

температурах 25-35 °С является обратимым как модифицированных, так и для немодифицированных МОКП. С увеличением температуры константы скорости адсорбции и десорбции воды возрастают; температурные коэффициенты скорости водопоглощения и десорбции составляют 1,8–2,5 и 0,5–1,7, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X19МС-028).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Stock, N. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites / N. Stock, S. Biswas // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112, № 2. – P. 933–969.
2. Janiak, C. Porous coordination polymers as novel sorption materials for heat transformation processes / C. Janiak, S.K. Henninger // *Chimia* – 2013. – V. 67, № 6 – P. 419–424.
3. Shutava, T.G. Cooperative effect of polyethylene glycol-grafted chitosan and albumin on layer-by-layer nanocapsules stability / T. G. Shutava, K. S. Livanovich, V. V. Pankov // *Colloids Surf. A.* – 2018. – V. 539. – P.69–79.
4. Новые сорбенты для систем сбора атмосферной воды на основе модифицированных полиэлектролитами MOF/ Т.Г. Шутова, В.В. Паньков, С. Jansen, С. Janiak // Биотехнология: достижения и перспективы развития: матер. IV Междунар. науч.-практ. конф., Пинск: ПолесГУ, 2019. – С. 141–144.

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА И МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ В ГИБРИДНЫХ ПЛЕНКАХ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОТРУБОК

В. К. Ксеневи¹, Н. И. Горбачук¹, А. Н. Смехович¹, М. В. Шуба²,
Ho Viet³, A. D. Wiek⁴

¹⁾ *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: Ksenevich@bsu.by*

²⁾ *НИИ Ядерных проблем, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

³⁾ *Hue Industrial College, Hue, Vietnam*

⁴⁾ *Bochum Ruhr-University, Bochum, Germany*

Исследованы спектры комбинационного рассеяния света (КРС) и электрические свойства полученных методом фильтрации через пористые мембраны гибридных пленок из диэлектрических нанотрубок дисульфида вольфрама и характеризующихся высокой электропроводностью однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Установлено, что для всех пленок с различным соотношением в них между ОУНТ и нанотрубками WS₂ механизмами электропроводности являются прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка при низких температурах и флуктуационно-индуцированное туннелирование в области высоких температур.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; неорганические нанотрубки; дисульфид вольфрама; комбинационное рассеяние света; электропроводность.

RAMAN SCATTERING AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY MECHANISMS IN CARBON NANOTUBES/INORGANIC NANOTUBES HYBRID FILMS

V. K. Ksenevich¹, N. I. Gorbachuk¹, A. N. Smekhovich¹, M. V. Shuba²,
Ho Viet³, A. D. Wieck⁴

¹) *Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus,*

e-mail: Ksenevich@bsu.by

²) *Hue Industrial College, Hue, Vietnam*

³) *Research Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus*

The Raman spectra and electrical properties of hybrid films consisting of dielectric tungsten disulfide nanotubes and highly electrically conductive single-walled carbon nanotubes (SWCNT) obtained by means of filtration through porous membranes method were studied. It was found that electrical conductivity of all hybrid films with different ratios between SWCNTs and WS₂ nanotubes can be described within frame of variable range hopping conductivity mechanism at low temperatures and fluctuation-induced tunneling model at high temperatures.

Key words: carbon nanotubes; inorganic nanotubes; tungsten disulfide; Raman scattering; electrical conductivity.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее перспективных применений углеродных нанотрубок (УНТ) является создание на их основе нанокomпозиционных материалов [1, 2]. Добавление в матрицу, в качестве которой используются керамика [3], полимеры [4], цементы [5] и т.д., небольшого количества УНТ приводит к возможности изменения механических, оптических, электрических, тепловых свойств синтезируемых нанокomпозитов. В последние годы наблюдается возросший интерес к исследованию свойств гибридных нанокomпозитов и изучению потенциальных возможностей их практического использования. В отличие от обычных нанокomпозиционных материалов, в которых объемная и массовая доля наполнителя существенно ниже доли матрицы, в гибридных структурах содержание обеих компонент может быть близким по порядку величины объема либо массы [6]. Например, показана возможность использования гибридных композитов на основе однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) с осажденными на их поверхности наночастицами TiO₂ и ZnO в качестве элементов фотовольтаики [7, 8]. Нами ранее разработан метод получения гибридных пленок из УНТ и неорганических нанотрубок или наночастиц дисульфида вольфрама, исследованы их электрические свойства [9, 10]. Установлено, что проводимость гибридных пленок определяется электрическими свойствами УНТ и контактными барьерами между ними.

Целью этой работы являлось исследование влияния соотношения между углеродной и неорганической компонентами в гибридных пленках на их электропроводность, а также установление механизмов электропроводности в пленках.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Гибридные пленки из ОУНТ и нанотрубок WS₂ были получены посредством фильтрации смешанных в фильтровальной ячейке суспензий из углеродных и неор-

ганических нанотрубок WS_2 сквозь целлюлозный мембранный фильтр Millipore (размер пор 0,22 мкм) [9, 10]. В используемой методике 0,2 мг каждого типа нанотрубок диспергировали в водном растворе поверхностно-активного вещества (ПАВ) додецилсульфата натрия (с содержанием ПАВ 1 масс. %) в ультразвуковом диспергаторе в течение 1 ч. при частоте ультразвука 44 кГц. Использование ПАВ способствует равномерному распределению нанотрубок в суспензиях. Диаметр ОУНТ составлял 0,8–1,2 нм, длина варьировалась в диапазоне 100 нм – 1 мкм. Нанотрубки WS_2 имели диаметр 20–180 нм, а длину в диапазоне 1–30 мкм. Соотношение между ОУНТ и нанотрубками WS_2 варьировалось путем изменения смешиваемых в фильтровальной ячейке объемов суспензий. Были получены три типа гибридных пленок: при смешивании 1 мл ОУНТ и 10 мл WS_2 -нанотрубок, 2 мл ОУНТ и 10 мл WS_2 -нанотрубок, 5 мл ОУНТ и 10 мл WS_2 -нанотрубок. Нами полученные гибридные пленки были обозначены как ГП1-10, ГП2-10 и ГП5-10 соответственно. Для отделения от мембран (удаления промежуточного полимерного слоя) пленки помещались в ацетон и переносились на диэлектрические подложки поликристаллического Al_2O_3 . Также методом фильтрации через пористые мембраны нами были получены пленки из ОУНТ (без добавления в них неорганических нанотрубок).

Для характеристики пленок из ОУНТ и гибридных пленок с различным соотношением между ОУНТ и WS_2 -нанотрубок в них использовался метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС пленок регистрировались с помощью спектрально-аналитического комплекса *Nanofinder HighEnd*. В качестве источника возбуждения использовался лазер с длиной волны генерации 473 нм. Мощность излучения лазера составляла 80 мВт.

Для измерения электропроводности на пленки были нанесены контакты при помощи электропроводящей серебряной пасты. Измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) и зависимостей сопротивления пленок от температуры $R(T)$ проводились в гелиевом криостате с замкнутым циклом охлаждения *Cryogenics Ltd.* в интервале температур 4–300 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные спектры КРС пленок из ОУНТ и гибридных пленок показаны на рис. 1.

Было обнаружено, что в спектрах гибридных пленок обнаружены основные пики, характерные как для ОУНТ, так и для WS_2 -нанотрубок. В частности, пики вблизи 1563 см^{-1} и $1591,5\text{ см}^{-1}$ соответствуют G -полосе и характеризуют тангенциальные колебания атомов углерода [11]. Наличие пика вблизи 1339 см^{-1} свидетельствует о присутствии дефектов в ОУНТ, которые могут быть вызваны как несовершенствами решетки нанотрубки, так и наличием примесей [11]. Пик вблизи 2674 см^{-1} называется G' -пиком и является обертоном D -пика. Другая группа линий, сосредоточенная в области частот, соответствующих $150\text{--}250\text{ см}^{-1}$, относится к так называемым радиальным «дышащим» модам [11]. При увеличении содержания ОУНТ в гибридных пленках наблюдалось увеличение интенсивности характерных для них линий.

Для всех гибридных пленок обнаружены также пики, характерные для WS_2 -нанотрубок. В частности, пики вблизи 230 см^{-1} и 265 см^{-1} соответствуют колебательной моде $A_g^1(M)$, пик вблизи 350 см^{-1} – колебательной моде E_{2g}^1 , а пик вблизи 420 см^{-1} – колебательной моде $A_g^1(G)$ [12].

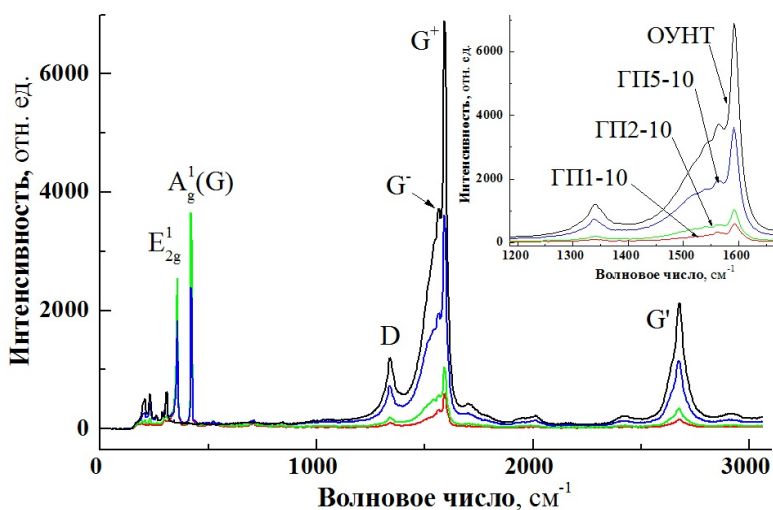


Рисунок 1. – Спектры КРС гибридных пленок с различным соотношением между ОУНТ и нанотрубок WS₂

Для установления влияния соотношения между содержанием в гибридных пленках обладающих высокой электропроводностью ОУНТ и высокоомных нанотрубок WS₂ нами были измерены температурные зависимости сопротивления $R(T)$ полученных методом фильтрации пленок из ОУНТ и гибридных пленок ГП1-10, ГП2-10 и ГП5-10, которые показаны на рисунке 2.

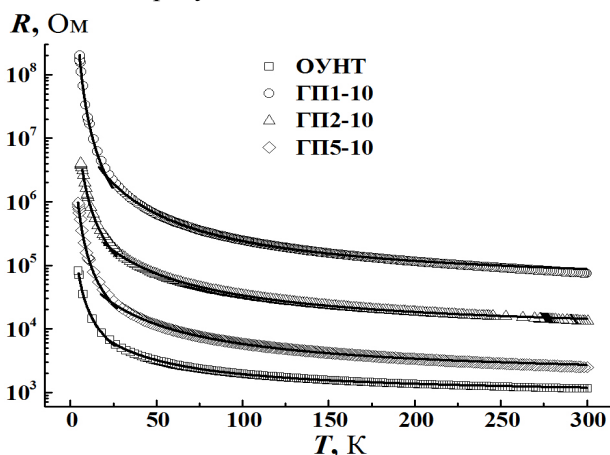


Рисунок 2. – Температурные зависимости сопротивления $R(T)$ (в логарифмическом масштабе) пленок ОУНТ и гибридных пленок ОУНТ/WS₂ нанотрубки с различным соотношением между ОУНТ и WS₂-НТ

Было установлено, что в области низких температур зависимости $R(T)$ как для пленок из ОУНТ, так для и гибридных пленок хорошо аппроксимируются законом Мотта $R(T) = R_0 \exp(T_M/T)^{1/n}$, характерным для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, где T_M – постоянная, зависящая от радиуса локализации и плотности локализованных состояний в системе, $n = 1 + d$, d – размерность системы [13]. Наилучшая аппроксимация экспериментальных результатов была получена для $d = 3$.

Возможность прыжкового механизма проводимости в области низких температур подтверждается анализом спектров КРС пленок ОУНТ и гибридных пленок, которые показали наличие дефектов в углеродных нанотрубках. В области высоких температур зависимости $R(T)$ как для пленок ОУНТ, так и для всех гибридных пленок могут быть описаны характерным для модели флуктуационно-индуцированного туннелирования законом $R = R_0 \exp(T_l/(T+T_0))$, который характеризует транспорт заряда в разупорядоченных гетерогенных системах, в которых большие в атомарном масштабе участки с высокой электропроводностью разделены туннельными барьерами [14]. В данном законе T_l – температура, ниже которой доминирует проводимость посредством туннелирования электронов через барьер, T_0 – температура, выше которой флуктуации напряжения вблизи потенциального барьера становятся достаточно большими, чтобы повысить энергию электронов до высоты барьера [14].

Существенное влияние контактных барьеров между проводящими ОУНТ на электропроводность как гибридных пленок, так и пленок из ОУНТ была подтверждена результатами измерений ВАХ, которые в области низких температур имели нелинейный вид и могли быть аппроксимированы в рамках модели флуктуационно-индуцированного туннелирования в соответствии с выражением, предложенным Кайзером с соавторами [15]: $I = G_0 U \exp(U/U_0)$, где G_0 – зависящая от температуры проводимость в слабом электрическом поле, U_0 – масштабный коэффициент напряжения, который зависит от величины энергетического барьера. Было обнаружено, что при увеличении температуры ВАХ проявляют тенденцию к более линейному поведению. Для оценки коэффициента нелинейности ВАХ использовалась хорошо известная формула: $\alpha = d(\ln I)/d(\ln U)$ [16]. Было обнаружено, что коэффициенты нелинейности ВАХ α для пленок из ОУНТ и гибридных пленок с различным содержанием в них проводящих углеродных нанотрубок при одних и тех же температурах отличаются несущественно и варьируются от величины, близкой к 2 при $T = 4$ К до величины, близкой к 1 при $T = 300$ К.

Таким образом, можно сделать вывод, что увеличение содержания проводящих ОУНТ по сравнению с характеризующихся диэлектрическими свойствами неорганическими нанотрубками WS_2 в гибридных пленках приводит к уменьшению их сопротивления в силу появления дополнительных перколяционных путей. Механизмы электропроводности в пленках при этом не изменяются. Ток, протекающий по пленкам, ограничен контактными барьерами между УНТ. Поэтому температурные зависимости сопротивления и нелинейные ВАХ аппроксимируются одними и теми же выражениями как для пленок из ОУНТ, так и для всех гибридных пленок, в которых содержание проводящих УНТ существенно отличается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате измерений температурных зависимостей сопротивления и ВАХ пленок из ОУНТ и гибридных пленок установлено, что основной вклад в сопротивление образцов дают контактные барьеры между проводящими углеродными нанотрубками. Гибридные пленки, состоящие из характеризующихся высокой электропроводностью ОУНТ и высокоомных неорганических нанотрубок WS_2 , обладают более высоким сопротивлением по сравнению с пленками из ОУНТ в силу уменьшения числа проводящих перколяционных путей в образцах. Установлено, что в области низких температур доминирующим механизмом электропроводности является прыжковая

проводимость с переменной длиной прыжка, а в области высоких температур – флуктуационно-индуцированное туннелирование.

Работа поддержана государственной программой научных исследований ««Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (подпрограмма «Наноматериалы и нанотехнологии», задание 2.31).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Baibarac, M. Nanocomposites based on conducting polymers and carbon nanotubes: from fancy materials to functional applications / M. Baibarac, P. Gómez-Romero // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2006. – Vol. 6, № 2. – P. 289–302.
2. Du, J.-H. The present status and key problems of carbon nanotube based polymer composites / J.-H. Du, J. Bai, H.-M. Cheng // *Express Polym. Lett.* – 2007. – Vol. 1, № 5. – P. 253–273.
3. Samal, S.S. Carbon nanotube reinforced ceramic matrix composites — a review / S.S. Samal, S. Bal // *J. Minerals & Materials Characterization & Engineering.* – 2008. – Vol. 7, № 4. – P. 355–370.
4. Impedance study of polymethyl methacrylate composites/multi-walled carbon nanotubes (PMMA/MWCNTs) / Z. Khattari [et al.] // *Physica B.* – 2012. – Vol. 407. – P. 759–764.
5. Yoo, D.-Y. Electrical properties of cement-based composites with carbon nanotubes, graphene, and graphite nanofibers / D. Y. Yoo, I. You, S.-J. Lee // *Sensors.* – 2017. – Vol. 17. – P. 1064 (13 pp.).
6. Eder, D. Carbon nanotube-inorganic hybrids / D. Eder // *Chem. Rev.* – 2010. – Vol. 110, № 3. – P. 1348–1385.
7. Kongkanand, A. Single wall carbon nanotube scaffolds for photoelectrochemical solar. Capture and transport of photogenerated electrons cells / A. Kongkanand, R.M. Dominguez, P.V. Kamat // *Nano Lett.* – 2007. – Vol. 7, № 3. – P. 676–680.
8. Vietmeyer, F. Anchoring ZnO particles on functionalized single wall carbon nanotubes. Excited state interactions and charge collection / F. Vietmeyer, B. Seger, P.V. Kamat // *Adv. Mater.* – 2007. – Vol. 19, № 19. – P. 2935–2940.
9. Electrical properties of carbon nanotubes/WS₂ nanotubes (nanoparticles) hybrid films / V.K. Ksenevich [et al.] // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics.* – 2016. – Vol. 7, № 1. – P. 37–43.
10. Non-linear electrical conductivity of carbon nanotubes/WS₂ nanotubes (nanoparticles) hybrid films / V.K. Ksenevich [et al.] // *Nonlinear Phenomena in Complex Systems.* – 2017. – Vol. 20, № 4. – P. 360–367.
11. Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy / S. Costa [et al.] // *Materials Science-Poland.* – 2008. – Vol. 26, № 2. – P. 433–441.
12. Diameter dependent Raman scattering of WS₂ nanotubes / M. Krause [et al.] // *Phys. Status Solidi B.* – 2009. – Vol. 246, № 11-12. – P. 2786–2789.
13. Шкловский, Б.И. Электронные свойства легированных полупроводников / Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. – М. : Наука, 1979. – 416 с.
14. Sheng, P. Fluctuation-induced tunneling conduction in disordered materials / P. Sheng // *Phys. Rev. B.* – 1980. – Vol. 21, № 6. – P. 2180–2195.
15. Comparison of current-voltage characteristics of nanofibres and nanotubes / A. Kaiser [et al.] // *AIP Conf. Proc.* – 2004. – Vol. 723, № 1. – P. 99–102.
16. Хейванг, В. Аморфные и поликристаллические полупроводники / В. Хейванг. – М. : Мир, 1987. – 160 с.