

УДК 537.9; 544.225.22
PACS 61.48.+c, 71.20.-b

Влияние функционализации углеродных наноболочек на их электрические свойства

А. В. Сосунов, К. Б. Циберкин, В. К. Хеннер

Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, Пермь, ул. Букирева, 15
e-mail: alexeisosunov@gmail.com

В данной работе представлено экспериментальное и теоретическое исследование электронных свойств углеродных наноболочек с размером пор 3 нм после функционализации во фторной радиочастотной плазме. Для полученных образцов ($CF_{0.05}$, $CF_{0.31}$ и $CF_{0.50}$ для 5, 15 и 30 ч функционализации, соответственно) показано, что с увеличением времени обработки происходит повышение электросопротивления от 50 до 950 Ом с сохранением стабильной структуры. Теоретическая оценка ширины запрещённой зоны полученных углеродных наноболочек составляет порядка 0.13 эВ. Достаточно узкая ширина запрещенной зоны по сравнению с однослойным графеном (~2–3 эВ) обусловлена неполной функционализацией и наличием нескольких углеродных слоев, характерных для данного типа материалов.

Ключевые слова: углеродные наноболочки; функционализация; плазма; электросопротивление; запрещённая зона

Поступила в редакцию 18.06.2019; принята к опубликованию 25.07.2019

The effect of functionalization of carbon nanoshells on their electrical properties

A. V. Sosunov, K. B. Tsiberkin, V. K. Henner

Perm State University, Bukirev st., 15, 614990, Perm
e-mail: alexeisosunov@gmail.com

We present an experimental and theoretical study of electronic properties of carbon nanoshells with pore size 3 nm after its functionalization in fluorine radio-frequency plasma. The synthesized samples are $CF_{0.05}$, $CF_{0.31}$ and $CF_{0.50}$ after 5, 15 and 30 hours of functionalization. It is shown that the functionalization time increase changes the electric resistance from 50 to 950 Ohm with stable structure. Theoretical estimate of the band gap with of carbon nanoshells is 0.13 eV. We assume that such small band gap (e.g., fully fluorinated one-layer graphene has ~2–3 eV gap) is a result of incomplete functionalization and influence of additional carbon layers inside the shell.

Keywords: carbon nanoshell; functionalization; plasma; resistance; band gap

Received 18.06.2019; accepted 25.07.2019

doi: 10.17072/1994-3598-2019-2-63-68

1. Введение

Уникальные электрические, оптические и механические свойства различных модификаций углерода способствуют постоянным прорывам в ис-

следованиях и быстрому прогрессу их коммерциализации [1].

Высокая электроотрицательность, чрезвычайная реактивность и окислительная способность фтора позволяют устанавливать сильные связи с

различными химическими элементами. Ковалентная функционализация или плазменная обработка материалов с использованием гетероатомов фтора представляет собой исключительный инструмент для изменения поверхностных свойств углеродных наноматериалов [2, 3]. Такая обработка приводит к повышению адгезии, содержания точечных дефектов (углеродные вакансии и межузельные атомы – ионы плазмы) [4], смачиваемости, химической стабильности, проводимости и др., что позволяет расширить применение углеродных наноматериалов в биологии [5], электрических сенсорах [6], литий-ионных батареях [7] и оптике [8].

Теоретически и экспериментально установлено [9–12], что такие углеродные наноматериалы, как графен и углеродные нанотрубки, в зависимости от степени функционализации изменяют свои электрические характеристики. В частности, происходит увеличение удельного электросопротивления и ширины запрещённой зоны. Исследования функционализации углеродных наноматериалов в перспективе позволят оптимизировать не только их физические свойства, но и эффективность их применения, в первую очередь, в сфере хранения энергии, что является чрезвычайно важной задачей в области портативной энергетики в XXI в.

Данная работа посвящена исследованию влияния ковалентной функционализации углеродных наноболочек (УНО) на их электрические свойства. Представлено краткое описание метода синтеза УНО, их структуры и оценка ширины запрещённой зоны на основании результатов измерений электрического сопротивления синтезированных образцов.

2. Методы исследования

Углеродные наноболочки были синтезированы методом термоллиза смеси ацетата никеля и лимонной кислоты. Подготовленный водный раствор высушивали в печи при температуре 90 °С в течение 10 ч до полного испарения воды. Затем получившийся порошок помещали в керамический тигель и отжигали при температуре 550 °С в трубчатой печи с непрерывным потоком азота 70 см³/мин в течение 10 мин. После отжига образцы обрабатывали в 70%-ном растворе азотной кислоты при температуре 80 °С в течение 8 ч для удаления никеля. Ранее метод синтеза УНО был описан авторами [13, 14].

Функционализацию образцов проводили с помощью обработки чистых УНО во фторной радиочастотной плазме. Разработана специальная установка (рис. 1) для получения емкостно-связанной плазмы с частотой работы 13.56 МГц. Излучаемая в объём установки мощность радиочастотного генератора составляет 100 Вт. УНО помещали в керамический тигель и трубчатую кварцевую трубу. В систему подавали газ CF₄ с потоком 5 см³/мин и давлением 200 мТорр. На поверхности кварцевой

трубы был помещен специальный вибратор для встряхивания керамического тигля во время процесса функционализации. Это было сделано для того, чтобы обеспечить максимально возможную однородность процесса обработки по всему объёму образца.

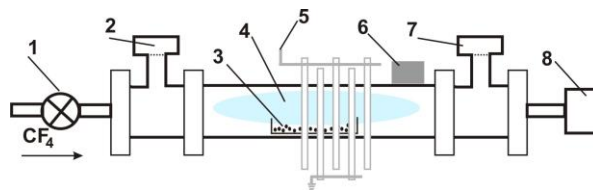


Рис. 1. Схематическое изображение установки функционализации УНО во фторной плазме: 1 – газ, 2 – контроллер потока газа, 3 – образец, 4 – плазма, 5 – радиочастотный источник титания, 6 – вибратор, 7 – датчик давления, 8 – насос

Структуру УНО исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) FEI F20 Tecnai. Измерения проводили при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Эволюцию процесса функционализации УНО определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС). РФС проводили с использованием системы VG Scientific MultiLab 3000 под ультравысоким вакуумом 10⁻⁸ Торр, Al K α -рентгеновским источником и CLAM4-полусферическим электронным анализатором.

Электросопротивление измеряли четырёхзондовым методом с помощью четырёх миниатюрных золотых контактов при комнатной температуре. Размер тестируемых образцов составлял $S = 25 \text{ мм}^2$. Контакты располагались по углам (краям) образца и закреплялись серебряной пастой.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

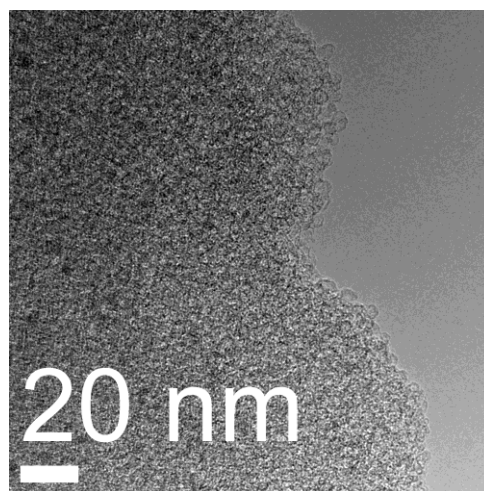


Рис. 2. ПЭМ-изображение наноструктуры УНО

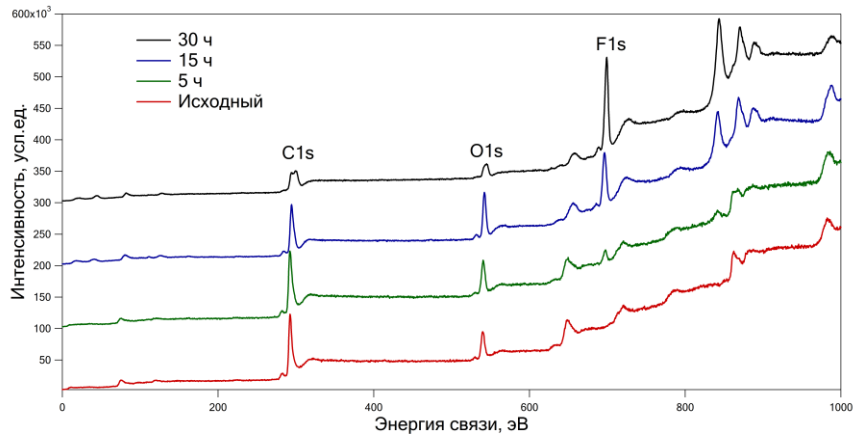


Рис. 3. Эволюция структуры УНО после функционализации

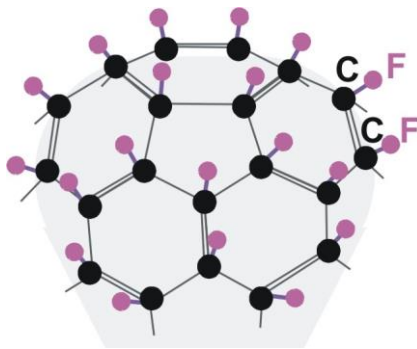


Рис. 4. Модель структуры УНО после функционализации в плазме

Эволюцию структурных изменений изучали после функционализации образцов во фторной плазме в течение 5, 15 и 30 ч. Также имелся исходный образец без предварительной обработки. На рис. 3 представлены результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. С повышением времени функционализации интенсивность линии фтора (BE ~ 700 эВ) увеличивается, а интенсивность линии углерода (BE ~ 290 эВ) уменьшается, что указывает на возрастание числа атомов фтора, присоединенных к атомам углерода (рис. 4). Также происходит размытие кислородного пика (BE ~ 550 эВ), что указывает на возрастание дефектов структуры. Исходя из полученных данных

образцы идентифицированы следующим образом: CF_{0.05}, CF_{0.31} и CF_{0.50} для 5, 15 и 30 ч функционализации, соответственно.

С увеличением времени функционализации происходит повышение величины электросопротивления с 50 до 950 Ом (рис. 5). Сопротивление образцов остаётся стабильным в ходе проведения измерений в течение длительного времени, что свидетельствует об устойчивости синтезированного материала.

4. Оценка ширины запрещённой зоны

Расчёт зонной структуры функционализованного графена может быть выполнен в приближении сильной связи с учётом возможности перехода электронов на адсорбированные атомы. Гамильтониан системы [15]:

$$\hat{H} = -t \sum_{(j,k)} a_j^\dagger b_k - t_\Delta \sum_l a_l^\dagger f_l - t_\Delta \sum_m b_m^\dagger f_m + h.c., \quad (1)$$

где j, k – порядковые номера атомов на подрешётках гексагональной структуры A и B , l, m – номера узлов, к которым присоединены атомы фтора, $a_j^\dagger, a_j, b_k^\dagger, b_k$ и f_l^\dagger, f_l – операторы рождения и уничтожения электронов на подрешётках A, B и адсорбированных атомах, соответственно; t, t_Δ – энергии перехода электрона между подрешётками

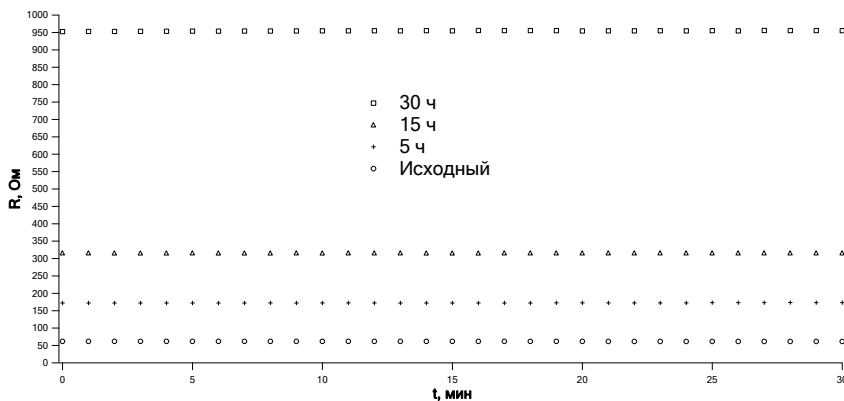


Рис. 5. Электрические свойства УНО после функционализации

АВ и между решёткой и адатомами, соответственно; $h.c.$ означает эрмитово сопряжение. В первом слагаемом суммирование ведётся только по ближайшим соседям.

Фурье-преобразование операторов

$$a_j^\dagger = N^{-1/2} \sum_p \exp(-ip \cdot r_j) a_p^\dagger,$$

$$a_j = N^{-1/2} \sum_p \exp(ip \cdot r_j) a_p,$$

с учётом [16]

$$\sum_j \exp(-i(p-q) \cdot r_j) = N \delta_{p,q},$$

$$\sum_{(j)} \exp(-ip \cdot (r_j - r_k)) = Z \gamma_p,$$

где $Z = 3$ – число ближайших соседей, γ_p – величина, характеризующая геометрию решётки, приводит гамильтониан (1) к виду

$$\hat{H} = -tZ \sum_p \gamma_p a_p^\dagger b_p - t_\Delta \sum_p (n_A a_p^\dagger f_p + n_B b_p^\dagger f_p) + h.c., \quad (2)$$

где n_A, n_B – концентрация примесей на соответствующих подрешётках. В дальнейшем они принимаются равными: $n_A \approx n_B = n$.

Вводя трёхкомпонентный вектор волновой функции

$$|\psi_p\rangle = \begin{pmatrix} a_p \\ b_p \\ f_p \end{pmatrix}, \quad \langle \psi_p | = (a_p^\dagger \quad b_p^\dagger \quad f_p^\dagger),$$

получим матричную форму гамильтониана:

$$\hat{H} = \sum_p \langle \psi_p | \mathbf{H} | \psi_p \rangle, \quad (3)$$

где

$$\mathbf{H} = - \begin{pmatrix} 0 & tZ\gamma_p & t_\Delta n_A \\ tZ\gamma_p^* & 0 & t_\Delta n_B \\ t_\Delta n_A & t_\Delta n_B & 0 \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Собственные числа этой матрицы определяют энергетические уровни электронов в системе. В окрестности точек Дирака они равны

$$E_0 = 0, \quad E_{1,2} = \pm \sqrt{(tZ)^2 |\gamma_p|^2 + 2n^2 t_\Delta^2}. \quad (5)$$

Структура уровней (5) показана на рис. 6. Адсорбированные атомы приводят к формированию запрещённой зоны, ширина которой пропорциональна их концентрации:

$$\Delta E = 2\sqrt{2} t_\Delta n. \quad (6)$$

При этом в середине запрещённой зоны располагается одиночный примесный уровень.

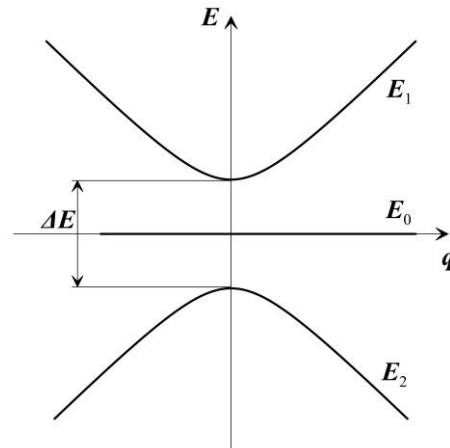


Рис. 6. Схема энергетических уровней функционализированного материала

Для собственных полупроводников известна зависимость проводимости от температуры, которая включает ширину запрещённой зоны [17]:

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{\Delta E}{2k_B T}\right), \quad (7)$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – температура. С учётом (6) при постоянной температуре для проводимости получается следующая зависимость от концентрации адсорбированных атомов:

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{\sqrt{2} t_\Delta n}{k_B T}\right). \quad (8)$$

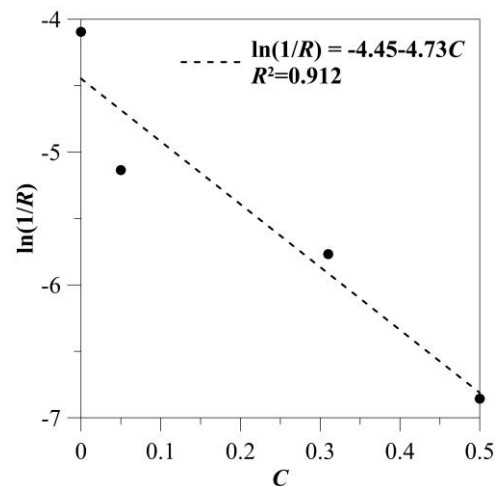


Рис. 7. Зависимость измеренной проводимости образцов от концентрации атомов фтора

Зависимость измеренной проводимости образцов синтезированного материала от концентрации фтора (рис. 7) аппроксимируется экспоненциальной функцией. С учётом, что n – это концентрация атомов на одной подрешётке, получаем

$$\begin{aligned} \sigma &\approx 0.012 \exp(-4.73C) \approx \\ &\approx 0.012 \exp(-9.5n), \quad R^2 = 0.91. \end{aligned} \quad (9)$$

Комбинируя (8) и (9), можно оценить величину энергии перехода t_d между решёткой и атомами примеси как 0.17 эВ. Соответственно, для синтезированных образцов ширина запрещённой зоны изменяется в пределах от 0 (без фтора) до 0.13 эВ (при концентрации фтора 0.50). Близкие значения свойственны узкозонным полупроводникам типа InSb, PbSe, PbTe и SnTe [16].

Характерное значение ширины запрещённой зоны полностью фторированного однослойного графена, приводимое в литературе, составляет около 2–3 эВ [18]. Геометрия материала вносит существенный вклад в его электропроводные свойства, поэтому ширина запрещённой зоны системы наноболочек оказывается меньше. Кроме того, вклад в проводимость полученного материала вносит не только поверхностный слой с атомами фтора, но и не изменившиеся при функционализации внутренние слои углеродной оболочки, что так же определяет более высокую проводимость материала по сравнению с однослойным фторированным образцом. Их влияние в модели (2) описывается дополнительными слагаемыми вида $ta^\dagger b$, $ta^\dagger a$ и $tb^\dagger b$, в которых энергия перехода t между слоями углерода составляет 0.3 эВ для переноса электронов между одинаковыми подрешётками в разных слоях и 0.04 эВ – между различными подрешётками [15]. Это приводит к возникновению дополнительных уровней энергии, отстоящих вверх от E_1 и вниз от E_2 на величину порядка t , но не оказывает значительного эффекта на ширину запрещённой зоны.

5. Заключение

Уникальные физические свойства углеродных наноматериалов и наличие дополнительной возможности видоизменять их параметрами, а также приводить их к более стабильному состоянию является ключевым фактором для перспективных исследований. В данной работе экспериментально исследовано влияние функционализации УНО во фторной плазме на величину электросопротивления. Для полученных образцов $CF_{0.05}$, $CF_{0.31}$ и $CF_{0.50}$ для 5, 15 и 30 ч функционализации, соответственно, показано, что электросопротивление увеличивается с 50 до 950 Ом. Структура УНО остается в стабильном состоянии, о чём свидетельствует неизменность параметров во времени.

Теоретический расчет ширины запрещенной зоны УНО подтверждает полученные нами экспериментальные данные. Небольшое увеличение электросопротивления УНО характерно для узкой ширины запрещенной зоны (0.13 эВ) в связи с неполной функционализацией УНО (50 %) и наличием нескольких углеродных слоев, которые неизбежно влияют на проводимость материала.

Таким образом, изменяя параметры плазмы в процессе функционализации, можно эффективно влиять на электрические характеристики УНО, что

наиболее важно, в первую очередь, для электрохимических устройств.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 17-42-590271) и Министерства образования и науки Пермского края (проект С-26/798).

Список литературы

1. Shehzad K., Xu Y., Gao C., Duan X. Three-dimensional macro-structures of two-dimensional nanomaterials // *Chemical Society Reviews*. Vol. 45. 2016. P. 5541–5588.
2. Tressaud A., Durand E., Labrugere C. Surface modification of several carbon-based materials: comparison between CF_4 RF plasma and direct F_2 -gas fluorination routes // *Journal of Fluorine Chemistry*. Vol. 125. 2004. P. 1639–1648.
3. Yang G.-H., Bao D., Liu H., Zhang D., Wang N., Li H. Functionalization of graphene and applications of the derivatives // *Journal of Inorganic Organometallic Polymers*. Vol. 27. 2017. P. 1129–1141.
4. Esquinazi P. D. Basic physics of functionalized graphene. Cham, Switzerland: Springer, 2016. 185 p.
5. Wang B., Wang J., Zhu J. Fluorination of graphene: a spectroscopic and microscopic study // *ACS Nano*. Vol. 8. 2014. P. 1862–1870.
6. Tahara K., Iwasaki T., Matsutani A., Hatano M. Effect of radical fluorination on mono- and bilayer graphene in Ar/ F_2 plasma // *Applied Physics Letters*. 2012. Vol. 101, 163105.
7. Jayasinghe R., Thapa A. K., Dharmasena R. R., et al. Optimization of multi-walled carbon nanotube based CF_x electrodes for improved primary and secondary battery performances // *Journal of Power Sources*. Vol. 253. 2014. P. 404–411.
8. Peltekis N., Kumar S., McEvoy N., Lee K. et al. The effect of downstream plasma treatments on graphene surfaces // *Carbon*. Vol. 50 2012. P. 395–403.
9. An K.H., Heo J.G., Jeon K.G. et al. X-ray photoemission spectroscopy study of fluorinated single-walled carbon nanotubes // *Applied Physics Letters*. Vol. 80. 2002. P. 4235–4237.
10. Zhao R., Jayasingha R., Sherehiy A., et al. In situ transport measurements and band gap formation of fluorinated graphene // *Journal of Physical Chemistry*. Vol. 119. 2015. P. 20150–20155.
11. Nourbakhsh A., Cantoro M., Vosch T., Pourtois G., et al. Bandgap opening in oxygen plasma-treated graphene // *Nanotechnology*. Vol. 21. 2010, 435203.
12. Gargiulo F., Autes G., et al. Electronic transport in graphene with aggregated hydrogen adatoms // *Physical Review Letters*. Vol. 113. 2014, 246601.
13. Рудаков Г. А., Сосунов А. В., Пономарев П. С., Хеннер В. К., Режа Мд. С., Суманасекера Г. Синтез полых углеродных наноболочек и их при-

- менение для суперконденсаторов // Физика твёрдого тела. 2018. Т. 60. С. 165–170.
14. Ziolkowska D. A., Jangam J. S. D., et al. Simple synthesis of highly uniform bilayer-carbon nanocages // *Carbon*. Vol. 115. 2017. P. 617–624.
 15. Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N. M. R., Novoselov K. S., Geim A. K. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*. 2009. Vol. 81, 109. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.109
 16. Куммель Ч. Квантовая теория твёрдых тел. М.: Наука, 1967. 492 с.
 17. Neamen D. A. *Semiconductor physics and devices. Basic Principles* // New-York: McGraw-Hill, 2003. 567 p.
 18. Feng W., Long P., Feng Y., Li Y. Two-dimensional fluorinated graphene: synthesis, structures, properties and applications. *Advanced Science*. 2016. Vol. 3, 1500413. DOI: 10.1002/advs.201500413
- ### References
1. Shehzad K., Xu Y., Gao C., Duan X. Three-dimensional macro-structures of two-dimensional nanomaterials. *Chemical Society Reviews*. 2016, vol. 45, pp. 5541–5588. DOI: 10.1039/c6cs00218h
 2. Tressaud A., Durand E., Labrugere C. Surface modification of several carbon-based materials: comparison between CF₄ RF plasma and direct F₂-gas fluorination routes. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2004, vol. 125, pp. 1639–1648. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2004.09.022
 3. Yang G.-H., Bao D., Liu H., Zhang D., Wang N., Li H. Functionalization of graphene and applications of the derivatives. *Journal of Inorganic Organometallic Polymers*, 2017, vol. 27, pp. 1129–1141. DOI: 10.1007/s10904-017-0597-6
 4. Esquinazi P. D. *Basic physics of functionalized graphene*. Cham, Switzerland: Springer, 2016. 185 p.
 5. Wang B., Wang J., Zhu J. Fluorination of graphene: a spectroscopic and microscopic study. *ACS Nano*. 2014, vol. 8, pp. 1862–1870. DOI: 10.1021/nn406333f
 6. Tahara K., Iwasaki T., Matsutani A., Hatano M. Effect of radical fluorination on mono- and bilayer graphene in Ar/F₂ plasma. *Applied Physics Letters*, 2012, vol. 101, 163105. DOI: 10.1063/1.4760268
 7. Jayasinghe R., Thapa A. K., Dharmasena R. R., et al. Optimization of multi-walled carbon nanotube based CF_x electrodes for improved primary and secondary battery performances. *Journal of Power Sources*. 2014, vol. 253, pp. 404–411. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.12.076
 8. Peltekis N., Kumar S., McEvoy N., Lee K. et al. The effect of downstream plasma treatments on graphene surfaces. *Carbon*. 2012, vol. 50, pp. 395–403. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.08.052
 9. An K. H., Heo J. G., Jeon K. G. et al. X-ray photoemission spectroscopy study of fluorinated single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*. 2002, vol. 80, pp. 4235–4237. DOI: 10.1063/1.1482801
 10. Zhao R., Jayasingha R., Sherehiy A., et al. In situ transport measurements and band gap formation of fluorinated graphene. *Journal of Physical Chemistry*. 2015, vol. 119, pp. 20150–20155. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b06111
 11. Nourbakhsh A., Cantoro M., Vosch T., Pourtois G., et al. Bandgap opening in oxygen plasma-treated graphene. *Nanotechnology*, 2010, vol. 21, 435203. DOI: 10.1088/0957-4484/21/43/435203
 12. Gargiulo F., Autes G. et al. Electronic transport in graphene with aggregated hydrogen adatoms. *Physical Review Letters*, 2014, vol. 113, 246601. DOI: 10.1103/PhysRevLett.113.246601
 13. Rudakov G. A., Sosunov A. V., Ponomarev R. S., Khenner V. K., Reza Md. S., Sumanasekera G. Synthesis of hollow carbon nanoshells and their application for supercapacitors. *Physics of the Solid State*, 2018, vol. 60, no. 1, pp. 167–172. DOI: 10.1134/S1063783418010213]
 14. Ziolkowska D. A., Jangam J. S. D., et al. Simple synthesis of highly uniform bilayer-carbon nanocages. *Carbon*. 2017, vol. 115, pp. 617–624. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.01.055
 15. Castro Neto A. H., Guinea F., Peres N. M. R., Novoselov K. S., Geim A. K. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 2009, vol. 81, 109. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.109
 16. Kittel C. *Quantum theory of solids*. New York: Wiley, 1987. 528 p.
 17. Neamen D. A. *Semiconductor physics and devices. Basic Principles*. New-York: McGraw-Hill, 2003. 567 p.
 18. Feng W., Long P., Feng Y., Li Y. Two-dimensional fluorinated graphene: synthesis, structures, properties and applications. *Advanced Science*, 2016, vol. 3, 1500413. DOI: 10.1002/advs.201500413

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Сосунов А. В., Циберкин К. Б., Хеннер В. К. Влияние функционализации углеродных наноболочек на их электрические свойства // Вестник Пермского университета. Физика. 2019. № 2. С. 63–68. doi: 10.17072/1994-3598-2019-2-63-68

Please cite this article in English as:

Sosunov A. V., Tsiberkin K. B., Henner V. K. The effect of functionalization of carbon nanoshells on their electrical properties. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2019, no. 2, pp. 63–68. doi: 10.17072/1994-3598-2019-2-63-68