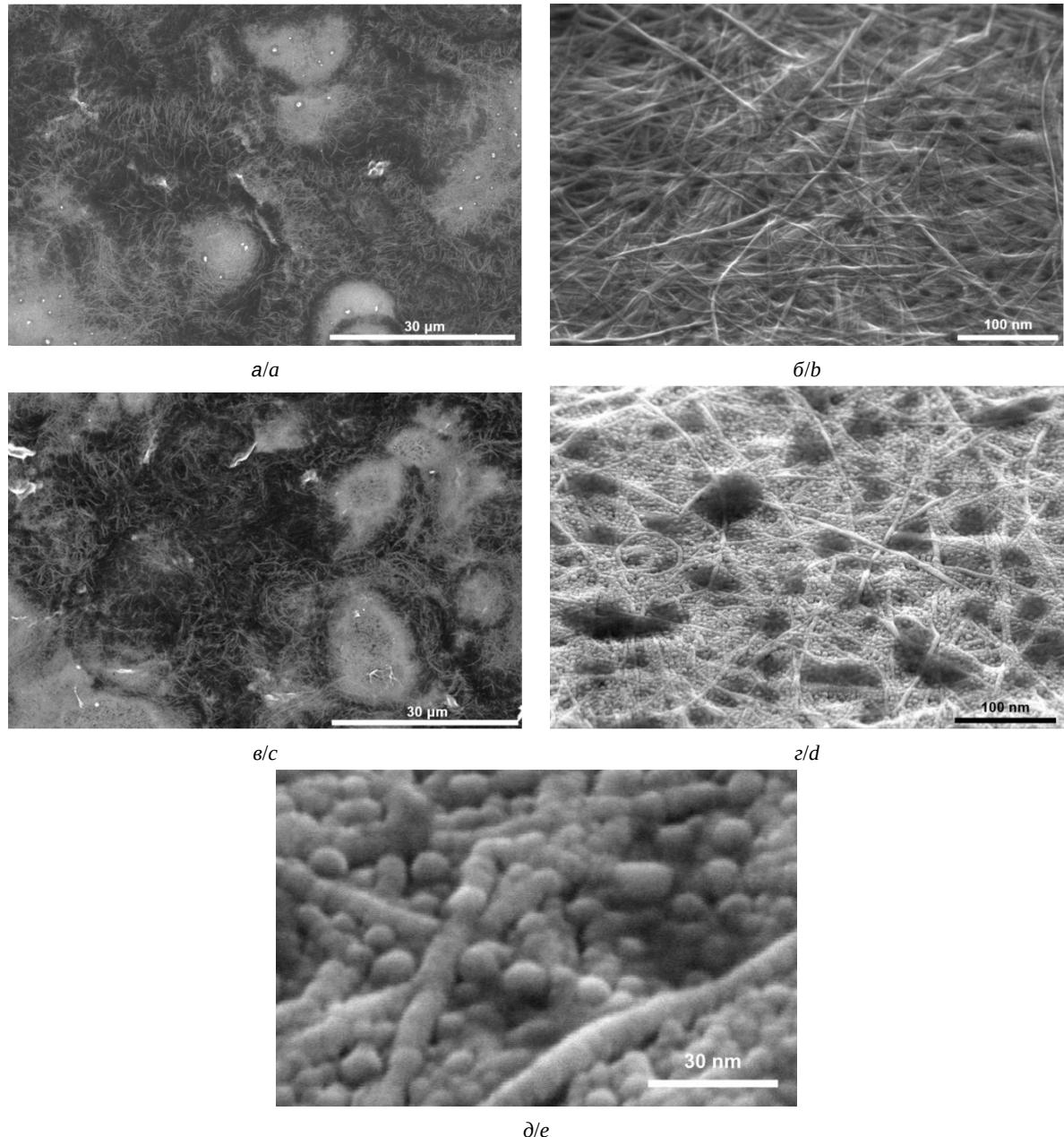


Рис. 1. СЭМ-изображения исходных гибридных пленок ВОГ/ОУНТ со слоем частиц Al_2O_3 при толщине слоя: 5 нм (а, б), 20 нм (в, г, д)

Fig. 1. SEM images of the initial RGO/SWCNT hybrid films with a layer of Al_2O_3 particles of 5 nm (a, b) and of 20 nm (c, d, e) thickness

достигнут эффект связывания наночастиц Al_2O_3 с поверхностьюnanoструктур ВОГ/ОУНТ. Химический состав пленок ВОГ/ОУНТ определялся при помощи ЭДС после напыления частиц Al_2O_3 с толщиной слоя 5 и 20 нм, а также после воздействия лазерного излучения. Массовые доли элементов, содержащихся в составе пленки ВОГ/ОУНТ, с толщиной слоя наночастиц Al_2O_3 в 5 нм представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что в химическом составе пленки ВОГ/ОУНТ соотношение Al/C составляет 0.05. После воздействия лазерным излучением соотношение Al/C составило 0.06, что может объясняться частичной лазерной абляцией ОУНТ и наночастиц Al_2O_3 . После лазерного воздействия содержание С и О уменьшилось на 43% и 71% соответственно. Присутствие Na может быть объяснено наличием в исходной дисперсной среде

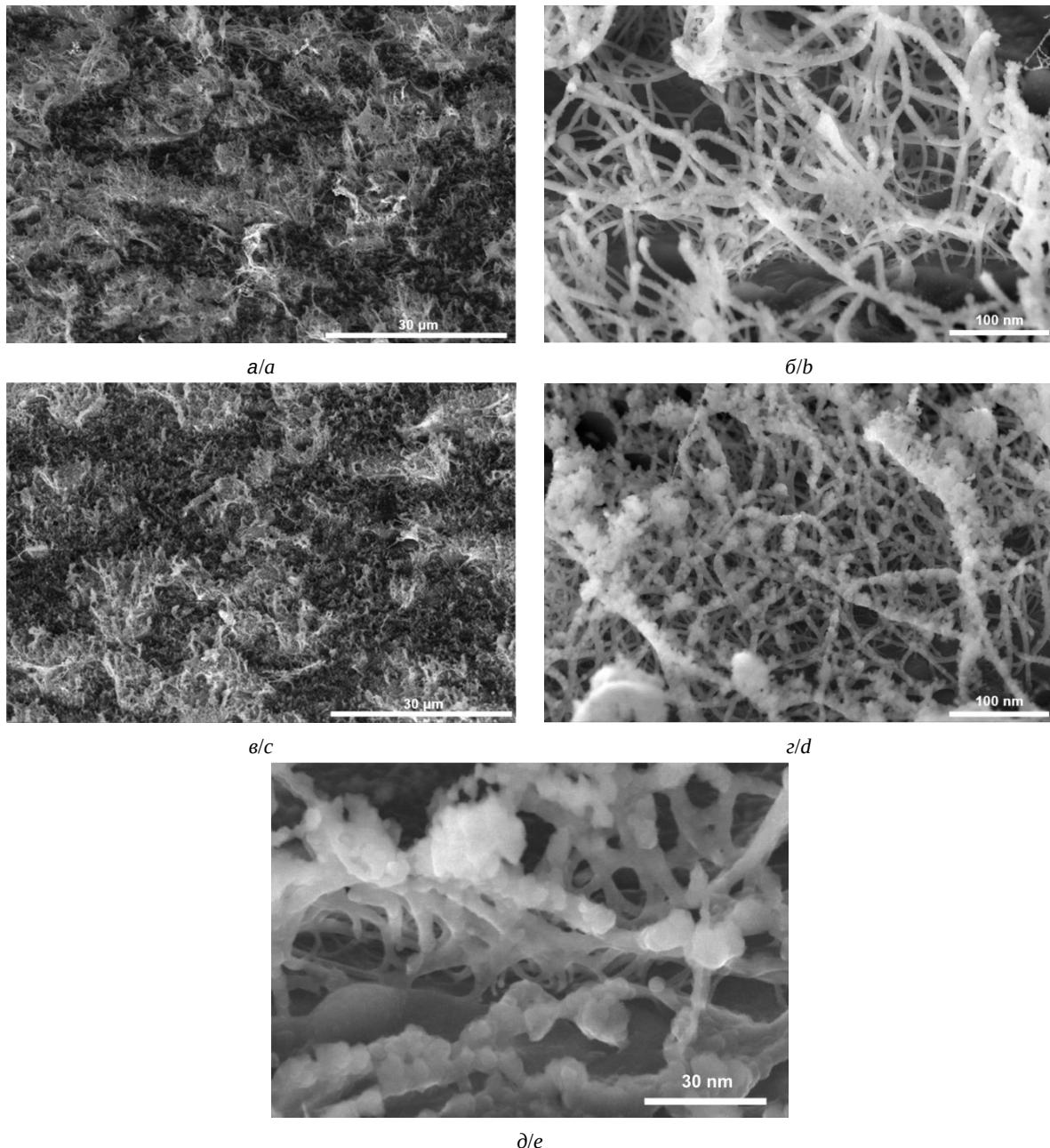


Рис. 2. СЭМ изображения гибридных пленок ВОГ/ОУНТ со слоем частиц Al_2O_3 после лазерного воздействия при толщине слоя: 5 нм (а, б), 20 нм (в, г, д)

Fig. 2. SEM images of rGO/SWCNT hybrid films with a layer of Al_2O_3 particles of 5 nm (a, b) and 20 nm (c, d, e) thickness after laser radiation

дезоксихолата натрия. Наличие Si объясняется регистрацией в ходе ЭДС поверхности подложки. Увеличение массовой доли Si может объясняться уменьшением занимаемой пленкой ВОГ/ОУНТ площади подложки, вызванным воздействием лазерного излучения. Данный факт подтверждается уменьшением массового соотношения С. Карта ЭДС распределения элементов по поверхности пленки образца представлена на рис. 3.

Массовые доли элементов, содержащихся в составе пленки ВОГ/ОУНТ, с толщиной слоя наночастиц Al_2O_3 20 нм представлены в табл. 2. Видно, что в химическом составе пленки ВОГ/ОУНТ соотношение Al/C составляет 0.15. После воздействия лазерным излучением, соотношение Al/C составило 0.06. Изначальное значение соотношения Al/C выше по сравнению с предыдущим образцом, что может объясняться

Химический состав гибридной пленки ВОГ/ОУНТ/Al₂O₃ с толщиной слоя наночастиц Al₂O₃ 5 нм до и после лазерного излучения

Chemical composition of the RGO/SWCNT/Al₂O₃ hybrid film with a layer thickness of Al₂O₃ nanoparticles of 5 nm before and after laser radiation

Элемент / Element	Массовая доля / Mass fraction, %	
	до лазерного излучения / before laser radiation	после лазерного излучения / after laser radiation
C	54	31
O	28	8
Na	6	5
Al	3	2
Si	10	54

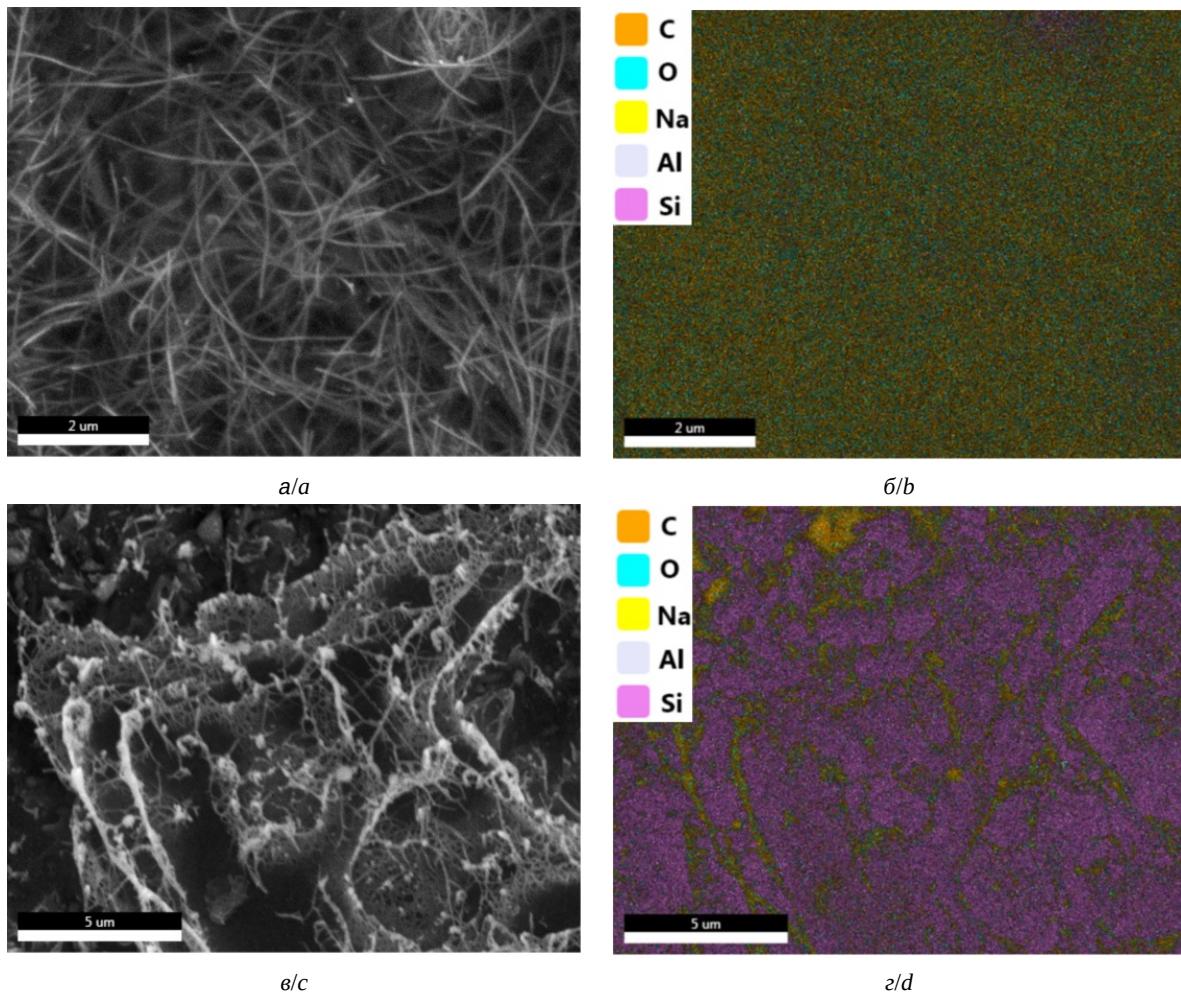


Рис. 3. СЭМ изображения гибридной пленки ВОГ/ОУНТ с толщиной слоя наночастиц Al₂O₃ 5 нм: до воздействия лазерного излучения (а) и после воздействия лазерного излучения (в); соответствующие карты ЭДС (б, г) (цвет онлайн)
Fig. 3. SEM images of the RGO/SWCNT hybrid film with a 5 nm thick Al₂O₃ nanoparticle layer before (a) and after (c) laser radiation and their corresponding EDS maps (b, d) (color online)

большой толщиной нанесенного слоя наночастиц Al₂O₃. После воздействия лазерного излучения содержание С и О также уменьшилось на 24% и 70% соответственно. Как и в предыдущем слу-

чае, массовая доля Si была увеличена за счет уменьшения занимаемой пленкой ВОГ/ОУНТ площади подложки, вызванного воздействием лазерного излучения. Карта ЭДС распределения



Таблица 2 / Table 2

Химический состав гибридной пленки ВОГ/ОУНТ/Al₂O₃ с толщиной слоя наночастиц Al₂O₃ 20 нм до и после воздействия лазерного излучения

Chemical composition of the RGO/SWCNT/Al₂O₃ hybrid film with a layer thickness of Al₂O₃ nanoparticles of 20 nm before and after laser radiation

Элемент / Element	Массовая доля / Mass fraction, %	
	до лазерного излучения / before laser radiation	после лазерного излучения / after laser radiation
C	45	34
O	30	9
Na	5	5
Al	7	2
Si	12	50

элементов по поверхности пленки образца представлена на рис. 4.

Анализ результатов, полученных методом SAED на выбранной области исходного образ-

ца в виде буферного слоя из ВОГ и слоя из ОУНТ, покрытого частицами Al₂O₃, показал, что полученный дифракционный паттерн хорошо согласуется со структурой оксида алюминия

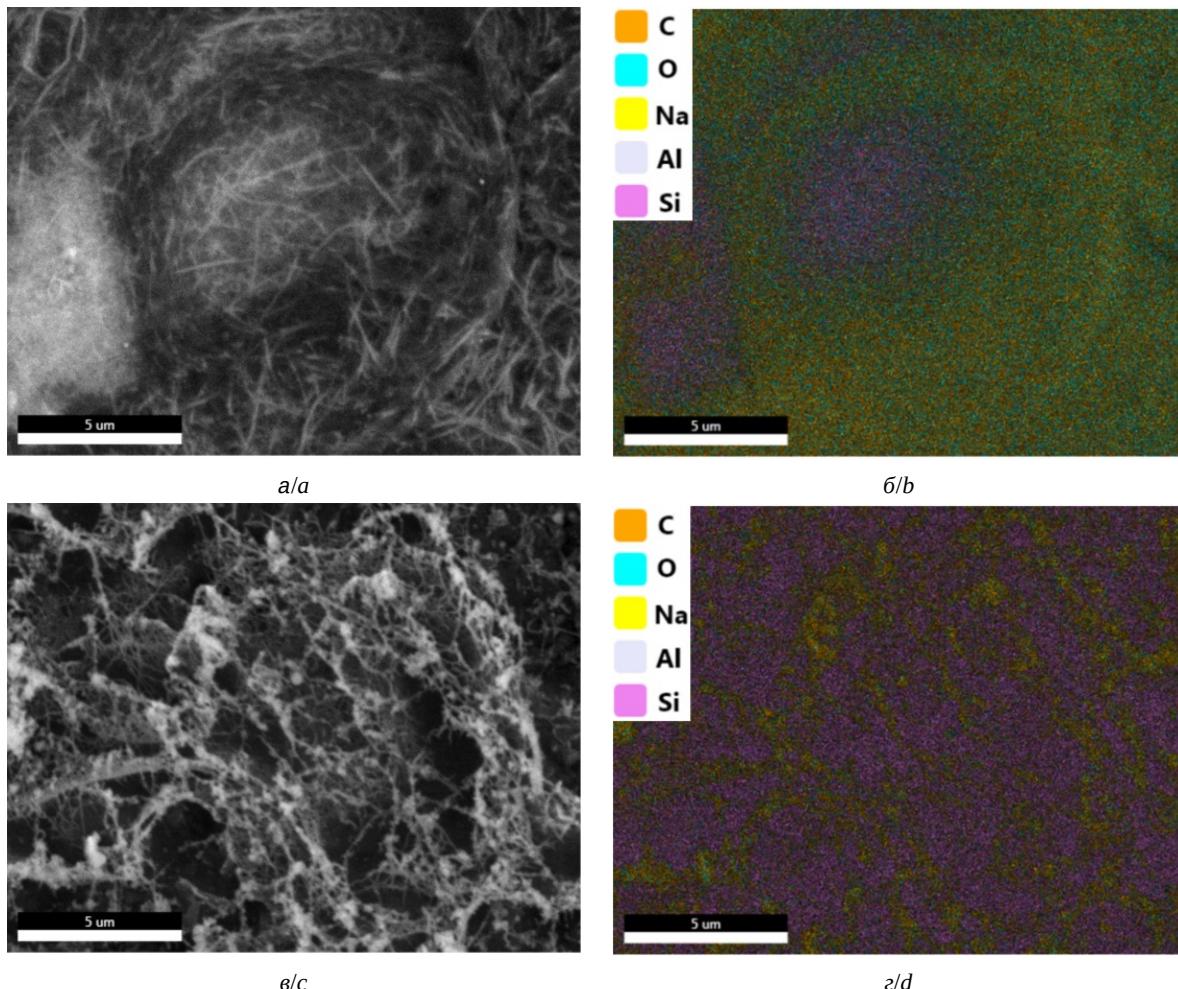


Рис. 4. СЭМ-изображения гибридной пленки ВОГ/ОУНТ с толщиной слоя наночастиц Al₂O₃ 20 нм: до воздействия лазерного излучения (а) и после воздействия (в); соответствующие карты ЭДС (б, г) (цвет онлайн)

Fig. 4. SEM images of the RGO/SWCNT hybrid film with a 20 nm thick Al₂O₃ nanoparticle layer before (a) and after (c) laser radiation and their corresponding EDS maps (b, d) (color online)



$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обладающей кубической симметрией. Основные отражения, проиндексированные как (311), (400), (440), (444), имеют межплоскостные расстояния 0.2358 нм, 0.2000 нм, 0.1390 нм, 0.1149 нм соответственно. Данные соотношения соответствуют характеристикам кубической сингонии с пространственной группой Fd3m.

ПЭМ-изображения полученного образца гибридныхnanoструктур на основе буферного слоя из ВОГ и слоя ОУНТ, функционализированных наночастицами Al_2O_3 , представлены на рис. 5. Как видно из полученных изображений, на поверхностях ОУНТ присутствуют частицы Al_2O_3 с размерами 5–25 нм. Установлено, что в образце наблюдались изменения в дифракционном паттерне, указывающие на фазовый переход.

Расшифровка результатов SAED продемонстрировала появление отражений, типичных для оксида алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунда) с тригональной симметрией. Основные отражения соответствовали плоскостям (012), (104), (110) и (113), что свидетельствует о формировании структуры, характерной для пространственной группы R3c. Такой переход указывает на то, что лазерная обработка приводит к образованию термодинамически стабильной альфа-фазы Al_2O_3 .

3. Измерение электропроводности синтезированных образцов

Электропроводность исходного образца на основе слоев из углеродных наноматериалов до лазерного воздействия представлена в табл. 3. Как видно из данных таблицы, исходный образец на основе буферного слоя из ВОГ и слоя из ОУНТ, покрытых слоем частиц Al_2O_3 толщиной 5 нм, имел электропроводность в диапазоне 0.095–0.236 мСм. Повышение температуры от –50°C до 200°C привело к увеличению электропроводности в 2.5 раза. Наибольшая электропроводность образца была зарегистрирована при температуре 200°C. Используемые ОУНТ имели преимущественно полупроводниковый тип проводимости, в связи с этим увеличение электропроводности гибридных наноструктур при увеличении температуры до 200°C можно объяснить механизмом прыжковой VRH-проводимости [37].

Аналогичная зависимость от температуры была характерна и для образца на основе слоев углеродных наноматериалов, покрытых слоем частиц Al_2O_3 толщиной 20 нм. Увеличение температуры от –50°C до 200°C привело к более значительному увеличению электропроводности в 4.2 раза. Для образца, покрытого слоем частиц Al_2O_3 толщиной 20 нм при всех температурах

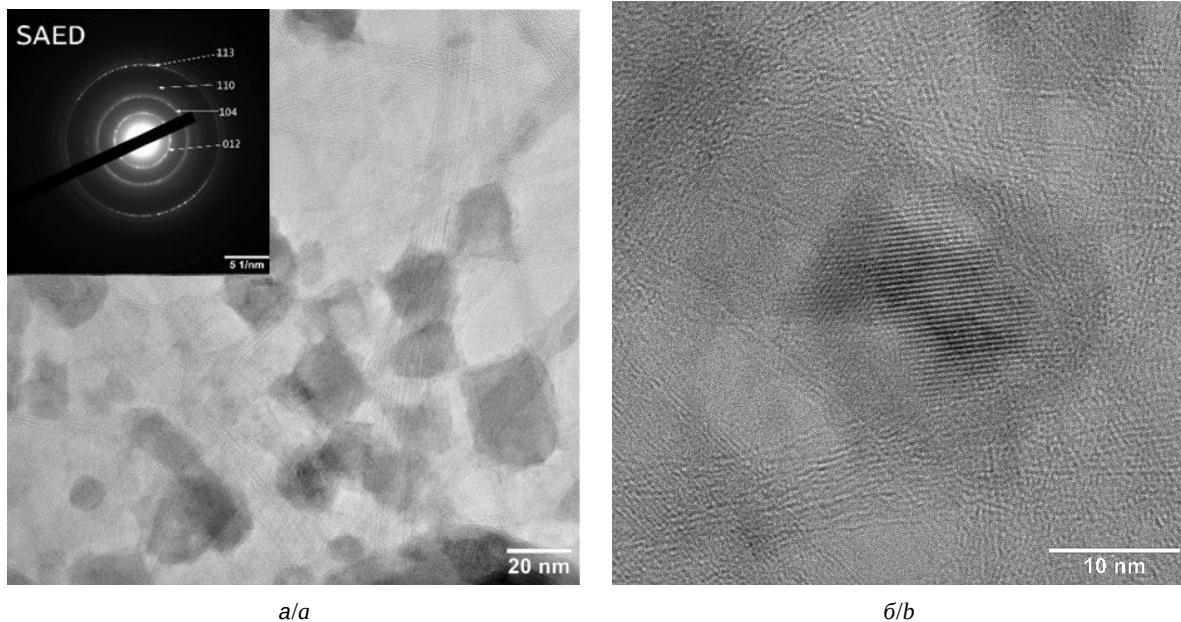


Рис. 5. ПЭМ-изображения гибридных наноструктур на основе буферного слоя из ВОГ и слоя ОУНТ, функционализированных наночастицами 20 нм слоем Al_2O_3 со вставкой SAED (а), частицы Al_2O_3 на поверхности гибридных наноструктур (б)

Fig. 4. TEM images of hybrid nanostructures based on a buffer layer of RGO and a layer of SWCNTs functionalized with 20 nm Al_2O_3 nanoparticles with a SAED insert (a), Al_2O_3 particles on the surface of hybrid nanostructures (b)



Таблица 3 / Table 3

Электропроводность образцов до лазерного воздействия
Electrical conductivity of samples before laser exposure

Температура, °C / Temperature, °C	Электропроводность, мСм / Electrical conductivity, mS	
	Al ₂ O ₃ (5 нм) / Al ₂ O ₃ (5 nm)	Al ₂ O ₃ (20 нм) / Al ₂ O ₃ (20 nm)
-50	0.09	0.12
-10	0.10	0.21
20	0.11	0.29
60	0.15	0.34
140	0.19	0.40
200	0.24	0.49

Таблица 4 / Table 4

Электропроводность образцов после лазерного воздействия
Electrical conductivity of samples after laser exposure

Температура, °C / Temperature, °C	Электропроводность, мСм / Electrical conductivity, mS	
	Al ₂ O ₃ (5 нм) / Al ₂ O ₃ (5 nm)	Al ₂ O ₃ (20 нм) / Al ₂ O ₃ (20 nm)
-50	0.17	0.51
-10	0.39	1.04
20	0.41	1.61
60	0.77	1.99
140	0.90	2.18
200	1.56	3.79

характерны более высокие значения электропроводности по сравнению с образцом, покрытым слоем частиц Al₂O₃ толщиной 5 нм.

Как было ранее отмечено, воздействие лазерным излучением привело к формированию гибридных пленок ВОГ/ОУНТ, покрытых наночастицами Al₂O₃. Это отразилось в изменении значений электропроводности, как видно из табл. 4.

Лазерное воздействие привело к увеличению электропроводности образцов. Для гибридных пленок ВОГ/ОУНТ, покрытых слоями наночастиц Al₂O₃ с толщинами 5 нм и 20 нм, при увеличении температуры характерно увеличение электропроводности в 9.2 и в 7.4 раза соответственно.

Заключение

В работе экспериментально получены образцы гибридных пленок ВОГ/ОУНТ с осажденным слоем наночастиц Al₂O₃ толщиной 5 нм и 20 нм. Импульсное лазерное воздействие с плотностью энергии 0.24 Дж/см² (мощность лазерной обработки 70 мВт) позволило добиться эффекта связывания наночастиц Al₂O₃ с поверхностью

nanoструктур ВОГ/ОУНТ и формирования nanoструктур из ОУНТ, ориентированных под углом к подложке. Выявлено, что образец гибридных nanoструктур с более толстым слоем Al₂O₃ продемонстрировал большую стабильность значений электропроводности по сравнению с образцом с более тонким слоем Al₂O₃. Помимо этого, данный образец обладал наибольшими значениями электропроводности. Наибольшая электропроводность (3.79 мСм) образца гибридных nanoструктур ВОГ/ОУНТ со слоем частиц Al₂O₃ с толщиной 5 нм была зарегистрирована при температуре 200°C.

Список литературы / References

1. Chaudhry M. A., Hussain R., Butt F. K., eds. *Metal Oxide-Carbon Hybrid Materials: Synthesis, Properties and Applications*. Elsevier Metal Oxides Series. Amsterdam, Elsevier, 2022. 588 p.
2. Daneshvar F., Chen H., Noh K., Sue H. J. Critical challenges and advances in the carbon nanotube–metal interface for next-generation electronic. *Nanoscale Adv.*, 2021, vol. 3, iss. 4, pp. 942–962. <https://doi.org/10.1039/D0NA00822B>
3. Mishra H., Panda J., Ramu M., Sarkar T., Dayen J. F., Belotcerkotceva D., Kamalakar M. V. Experimental



- advances in charge and spin transport in chemical vapor deposited graphene. *J. Phys. Mater.*, 2021, vol. 4, art. 042007. <https://doi.org/10.1088/2515-7639/ac1247>
4. Maciel R. P., Eriksson O., Kvashnin Y. O., Thonig D., Beloterkovtseva D., Kamalakar M. V., Ong C. S. Resistive switching in graphene: A theoretical case study on the alumina-graphene interface. *Phys. Rev. Research*, 2023, vol. 5, art. 043147. <https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.5.043147>
 5. Martinez-Martinez R., Islam M. M., Krishnaprasad A., Roy T. Graphene-oxide interface for optoelectronic synapse application. *Sci. Rep.*, 2022, vol. 12, iss. 1, art. 5880. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-09873-8>
 6. Beloterkovtseva D., Maciel R. P., Berggren E., Maddu R., Sarkar T., Kvashnin Y. O., Thonig D., Lindblad A., Eriksson O., Kamalakar M. V. Insights and implications of intricate surface charge transfer and sp₃-defects in graphene/metal oxide interfaces. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, vol. 14, pp. 36209–36216. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c06626>
 7. Alnuaimi A., Almansouri I., Saadat I., Nayfeh A. Interface engineering of graphene–silicon Schottky junction solar cells with an Al₂O₃ interfacial layer grown by atomic layer deposition. *RSC Adv.*, 2018, vol. 8, pp. 10593–10597. <https://doi.org/10.1039/c7ra13443f>
 8. Gusmão M. S., Ghosh A., Frota H. O. Electronic transport properties of graphene/Al₂O₃ (0001) interface. *Curr. Appl. Phys.*, 2018, vol. 18, iss. 1, pp. 90–95. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2017.10.008>
 9. Fisichella G., Schilirò E., Di Franco S., Fiorenza P., Lo Nigro R., Roccaforte F., Ravesi S., Giannazzo F. Interface electrical properties of Al₂O₃ thin films on graphene obtained by atomic layer deposition with an in situ seedlike layer. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, vol. 9, iss. 8, pp. 7761–7771. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b15190>
 10. Vu V. B., Bubendorff J. L., Mouafo L. D. N., Latil S., Zaarour A., Dayen J.-F., Simon L., Daphe Y. J. Graphene/aluminum oxide interfaces for nanoelectronic devices. *Electron. Struct.*, 2023, vol. 5, no. 4, art. 045005. <https://doi.org/10.1088/2516-1075/acff9e>
 11. Hu Y. Z., Li J., Luo L. L., Hu S. L., Shen H. H., Long X. G. Regulating interface interaction in alumina/graphene composites with nano alumina coating transition layers. *RSC Adv.*, 2024, vol. 14, iss. 28, pp. 20020–20031. <https://doi.org/10.1039/D4RA00356J>
 12. Qin S. C., Liu Y. D., Jiang H. Z., Xu Y., Shi Y., Zhang R., Wang F. All-carbon hybrids for high-performance electronics, optoelectronics and energy storage. *Sci. China Inf. Sci.*, 2019, vol. 62, iss. 12, art. 220403. <https://doi.org/10.1007/s11432-019-2676-x>
 13. Li Y., Ai Q., Mao L., Guo J., Gong T., Lin Y., Wu G., Huang W., Zhang X. Hybrid strategy of graphene/carbon nanotube hierarchical networks for highly sensitive, flexible wearable strain sensors. *Sci. Rep.*, 2021, vol. 11, iss. 1, art. 21006. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-00307-5>
 14. Sheng J., Han Z., Jia G., Zhu S., Xu Y., Zhang X., Yao Y., Li Y. Covalently bonded graphene sheets on carbon nanotubes: Direct growth and outstanding properties. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, vol. 33, art. 230678. <https://doi.org/10.1002/adfm.202306785>
 15. Liu B., Sun J., Zhao J., Yun X. Hybrid graphene and carbon nanotube-reinforced composites: Polymer, metal, and ceramic matrices. *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, 2025, vol. 8, art. 1. <https://doi.org/10.1007/s42114-024-01074-3>
 16. Lan M., Jia X., Tian R., Feng L., Shao D., Song H. Advancing multifunctional thermal management with multistate graphene/CNTs conjugated hybrids. *Carbon*, 2024, vol. 219, art. 118850. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2024.118850>
 17. Hong Z., Zheng Z., Kong L., Zhao L., Liu S., Li W., Shi J. Welded carbon nanotube-graphene hybrids with tunable strain sensing behavior for wide-range bio-signal monitoring. *Polymers*, 2024, vol. 16, iss. 2, art. 238. <https://doi.org/10.3390/polym16020238>
 18. Li Z., Li Z. H., Zhang Y., Xu X., Cheng Y., Zhang Y., Zhao J., Wei N. Highly sensitive weaving sensor of hybrid graphene nanoribbons and carbon nanotubes for enhanced pressure sensing function. *ACS Sens.*, 2024, vol. 9, iss. 5, pp. 2499–2508. <https://doi.org/10.1021/acssensors.4c00170>
 19. Lee C., Wei X., Kysar J. W., Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 2008, vol. 321, iss. 5887, pp. 385–388. <https://doi.org/10.1126/science.1157996>
 20. Lv R., Cruz-Silva E., Terrones M. Building Complex Hybrid Carbon Architectures by Covalent Interconnections: Graphene-Nanotube Hybrids and More. *ACS Nano*, 2014, vol. 8, iss. 5, pp. 4061–4069. <https://doi.org/10.1021/nn502426c>
 21. Tristán-López F., Morelos-Gómez A., Vega-Díaz S. M., García-Betancourt M. L., Perea-López N., Elías A. L., Muramatsu H., Cruz-Silva R., Tsuruoka, S., Kim Y. A., Hayashi T., Kaneko K., Endo M., Terrones M. Large area films of alternating graphene–carbon nanotube layers processed in water. *ACS Nano*, 2013, vol. 7, iss. 12, pp. 10788–10798. <https://doi.org/10.1021/nn404022m>
 22. Du W., Ahmed Z., Wang Q., Yu C., Feng Z., Li G., Zhang M., Zhou C., Senegor R., Yang C. Y. Structures, properties, and applications of CNT-graphene heterostructures. *2D Mater.*, 2019, vol. 6, iss. 4, art. 042005. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ab41d3>
 23. Jiang Y., Song S., Mi M., Yu L., Xu L., Jiang P., Wang Y. Improved Electrical and Thermal Conductivities of Graphene–Carbon Nanotube Composite Film as an Advanced Thermal Interface Material. *Energies*, 2023, vol. 16, iss. 3, pp. 1378. <https://doi.org/10.3390/en16031378>
 24. Al-Saleh M. H. Electrical and mechanical properties of graphene/carbon nanotube hybrid nanocomposites. *Synthetic Metals*, 2015, vol. 209, pp. 41–46. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.06.023>
 25. Kholmanov I. N., Magnuson C. W., Piner R., Kim J. Y., Aliev A. E., Tan C., Kim T. Y., Zakhidov A. A., Sberveglieri G., Baughman R. H., Ruoff R. S. Optical, electrical, and electromechanical properties of hybrid graphene/carbon nanotube films. *Adv. Mater.*, 2015,



- vol. 27, iss. 19, pp. 3053–3059. <https://doi.org/10.1002/adma.201500785>
26. Slepchenkov M. M., Barkov P. V., Glukhova O. E. Features of the atomic structure and electronic properties of hybrid films formed by single-walled carbon nanotubes and bilayer graphene. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2021, vol. 21, iss. 4, pp. 302–314 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2021-21-4-302-314>
27. Gerasimenko A. Y., Kuksin A. V., Shaman Y. P., Kitsyuk E. P., Fedorova Y. O., Sysa A. V., Pavlov A. A., Glukhova O. E. Electrically conductive networks from hybrids of carbon nanotubes and graphene created by laser radiation. *Nanomaterials*, 2021, vol. 11, iss. 8, art. 1875. <https://doi.org/10.3390/nano11081875>
28. Etesami M., Nguyen M. T., Yonezawa T., Tuantranont A., Somwangthanaroj A., Kheawhom S. 3D carbon nanotubes-graphene hybrids for energy conversion and storage applications. *Chem. Eng. J.*, 2022, vol. 446, pt. 3, art. 137190. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137190>
29. Pyo S., Eun Y., Sim J., Kim K., Choi J. Carbon nanotube-graphene hybrids for soft electronics, sensors, and actuators. *Micro Nano Syst. Lett.*, 2022, vol. 10, art. 9. <https://doi.org/10.1186/s40486-022-00151-w>
30. Zhang Y., Li Y., Sun J., You Q., Li K., Zhu M., Deng T. A micro broadband photodetector based on single wall carbon nanotubes-graphene heterojunction. *J. Light. Technol.*, 2022, vol. 40, iss. 1, pp. 149–155. <https://doi.org/10.1109/JLT.2021.3120184>
31. Zhang Y., Li Y., You Q., Sun J., Li K., Hong H., Kong L., Zhu M., Deng T., Liu Z. A broadband 3D microtubular photodetector based on a single wall carbon nanotube-graphene heterojunction. *Nanoscale*, 2023, vol. 15, iss. 3, pp. 1402–1411. <https://doi.org/10.1039/D2NR05819G>
32. Gerasimenko A. Y., Kuksin A. V., Shaman Y. P., Kitsyuk E. P., Fedorova Y. O., Murashko D. T., Shamaev A. A., Eganova E. M., Sysa A. V., Savylyev M. S., Telyshev D. V., Pavlov A. A., Glukhova O. E. Hybrid carbon nanotubes-graphene nanostructures: Modeling, formation, characterization. *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, iss. 16, art. 2812. <https://doi.org/10.3390/nano12162812>
33. Wang G., Liu L., Zhang Z. Interface mechanics in carbon nanomaterials-based nanocomposites. *Composites A: Appl. Sci. Manuf.*, 2021, vol. 141, iss. 6414, art. 106212. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.106212>
34. Wang Y., Zhou W., Cao K., Hu X., Gao L., Lu Y. Architected graphene and its composites: Manufacturing and structural applications. *Composites A: Appl. Sci. Manuf.*, 2021, vol. 140, art. 106177. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.106177>
35. Xie Y., Kocaeef D., Kocaeef Y., Cheng J., Liu W. The effect of novel synthetic methods and parameters control on morphology of nano-alumina particles. *Nanoscale Res. Lett.*, 2016, vol. 11, iss. 1, art. 259. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1472-z>
36. Nakamiya T., Ueda T., Ikegami T., Mitsugi F., Ebihara K., Sonoda Y., Iwasaki Y., Tsuda R. Effect of a pulsed Nd: YAG laser irradiation on multi-walled carbon nanotubes film. *Thin Solid Films*, 2009, vol. 517, iss. 14, pp. 3854–3858. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.01.097>
37. Zhang X., Yang L., Liu H. High-temperature conduction behavior of carbon nanotube fiber from 25°C to 1100°C. *Appl. Phys. Lett.*, 2018, vol. 112, iss. 16, art. 164103. <https://doi.org/10.1063/1.5026889>

Поступила в редакцию 11.04.2025; одобрена после рецензирования 24.04.2025;
принята к публикации 15.05.2025; опубликована 29.08.2025

The article was submitted 11.04.2025; approved after reviewing 24.04.2025;
accepted for publication 15.05.2025; published 29.08.2025