

## Електротранспортні властивості підданих ультрафіолетовому опроміненню вуглецевих нанотрубок

Т.А. Ленъ<sup>1</sup>, І.В. Овсієнко<sup>1</sup>, Л.Ю. Мацуї<sup>1</sup>, О.А. Брусилонець<sup>2</sup>, Ю.А. Куницький<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Фізичний факультет, пр.-т. Глушкова, 4, 01601 Київ, Україна

<sup>2</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Хімічний факультет, вул. Володимирська, 62, 01601 Київ, Україна

(Получено 24.12.2015; опубліковано online 15.03.2016)

Досліджено вплив ультрафіолетового опромінювання на електроопір вихідних та функціоналізованих вуглецевих нанотрубок. Досліджена можливість функціоналізації вуглецевих нанотрубок при опромінюванні їх ультрафіолетом, а також особливості зміни електроопору вуглецевих нанотрубок при обробці ультрафіолетовим опромінюванням. Показано, що функціоналізація вуглецевих нанотрубок сильними окислювачами приводить до істотного зростання опору за рахунок руйнування електронної системи і локалізації електронів функціональними групами, а також до збільшення контактної опору між окремими трубками за рахунок зменшення площі контакту між ними.

**Ключові слова:** Багатостінні вуглецеві нанотрубки, Електроопір, Ультрафіолетове опромінення, Функціоналізація.

PACS numbers: 65.80. – g, 88.30.rh

### 1. ВСТУП

Розширення області застосування нанотехнологій, зумовлене унікальними властивостями наноматеріалів, потребує поглибленого вивчення властивостей, які визначаються, переважно, електронною структурою. Існування вуглецю в нових структурних станах, а саме, в формі наноалмазів, фулеритів, нанотрубок та нановолокон, викликає підвищений інтерес до вивчення їх атомно-структурних характеристик, властивостей електронної будови. Композити з вуглецевими нанотрубками (ВНТ) в останні роки широко використовуються завдяки великому потенціалу даних матеріалів в різних областях науки і техніки [1, 2]. Одним із відкритих питань при створенні композитів на основі ВНТ є забезпечення стабільності таких композитів в умовах агресивних середовищ. Важливою задачею при створенні композитів є направлене регулювання властивостей ВНТ. Ця задача може бути розв'язана різними шляхами. Для зміни властивостей ВНТ використовують функціоналізацію поверхні ВНТ, часткове заміщення атомів ВНТ на атоми іншого сорту, приєднання чужорідних атомів чи молекул до стінок й кінців ВНТ, введення атомів чи молекул у внутрішню порожнину ВНТ або у простір між ВНТ у зростках ВНТ [3]. Фізичні та хімічні властивості функціоналізованих ВНТ виявились надзвичайно цікавими і багатограними [4].

Мета представленої роботи – встановлення впливу функціоналізації та короткочасного ультрафіолетового опромінювання на електроопір ВНТ.

### 2. ОПИС ОБ'ЄКТІВ І МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

Вихідні ВНТ були отримані методом високотемпературного випаровування графітових електродів в електричній дузі з наступною десублімацією. Як каталізатор при отриманні ВНТ використовувався нікель. Вихідні трубки є багатостінними з діаметром до 30 нм. Функціоналізація вихідних ВНТ була пове-

дена за наступною схемою:

1. Кип'ятіння ВНТ протягом 3 годин в водному розчині азотної кислоти.
2. Промивання ВНТ в воді.
3. Кип'ятіння ВНТ в концентрованій азотній кислоті.
4. Промивання ВНТ до нейтрального рН.
5. Просушування ВНТ.

В роботі [5] наведені результати дослідження структури вихідних ВНТ методом рентгенівської дифракції, які виявили присутність в зразках металу-каталізатору Ni. Згідно з рентенографічними дослідженнями розмір кристалітів в вихідних ВНТ складає  $L_c = 24$  нм. Як показали дослідження структури функціоналізованих ВНТ, зменшення розмірів кристалітів при функціоналізації ВНТ не спостерігається.

Вихідні ВНТ були піддані опромінюванню ультрафіолетом (УФО) з електричною потужністю 400 Вт, що відповідає світловій потужності 54 Вт, протягом часу  $t = 20$  хв.

Для визначення кількісного складу функціональних груп на поверхні ВНТ були проведені дослідження вихідних і опромінених ультрафіолетом порошків ВНТ методом інфрачервоної (ІЧ)-спектроскопії. Дослідження проводились за допомогою інфрачервоного (ІЧ)-спектрометра Spectrum BX FT-IR фірми Perkin Elmer з робочою частотою  $4000-400$  см<sup>-1</sup>. Із суміші попередньо висушеного порошку ВНТ і порошку KBr виготовлялись зразки у вигляді таблеток діаметром 10 мм.

Для вимірювання електрофізичних властивостей з порошку ВНТ об'ємні зразки виготовлялися у вигляді прямокутних паралелепіпедів розмірами  $2$  мм  $\times$   $3.5$  мм  $\times$   $15$  мм [6, 7]. Дослідження електротранспортних властивостей проводилося за чотирьохзондовою методикою [8, 9]. Зразки позначені наступним чином: вихідні ВНТ; ВНТ-УФО – це ВНТ, що піддані дії ультрафіолетового опромінювання; ВНТ-COON – це ВНТ, до якого приєднані COON

групи, тобто функціоналізовані ВНТ; ВНТ-СООН-УФО – це функціоналізовані ВНТ, що піддані дії ультрафіолетового опромінювання.

### 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА ТА АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ

На рис. 1 й 2 приведені ІЧ-спектри для зразків ВНТ й ВНТ-УФО, а також ВНТ-СООН та ВНТ-СООН-УФО, нормовані на лінію –ОН.

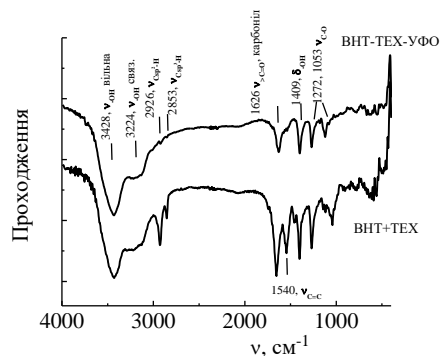


Рис. 1 – ІЧ-спектри зразків ВНТ та ВНТ-УФО

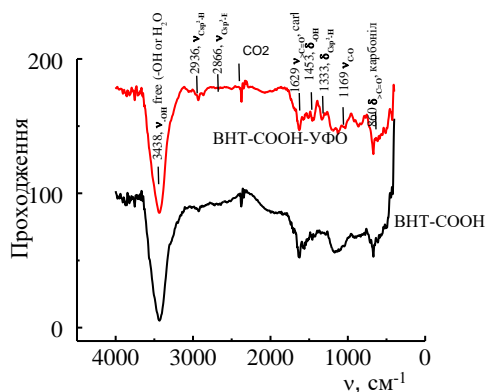


Рис. 2 – ІЧ-спектри зразків ВНТ-СООН та ВНТ-СООН-УФО

Як видно із рис. 1 та 2, в спектрах вихідних та опромінених ВНТ спостерігається цілий ряд ліній, які відповідають коливанням як функціональних груп, так і коливанням атомів карбону у ВНТ. В спектрах зразків короткохвильової області спостерігаються дві лінії, що відповідають валентним коливанням групи –ОН. Перша ( $3428\text{ см}^{-1}$ ) більш інтенсивна лінія відповідає валентним коливанням вільної групи –ОН, тобто тих, що входять до складу функціональних груп (наприклад, карбоксильної групи СООН). Наступні дві лінії ( $2926\text{ см}^{-1}$  і  $2853\text{ см}^{-1}$ ) пов'язані відповідно з коливаннями  $sp^2$  й регібридизованих  $sp^3$  атомів карбону, що знаходяться на границях кристалітів і пов'язані з водородом:  $Csp^2-H$  та  $Csp^3-H$ . Ще одна лінія, що пов'язана з коливаннями графітового остову – це  $C=C$  лінія ( $1540\text{ см}^{-1}$ ). Ця лінія спостерігається як у графітових матеріалах, так і у ВНТ. Як видно з рисунку, інтенсивність цієї лінії у вихідному зразку ВНТ приблизно дорівнює інтенсивності ліній  $Csp^2-H$  та  $Csp^3$ , а також інтенсивностям ліній, що відповідають різним функціональним групам. Для опроміненого зразка інтенсивність цієї лінії можна знехтувати. В спек-

трах обох зразків спостерігається лінія, що відповідає коливанням карбонільної групи  $>C=O$  ( $1626\text{ см}^{-1}$ ). При порівнянні відносної інтенсивності цієї лінії з відносною інтенсивністю лінії, що відповідає коливанням  $Csp^2-H$ ,  $Csp^3-H$  і  $C=C$ , а також враховуючи те, що кількість зв'язків  $Csp^2-H$ ,  $Csp^3-H$  і  $C=C$  в процесі опромінення не зменшується, то можна припустити, що інтенсивність цієї лінії суттєво збільшиться після опромінення. Наступна лінія ( $1409\text{ см}^{-1}$ ), що пов'язується з деформаційними коливаннями ( $\delta\text{OH}$ ) групи –ОН. Слід відмітити, що інтенсивність цієї лінії в обох спектрах корелює з інтенсивністю лінії валентного коливання  $\nu\text{OH}$ . Наступні дві лінії ( $1272\text{ см}^{-1}$  та  $1053\text{ см}^{-1}$ ) пов'язуються з коливаннями функціональної групи С-О, яка входить до складу, зокрема, лактонової групи або ефірів (R-O-C-O-R).

Аналіз спектрів ВНТ дозволяє зробити припущення про те, що у вихідних зразках ВНТ відносна концентрація функціональних груп була дуже малою. Короткочасне опромінення ВНТ ультрафіолетом привело до значного збільшення відносної концентрації функціональних груп, зокрема, гідроксильної та карбонільної груп й груп С-О. Цей процес можна пояснити тим, що УФО призводить до часткового озонування повітря. Озон є сильним окислювачем. При взаємодії його з поверхнею ВНТ, на ній утворюються кисневмісні групи. Цей процес суттєво залежить від часу опромінення. Існує визначений оптимальний проміжок часу, на протязі якого відбувається озонування повітря під дією УФО й взаємодія озону з поверхнею ВНТ. При малих часах опромінення кількість озону недостатня для функціоналізації, у той же час, для великих часів починається процес руйнування структури поверхні ВНТ.

Як видно із рис. 2, на відміну від зразків ВНТ і ВНТ-УФО відмінності в ІЧ-спектрах зразків ВНТ-СООН й ВНТ-СООН-УФО мінімальні. Для обох зразків спостерігаються інтенсивні лінії, що пов'язані з коливаннями функціональних груп: гідроксильної групи (валентні і деформаційні), карбонільної групи (валентні і деформаційні), і групи С-О (валентні). При цьому відносні інтенсивності ліній, що відповідають коливанням С-Н, суттєво менші за відносні інтенсивності ліній, що відповідають коливанням функціональних груп, причому опромінення УФО слабо впливає на співвідношення цих інтенсивностей. Так відносна інтенсивність лінії, що відповідає коливанням  $Csp^2-H$  після опромінення дещо збільшується у порівнянні з відносною інтенсивністю лінії –ОН, а широка лінія, що відповідає коливанням групи С-О в спектрі вихідного зразка ВНТ-СООН, після опромінення розщеплюється на декілька окремих менш інтенсивних ліній. Відмітимо, що лінія, яка відповідає коливанням  $C=C$ , не спостерігається в спектрі ні вихідного зразка, ні опроміненого. Отже, дія УФО на попередньо функціоналізовані ВНТ приводить, очевидно, до незначного зменшення концентрації функціональних груп на їх поверхні.

На рис. 3 приведені температурні залежності питомого електропорного об'ємних зразків ВНТ.

Як видно із рисунку, для всіх зразків ВНТ спостерігається схожий вигляд температурних залежностей

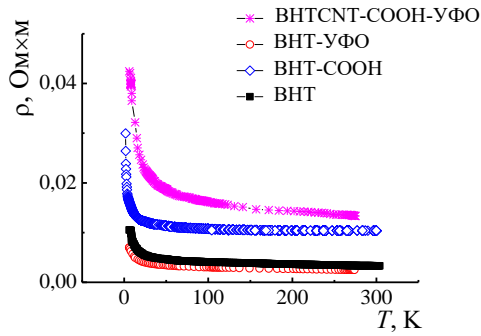


Рис. 3 – Температурні залежності питомого електроопору об’ємних зразків ВНТ

питомого електроопору: різкий спад електроопору при низьких температурах і слабка температурна залежність електроопору при підвищенні температури. Параметри питомого електроопору зразків приведені в табл. 1.

Таблиця 1 – Параметри питомого електроопору об’ємних зразків ВНТ

Зразок	ВНТ	ВНТ-УФО	ВНТ-СООН	ВНТ-СООН-УФО
$\rho_{4,2}$ , Ом·м	0,011	0,007	0,030	0,042
$\rho_{293}$ , Ом·м	0,0033	0,0025	0,010	0,013
$\rho_{4,2}/\rho_{293}$	3,33	2,8	3	3,2

Як видно із таблиці і рисунку, найменше значення питомого електроопору має зразок ВНТ-УФО, а найбільше ВНТ-СООН-УФО, тобто в одному випадку УФО приводить до зменшення опору в порівнянні з вихідним матеріалом, а в іншому – до збільшення. Слід відмітити, що відношення  $\rho_{4,2}/\rho_{293}$  для всіх зразків складає приблизно 3, що більше ніж для, наприклад, дрібнокристалічного анізотропного графіту, для якого дане відношення дорівнює 1.6, але суттєво менше, ніж, наприклад, для ВНТ, що отримані методом випаровування та десублімації графіту в електричній дузі (~ 30). Розглянемо механізми формування температурної залежності електроопору для ВНТ, що досліджуються.

Опір об’ємних зразків ВНТ буде визначатись як сума двох складових [10]:

$$\rho = \rho_{ВНТ} + \rho_K, \tag{1}$$

де  $\rho_{ВНТ}$  – питомий опір ВНТ й  $\rho_K$  – контактний опір між окремими ВНТ, який залежить від тиску на контакти і площі дотикання частинок, що контактують. Як правило, для композитів з високою густиною, у яких концентрація ВНТ набагато більше перколяційного переходу (масова концентрація > 10 %) контактним опором знехтують, проте для функціоналізованих ВНТ можливо це робити не можна.

Аналіз електроопору ВНТ можна проводити в рамках моделі Уолеса [11], яка використовується для опису електропровідності слабо впорядкованих дрібнокристалічних графітів. В рамках цієї моделі питомий електроопір можна записати як:

$$\rho = \frac{\pi\sqrt{3} \cdot \gamma_0 \cdot a_0 \cdot d_{002} \cdot \hbar}{\Delta E_F \cdot e^2 \cdot L_{ef}}, \tag{2}$$

де  $\gamma_0$  – інтеграл перекриття хвильових функцій електронів в шарі графіту,  $a_0$  – стала решітки,  $d_{002}$  – відстань між двома сусідніми графітовими шарами,  $\hbar$  – постійна Планка,  $E_F$  – енергія на рівні Фермі,  $e$  – заряд електрона.

Ефективна довжина вільного пробігу носіїв заряду визначається переважними механізмами їх розсіювання. Для даних ВНТ основним механізмом розсіювання носіїв заряду є розсіювання на межах кристалітів, що є температурно незалежним процесом [6]. Аномальне збільшення електроопору при зменшенні температури пов’язане з проявом ефектів слабкої локалізації й електрон-електронної взаємодії носіїв заряду [6]. Очевидно, що зміна електроопору зразків ВНТ при функціоналізації та УФО може бути пов’язана як із зміною опору самих функціоналізованих ВНТ, так із зміною контактного опору між окремими ВНТ. Зміна опору окремих ВНТ визначається зміною рухливостей носіїв заряду (в нашому випадку зміною розмірів кристалітів у ВНТ) і зміною концентрації носіїв заряду в процесі функціоналізації ВНТ. Як показали проведені дослідження структури функціоналізованих ВНТ, зменшення розмірів кристалітів при функціоналізації ВНТ не спостерігається. Таким чином, єдиним фактором, який впливає на величину електроопору ВНТ в процесі функціоналізації є зміна концентрації носіїв заряду, що приводить до зміщення рівня Фермі. Проте, як показали детальні дослідження електронної структури функціоналізованих ВНТ, проведені в [12], функціоналізація не приводить до суттєвої зміни значення енергії Фермі при функціоналізації.

Таким чином, як показали проведені дослідження, зростання електроопору зразків функціоналізованих ВНТ пов’язане із зміною контактного опору між окремими ВНТ. Значна кількість функціональних груп на поверхні ВНТ спричинює збільшення контактного опору між окремими ВНТ. УФ опромінення таких ВНТ приводить до незначного зменшення концентрації функціональних груп на поверхні ВНТ, проте суттєво не змінює контактний опір між окремими ВНТ.

#### 4. ВИСНОВКИ

1. Ультрафіолетове опромінювання ВНТ приводить до незначної функціоналізації їх поверхні. Це приводить до збільшення концентрації вільних носіїв заряду у ВНТ, але суттєво не впливає на контактний опір між окремими трубками.

2. Функціоналізація ВНТ сильними окислювачами приводить до істотного зростання опору ВНТ за рахунок руйнування  $\pi$ -системи ВНТ і локалізації  $\pi$ -електронів функціональними групами, й також до збільшення контактного опору між окремими ВНТ за рахунок зменшення площі контакту між ВНТ.

3. Ультрафіолетове опромінювання функціоналізованих ВНТ приводить до незначного зменшення концентрації функціональних груп на поверхні ВНТ, проте суттєво не впливає на електроопір функціоналізованих ВНТ.

## Electrotransport Properties of Irradiated with Ultraviolet Carbon Nanotubes

T.A. Len<sup>1</sup>, I.V. Ovsienko<sup>1</sup>, L.Yu. Matzui<sup>1</sup>, O.A. Brusilovetz<sup>2</sup>, Yu.A. Kunitskyi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Taras Shevchenko National University of Kyiv, Physical faculty, 4, Glushkov Av., 01601 Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup> Taras Shevchenko National University of Kyiv, Chemical faculty, 62, Volodymyrska St., 01601 Kyiv, Ukraine

The electrical resistance of irradiated with ultraviolet carbon nanotubes were investigated. It is established that ultraviolet irradiation results in insignificant functionalization of carbon nanotubes surface, that doesn't substantially affect on the nanotubes resistivity. It is shown that carbon nanotubes functionalization with strong oxidizers leads to a significant increase of resistivity by breaking electronic system and localization of electrons by functional groups, and also to increase of contact resistance between the individual tubes by reducing the contact area between them

**Keywords:** Carbon nanotubes, Electrical resistance, Ultraviolet irradiation, Functionalization.

## Электротранспортные свойства облученных ультрафиолетом углеродных нанотрубок

Т.А. Лень<sup>1</sup>, И.В. Овсиенко<sup>1</sup>, Л.Ю. Мацуй<sup>1</sup>, О.А. Брусиловец<sup>2</sup>, Ю.А. Куницкий<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка, Физический факультет, просп. Глушкова 4, 01601 Киев, Украина,

<sup>2</sup> Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка, Химический факультет, ул. Владимирская, 62, 01601 Киев, Украина,

Работа направлена на изучение влияния ультрафиолетового излучения на электросопротивление исходных и функционализированных углеродных нанотрубок. Исследована возможность функционализации углеродных нанотрубок при обработке их ультрафиолетом, а также особенности изменения электросопротивления углеродных нанотрубок при обработке ультрафиолетовым излучением. Показано, что функционализация углеродных нанотрубок сильными окислителями приводит к существенному увеличению сопротивления из-за разрушения электронной системы и локализации электронов функциональными группами и также к увеличению контактного сопротивления между отдельными трубками за счет уменьшения площади контакта между ними.

**Ключевые слова:** Многостенные углеродные нанотрубки, Электросопротивление, Ультрафиолетовое излучение, Функционализация.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotis, *Prog. Polymer Sci.* **35**, 357 (2010).
2. N.G. Tsierkezos, U. Ritter, Y.N. Thaha, C. Downing, *Int. J. Ion.* **21** No 11, 3087 (2015).
3. П. Харрис, *Углеродные нанотрубки и родственные структуры* (М.: Техносфера: 2003) (P. Kharris, *Uglerodnyye nanotrubby i rodstvennyye struktury* (M.: Tekhnosfera: 2003)).
4. J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfao, *Carbon* **37**, 1379 (1999).
5. T. Len, I. Ovsienko, L. Matzui, Yu. Kunitsky, *IV international meeting "Clusters and nanostructured materials" (CNM-4-2015)* (Uzhgorod: Ukraine: 2015).
6. T. Len, I. Ovsienko, L. Matzui, Yu. Prylutsky, I. Berkutov, V. Andrievskii, I. Mirzoiev, Yu. Komnik, G. Grechnev, Yu. Kolesnichenko, R. Hayn, P. Scharff, *phys. status solidi b* **252** No 6, 1402 (2015).
7. I. Ovsienko, T. Len, L. Matzui, Yu. Prylutsky, U. Ritter, P. Scharff, P. Eklund, F. Normand, *Physica E* **37**, 78 (2007).
8. L.Yu. Matzui, I.V. Ovsienko, T.A. Len, Yu.I. Prylutsky, P. Scharff, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **13**, 259 (2005).
9. M.G. Demydenko, D.M. Kostyuk, S.I. Protsenko, N.I. Shumakova, *J. Nano- Electron. Phys.* **6**, No 4, 04046 (2014).
10. L.Yu. Matsuy, T.A. Len', I.V. Ovsienko, *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies* **7** No 2, 383 (2009).
11. P.R. Wallace, *Phys. Rev. B* **85** No 4 (1952).
12. T. Len, I. Ovsienko, L. Matzui, V. Tkachuk, I. Berkutov, I. Mirzoiev, Yu. Prylutsky, N. Tsierkezos, U. Ritter, *Mat.-wiss. u Werkstofftech* (2015) [In Press].