

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ГИБРИДНЫХ ПЛЕНОК ИЗ УГЛЕРОДНЫХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ WS₂-НАНОТРУБОК

В. К. Ксеневи¹, Н. И. Горбачук¹, Хо Вьет¹, М. В. Шуба², П. П. Кужир²,
С. А. Максименко², О. Г. Поддубская², А. D. Wieck³, A. Zak⁴, R. Tenne⁵

¹Белорусский государственный университет, ksenevich@bsu.by

²НИИ Ядерных проблем БГУ, Минск, Республика Беларусь

³Department of Physics and Astronomy, Bochum Ruhr-University, Bochum, Germany

⁴Department of Sciences, Holon Institute of Technology, Holon, Israel

⁵Department of Materials and Interfaces, Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel

Интерес, проявляемый в последние годы к исследованию гибридных материалов на основе наноструктурированного углерода (графена, графеноподобных слоев, нанотрубок) и неорганических наноразмерных структур (графеноподобных слоев, нанотрубок и фуллереноподобных частиц дихалькогенидов металлов, в частности, WS₂ и MoS₂), вызван их уникальными электрическими, механическими, оптическими и тепловыми свойствами [1, 2]. Многофункциональность таких гибридных материалов обуславливает широкий спектр потенциальных возможностей их прикладного использования в электронике, оптоэлектронике, сенсорике, а также в качестве элементов преобразования и аккумуляции энергии [3, 4]. Одним из преимуществ неорганических наноструктурированных материалов (слоев и нанотрубок) по сравнению с углеродными является то, что они значительно дешевле в производстве. В настоящее время разработаны методы получения наноструктурированных материалов на основе WS₂ и MoS₂ в масштабе, близком к промышленному [5, 6]. Кроме того, предварительные исследования показали, что неорганические нанотрубки нетоксичны. Следует отметить, что как и в случае углеродных нанотрубок, электрические свойства неорганических нанотрубок могут варьироваться. В зависимости от кристаллической структуры и числа слоев они могут обладать полупроводниковыми или металлическими свойствами [7]. Однако в отличие от углеродных наноматериалов, обычно характеризующихся хорошей электрической проводимостью, нелегированные неорганические многослойные нанотрубки обычно являются гораздо более высокоомными. Поэтому, изменяя соотношение проводящими углеродными и непроводящими неорганическими нанотрубками при получении гибридных пленок, можно варьировать их электрофизические свойства.

Целью работы является исследование электропроводности гибридных пленок с различным соотношением органической и неорганической компонент в них.

Гибридные пленки из одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и неорганических многослойных нанотрубок WS₂ (WS₂-МНТ) были получены методом фильтрации через пористые мембраны. Использовались ОУНТ диаметром 0,8–1,2 нм и длиной в диапазоне 100 нм⁻¹ мкм и WS₂-МНТ диаметром 20–180 нм и длиной 1–30 мкм. 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 на частоте 44 кГц. Для удаления оставшихся агломератов ОУНТ, пучков УНТ и каталитических частиц полученная суспензия центрифугировалась в течение 10 минут при ускорении 12 000 g. Поверхностно-активное вещество смывалось дистиллиро-

ванной водой. Для получения образцов с различным соотношением между ОУНТ и WS_2 -МНТ при фильтрации углеродные нанотрубки и неорганические нанотрубки WS_2 смешивались в фильтрационной ячейке в разных объемных соотношениях (1 мл ОУНТ : 10 мл WS_2 -МНТ, 2 мл ОУНТ : 10 мл WS_2 -МНТ, 5 мл ОУНТ : 10 мл WS_2 -МНТ). Полученные гибридные пленки показаны на рис. 1 и рис. 2. Для определения влияния неорганических нанотрубок на электропроводность гибридных пленок были изготовлены также пленки, состоящие только из углеродных нанотрубок.

Для измерения электропроводности после фильтрации полученные пленки были перенесены на изолирующие подложки поликристаллического Al_2O_3 . Контакты к пленкам были нанесены при помощи электропроводящего серебряного лака. Измерения температурных зависимостей сопротивления $R(T)$ проводились в интервале температур 4–300 К в криостате с замкнутым циклом охлаждения Cryogenics.

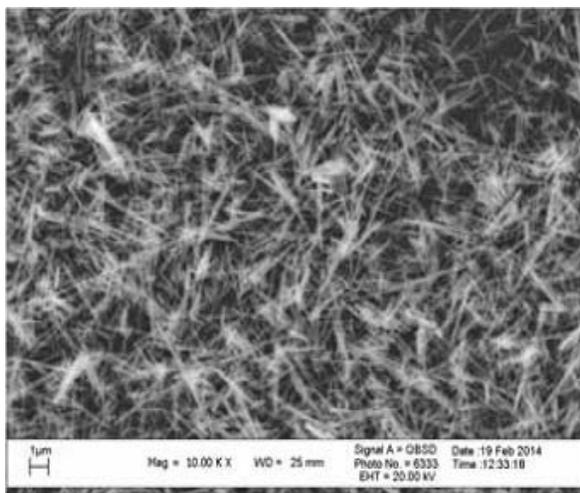


Рисунок 1. – Полученное методом сканирующей электронной микроскопии изображение гибридных пленок ОУНТ/ WS_2 -МНТ, масштаб 1 мкм



Рисунок 2. – Оптическое изображение гибридной пленки ОУНТ/ WS_2 -МНТ

Температурные зависимости сопротивления $R(T)$ пленок ОУНТ и гибридных пленок ОУНТ/ WS_2 -МНТ, которые имеют примерно одинаковые геометрические размеры (ширина, длина и толщина пленки), показаны на рисунке 3. Все образцы (как чистые пленки УНТ, так и гибридные пленки с различным соотношением органической и неорганической компонент) имеют схожие зависимости $R(T)$ и характеризуются отрицательным температурным коэффициентом сопротивления ($dR/dT < 0$) во всем интервале температур (2–300 К). Как видно из рисунка 2, гибридные пленки имеют более высокое значение сопротивления по сравнению с чистыми пленками ОУНТ. Разница в проводимости чистой УНТ пленки и гибридного образца увеличивается при уменьшении температуры. Было установлено, что в интервале высоких температур (> 20 –30 К) зависимости $R(T)$ могут быть аппроксимированы уравнением (1):

$$R = R_0 \exp(T_1/T + T_0) \quad (1)$$

полученным в рамках модели флуктуационного-индуцированного туннелирования, которая разработана для описания электропроводности неупорядоченных систем [8].

Эта модель может быть применена для объяснения электрических свойств различных структур (в том числе массивов углеродных нанотрубок [9] и полимерных композиционных материалов [10]), в которых большие в атомном масштабе области с высокой проводимостью разделены небольшими изолирующими барьерами. Можно предположить, что включение нанотрубок WS_2 с низкой проводимостью в матрицу, состоящую из высокопроводящих ОУНТ, приводит к сильному возрастанию роли контактных барьеров между отдельными одностенными углеродными нанотрубками внутри пленки.

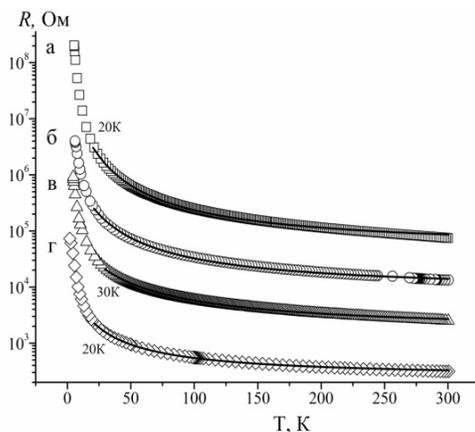


Рисунок 3. – Температурная зависимость сопротивления $R(T)$ для гибридных пленок, полученных из суспензий, содержащих смеси ОУНТ и WS_2 -МНТ

- в разных объемных соотношениях:**
а) 1 мл ОУНТ : 10 мл WS_2 -МНТ,
б) 2 мл ОУНТ : 10 мл WS_2 -МНТ,
в) 5 мл ОУНТ : 10 мл WS_2 -МНТ,
г) ОУНТ.

Сплошные линии – результаты аппроксимации экспериментальных данных формулой (1)

Таким образом, в работе проведены исследования электропроводности гибридных пленок ОУНТ/ WS_2 -МНТ с варьируемым содержанием углеродных и неорганических нанотрубок. Установлено, что преобладающим механизмом проводимости во всех образцах является флуктуационно-индуцированное туннелирование носителей заряда через контактные барьеры между проводящими углеродными нанотрубками. При увеличении содержания неорганических нанотрубок дисульфида вольфрама в гибридных пленках наблюдается повышение температурного коэффициента сопротивления, которое существенно проявляется в области низких температур. В дальнейшем предполагается оптимизировать параметры гибридных структур посредством варьирования толщины пленок, размеров неорганических нанотрубок или наночастиц, соотношения органической и неорганической компонент для их использования в оптоэлектронных и термоэлектрических преобразователях, суперконденсаторах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Reddy, K.R. Conducting polymer functionalized multi-walled carbon nanotubes with noble metal nano-particles: Synthesis, morphological characteristics and electrical properties / K.R. Reddy, B. C. Sin, K. S. Ryu, J. C. Kim, H. Chung, Y. Lee // *Synthetic Metals*. 2009. Vol. 159. P. 595.
2. Lin, J. One-step synthesis of silver nanoparticles/carbon nanotubes/chitosan film and its application in glucose biosensor / J. Lin, C. He, Y. Zhao and S. Zhang // *Sensors and Actuators B. Chemical*. 2009. Vol. 137. P. 768.
3. Wang, Q. H. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides / Qing Hua Wang, Kourosh Kalantar-Zadeh, Andras Kis, Jonathan N. Coleman, Michael S. Strano // *Nature Nanotechnology*. 2012. Vol. 7. P. 699.
4. Chen, Dongyuan. Graphene-like layered metal dichalcogenide/graphene composites: synthesis and applications in energy storage and conversion / Dongyuan Chen, Weixiang Chen, Lin Ma, Ge Ji, Kun Chang and Jim Yang Lee // *Materials Today*. 2014. Vol.17. P. 184.
5. Zak, A. Insight into the growth mechanism of WS₂ nanotubes in the scaled-up fluidized-bed reactor / A. Zak, L. Sallakan-Ecker, A. Margolin, M. Genut and R. Tenne // *NANO*. 2009. Vol. 04. P. 91.
6. Zak, A. Large-scale Synthesis of WS₂ Multiwall Nanotubes and their Dispersion, an Update / A. Zak, L. Ecker, R. Efrati, L. Drangai, N. Fleischer, R. Tenne / *Sensors & Transducers*. 2011. Vol. 12. P. 1.
7. Chhowalla, M. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets / M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh, H. Zhang // *Nature Chemistry*. 2013. Vol. 5. P. 263.
8. Sheng, P. Fluctuation-Induced Tunneling Conduction in Disordered Materials // *Phys. Rev. B*. 1980. Vol. 21. P. 2180.
9. Ksenevich, V. K. Electrical transport in carbon nanotube coatings of silica fibers / V. K. Ksenevich, T. A. Dazhenka, D. Seliuta, I. Kasalynas, T. Kivaras, G. Valusis, J. Galibert, R. S. Helburn, Q. Lu, V. A. Samuilov // *Phys. Status Solidi C*. 2009. Vol. 6. P. 2798.
10. Kuzhir, P. CNT based epoxy resin composites for conductive applications / P. Kuzhir, V. K. Ksenevich, A. Paddubskaya, T. Veselova, A. Plusch, A. Nemilentsau, M. Shuba, S. Maksimenko, L. Coderoni, F. Micciulla, I. Sacco, G. Rinaldi, S. Belucci // *Nanosci. Nanotechnol. Lett*. 2011. Vol. 3. P. 889.

ПРОЯВЛЕНИЕ ДИАМАГНЕТИЗМА В НАНОРАЗМЕРНЫХ КРИСТАЛЛАХ АЛМАЗА

В. Т. Т. Nguyen

Белорусский государственный университет, nguyenb@bsu.by

В макроскопическом представлении физические и физико-химические свойства вещества инвариантны относительно его количества или размера. Однако это утверждение справедливо до определенных пределов, а именно, когда хотя бы в одном измерении протяженность изучаемого объекта становится менее 100 нм. При этом образующие систему наночастицы по своим свойствам отличаются как от объемной фазы вещества, так и от молекул или атомов, их составляющих. В основе качественно новых достижений в научно-технических разработках на наноуровне лежит использование новых, ранее неизвестных свойств и функциональных возможностей материальных систем при переходе к наномасштабам. Изучение различных свойств обособленных наночастиц составляет одно из направлений нанонауки.

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) исследовались порошки наноалмазов, полученные ударно-волновым синтезом. Целью данной работы было