

Uticaj oksidacije na strukturne i električne osobine tankih slojeva jednoslojnih ugljeničnih nanotuba

Zoran M. Marković¹, Davor B. Peruško¹, Dragana D. Tošić¹, Nebojša Z. Romčević², Miroslav D. Dramićanin¹, Zoran M. Nikolić³, Biljana M. Todorović Marković¹

¹Institut za nuklearne nauke Vinča, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija

²Institut za fiziku, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija

³Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija

Izvod

U radu su prikazani rezultati ispitivanja strukturnih, električnih i optičkih osobina tankih slojeva jednoslojnih ugljeničnih nanotuba deponovanih na bakarnu podlogu i potom prenetih na polimetil metakrilat (PMMA). Osobine deponovanih slojeva su menjane promenom različitih parametara: temperature podloge, jačine električnog polja i vremena deponovanja. Mikroskopija atomske sile je korišćena da bi se proučio mehanizam deponovanja tankih slojeva ugljeničnih nanotuba na bakarnu podlogu metodom elektroforeze. Primenom Ramanove spektroskopije utvrđeno je da su ugljenične nanotube oksidisale pri deponovanju. Korišćenjem Furijeove infracrvene spektroskopije utvrđeno je prisustvo COOH grupe, kao i prisustvo Cu₂O koji su nastali tokom procesa deponovanja elektroforezom. Tanki slojevi ugljeničnih nanotuba preneti su sa bakarne podloge na polimetil-metakrilat i zatim je merena njihova slojna otpornost kao i transmitansa. Najniža vrednost slojne otpornosti tankih slojeva ugljeničnih nanotuba bila je 360 Ω/kv pri transmitansi sloja od 79%.

Cljučne reči: jednoslojne ugljenične nanotube; elektroforeza; Ramanova spektroskopija; mikroskopija atomske sile.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Jednoslojne ugljenične nanotube predstavljaju važnu grupu nanomaterijala sa jedinstvenim električnim, hemijskim, optičkim i mehaničkim osobinama [1,2]. Ovakve osobine ih čine mogućim kandidatima za primenu u nanoelektronici, uređajima sa emisijom polja, senzorima itd [3–9]. Međutim, široka primena ugljeničnih nanotuba u ovim oblastima je ograničena zbog težnje nanotuba da agregiraju.

Kontrolisana depozicija tankih slojeva ugljeničnih nanotuba velike provodnosti i dobre homogenosti za primene u elektronici još uvek je nedostižna. Do sada je razvijeno više metoda za deponovanje tankih slojeva jednoslojnih ugljeničnih nanotuba: deponovanje slojeva na rotirajuću podlogu delovanjem centrifugalne sile (eng. *spin coating*) [10], deponovanje slojeva umakanjem (eng. *dip coating*) [11,12], deponovanje slojeva raspršivanjem (spray coating) [13], vakuumska filtracija [14], hemijsko deponovanje iz parne faze [15], metod štampe [16], Langmir–Blodžet metod [17].

Jedna od metoda za deponovanje tankih slojeva ugljeničnih nanotuba je elektroforeza [18]. Ovaj postupak se koristi za deponovanje koloidnih neorganskih čestica na provodne podloge [19]. Elektroforeza se pokazala kao koristan i jeftin postupak za deponovanje tankih

slojeva kontrolisane debljine i homogene mikrostrukture na različite podloge uključujući metalne i keramičke podloge [20,21]. Elektroforeza se zasniva na prisustvu malih naelektrisanih čestica u tečnosti koje se pomeraju kroz tečnost i deponuju se na elektrodu/podlogu suprotnog naelektrisanja primenom električnog polja.

Gao i koautori su ispitivali deponovanje tankih slojeva jednoslojnih ugljeničnih nanotuba koje su prethodno ultrazvučno dispergovane ili u metanolu ili dimeformamidu da bi se dobila stabilna suspenzija [22]. Pei i koautori su predložili efikasan metod za dobijanje fleksibilnih, providnih i provodnih tankih slojeva ugljeničnih nanotuba. Predloženi metod predstavlja kombinaciju elektroforeze i prenosa sloja pod pritiskom [23]. Due i koautori su pronašli da na mikrostrukturu tankih slojeva ugljeničnih nanotuba jako utiče sastav rastvarača koji se koristi tokom elektroforeze dok je slojna otpornost takvih slojeva relativno velika zbog adsorpcije vodonika na zidovima nanotuba tokom procesa deponovanja [24]. Lima i koautori su utvrdili da se postupkom elektroforeze može ostvariti kontrolisano deponovanje ugljeničnih nanotuba čak i na polimerne podloge, kao i na podloge različitih oblika i velikih površina [25].

Cilj ovog istraživanja je da se ispituju strukturne, električne i optičke osobine tankih slojeva jednoslojnih ugljeničnih nanotuba deponovanih na bakarne podloge i potom prenetih na podloge od polimetil metakrilata. Glavni cilj je da se naprave tanki slojevi ugljeničnih nanotuba sa reproduktivnim, predvidivim osobinama. Da

NAUČNI RAD

UDK 539.216:661.666:543.54:620.1/.2

Hem. Ind. 65 (4) 363–370 (2011)

doi: 10.2298/HEMIND110221024M

Preписка: Z.M. Marković, Institut za nuklearne nauke Vinča, Univerzitet u Beogradu, p.pr. 522, 11001 Beograd, Srbija.

E-pošta: zm25101967@yahoo.com

Rad primljen: 21. februar, 2011

Rad prihvaćen: 6. april, 2011

bi se dobili homogeni uniformni slojevi ugljeničnih nanotuba menjani su različiti parametri koji utiču na kvalitet slojeva: temperatura podloge, jačina električnog polja i vreme deponovanja. Ramanova i Furijeova infracrvena (FTIR) spektroskopija su korišćene da bi se proučilo kako parametri deponovanja utiču na osobine tankih slojeva nanotuba. Mehanizam deponovanja tankih slojeva nanotuba je ispitivan pomoću mikroskopa atomske sile. Električne osobine tankih slojeva nanotuba su ispitane merenjem slojne otpornosti deponovanih slojeva dok su optičke osobine ispitivane merenjem transmitanse slojeva.

EKSPERIMENTALNA POSTAVKA

U okviru eksperimenta napravljen je 2% rastvor 2 g natrijum dodecil-sulfata (SDS) u 100 ml destilovane vode. Masa od 30 mg ugljeničnih nanotuba (prečnik 5 nm, dužina 4 μm , čistoće 95%, Bucky USA) dodata je u 100 ml tog rastvora. Rastvor ugljeničnih nanotuba je stavljen u ultrazvučnu kadu (ultrazvučna kada snage 750 W) i dispergovan je 3 sata. Posle dispergovanja svi uzorci su centrifugirani na 4000 obrtaja 1 sat [26]. Ova disperzija je razblažena dva, četiri i osam puta.

Bakarne podloge su mehanički polirane SiC papirom od 2400 i 4000 meša i očišćene ultrazvučno u alkoholu, redom. Posle čišćenja u alkoholu uzorci su dva puta polirani 1 μm polikristalnom dijamantskom pastom (Struers, DP pasta P9) i potom očišćeni u alkoholu. Uzorci su dva puta polirani i 0,25 μm polikristalnom pastom (Struers, DP pasta P), a nakon čišćenja u etanolu su osušeni.

Tanki slojevi ugljeničnih nanotuba su deponovani postupkom elektroforeze. Bakarne podloge su korišćene kao elektrode tokom deponovanja. Dimenzije obe elektrode su bile 1,5 \times 1,5 cm^2 . Razmak između elektroda je bio 1 cm. Za deponovanje slojeva je primenjen jednosmerni napon u opsegu 3–70 V. Temperatura podloge je menjana u opsegu od 20 do 75 $^{\circ}\text{C}$, dok je vreme deponovanja bilo u opsegu od 2 do 600 s.

Posle završenog procesa deponovanja, dobijeni uzorci su pažljivo uklonjeni iz elektroforetičke ćelije da bi se eliminisala bilo kakva veza između vlažnog depozita i preostale suspenzije. Deponovani slojevi ugljeničnih nanotuba su sušeni na vazduhu 24 sata na sobnoj temperaturi. Uzorci deponovani na različitim temperaturama suspenzije su označeni na sledeći način: SWCNT20, SWCNT40, SWCNT60 i SWCNT75, respektivno. Da bi se tanki slojevi nanotuba uspešno preneli na podloge od polimetil metakrilata, bakarne podloge su zagrevane na temperaturu od 105 $^{\circ}\text{C}$. Potom su PMMA podloge stavljene na tanke slojeve nanotuba pod pritiskom od 10 kg/cm^2 . Pritisak od 10 kg/cm^2 je održavan 5 min posle čega su se PMMA podloge i tanki slojevi nanotuba hladili do sobne temperature.

Ramanovi spektri bakarne podloge i deponovanih tankih slojeva su snimani Micro Raman Chromex 2000 korišćenjem Nd:YAG lasera na talasnoj dužini od 532 nm. Spektralna rezolucija je bila 1 cm^{-1} . Ramanovi spektri su snimani na sobnoj temperaturi. Površine ispod D i G traka Ramanovih spektara ugljeničnih nanotuba su određene korišćenjem programskog paketa Microcal Origin.

Morfološke promene na površini tankih slojeva ugljeničnih nanotuba deponovanih na bakarnu podlogu su snimane mikroskopom atomske sile (Quesant). Mikroskop atomske sile je radio u bezkontaktnom modu u vazduhu na sobnoj temperaturi [27]. Za snimanje su korišćene standardne silicijumske iglice (tipovi) sa konstantnom silom od 40 N/m. Debljine tankih slojeva nanotuba su takođe određene pomoću mikroskopa atomske sile. Srednja kvadratna hrapavost (rms) deponovanih slojeva je određena primenom odgovarajućeg softvera u mikroskopu atomske sile i merena je na više od 10 slika čije su dimenzije bile 20 \times 20 μm^2 .

ATR–FTIR spektri su mereni na sobnoj temperaturi u spektralnom opsegu od 400 do 4000 cm^{-1} na Nicolet 380 FTIR spektrometru (Thermo Electron Corporation).

Slojna otpornost je određena pomoću metode četiri tačke dok je transmitansa na 550 nm snimana pomoću Fiber optics AVANTES UV/Vis spektrometra.

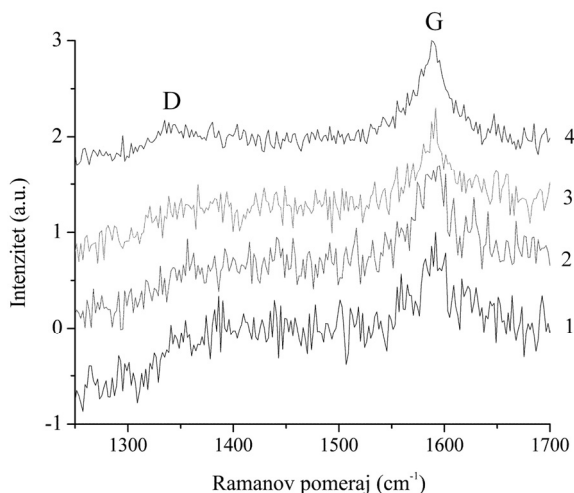
REZULTATI I DISKUSIJA

Ramanova spektroskopija

Primenom Ramanove spektroskopije mogu se analizirati različiti parametri ugljeničnih nanotuba uključujući raspodelu prečnika nanotuba, neuređenosti strukture koje potiču od defekata u nanotubama nastalim pri funkcionalizaciji [28]. Na slici 1 prikazani su Ramanovi spektri tankih slojeva nanotuba normirani na intenzitet G trake. Maksimumi koji potiču od nanotuba se nalaze na talasnim brojevima 1350 i 1590 cm^{-1} . Maksimum najvećeg intenziteta se nalazi na 1590 cm^{-1} i predstavlja G traku koja potiče od tangencijalnog C–C rastezanja atoma ugljenične nanotube [29]. Maksimum na 1350 cm^{-1} predstavlja D-traku i potiče od neuređenosti grafitnog sloja [30]. Pozicije D i G traka, kao i vrednosti odnosa A_D/A_G su date u tabeli 1.

Odnos površina A_D/A_G određuje se poređenjem površina ispod D i G traka i povećava se sa povećanjem temperature podloge. Kao što se može videti iz tabele 1, odnos A_D/A_G je skoro dva puta veći na 75 $^{\circ}\text{C}$ nego na 20 $^{\circ}\text{C}$. Ovaj rezultat pokazuje da se broj defekata u zidu ugljeničnih nanotuba povećava sa povećanjem temperature podloge. Štaviše, porast broja defekata u strukturi nanotuba se može objasniti oksidacijom deponovanih funkcionalizovanih nanotuba. Proces oksidacije izaziva oslobađanje kiseonika na anodi tokom procesa elektrolyze vode. Drugi autori su ranije izvestili da se efekat

oslobađanja kiseonika na anodi dešava pri primeni električnih polja čija je jačina veća od 35 V/cm i pri dugom vremenu deponovanja [31,19]. U našem eksperimentu, oksidacija deponovanih ugljeničnih nanotuba je utvrđena u uzorcima koji su deponovani na temperaturama iznad sobne kao i pri znatno manjim jačinama polja ($E = 3$ V/cm) i vremenu deponovanja od 1 min.



Slika 1. Ramanovi spektri tankih slojeva ugljeničnih nanotuba deponovanih elektroforezom pri temperaturama podloge: 1) 20, 2) 40, 3) 60 i 4) 75 °C. Radi jasnoće svi spektri su vertikalno pomereni.

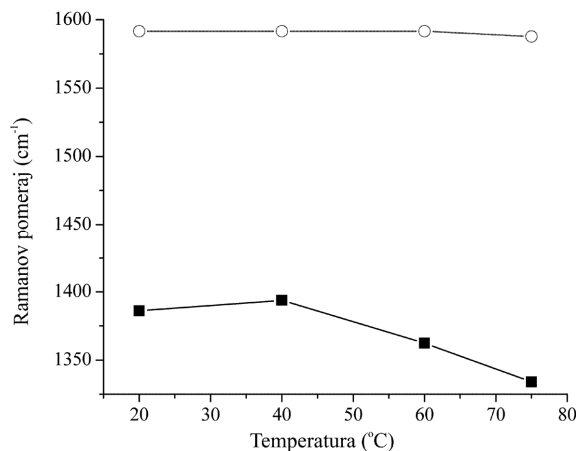
Figure 1. Normalized Raman spectra of SWCNT films deposited at different substrate temperatures: 1) 20, 2) 40, 3) 60, 4) 75 °C. The spectra have been vertically displaced for clarity but otherwise plotted on the same vertical scale.

Tabela 1. Pozicije D i G traka ugljeničnih nanotuba, kao i vrednosti odnosa A_D/A_G

Table 1. Positions of D and G bands and A_D/A_G ratio of carbon nanotubes

Uzorak	D traka, cm^{-1}	G traka, cm^{-1}	A_D/A_G
SWCNT20	1386.1	1591.6	0.173
SWCNT40	1393.9	1591.6	0.184
SWCNT60	1362.5	1591.6	0.232
SWCNT75	1334.2	1587.8	0.336

Eksperimentalni i teorijski rezultati drugih autora su pokazali da dopiranje jednoslojnih ugljeničnih nanotuba bilo elektronskim donorima ili akceptorima rezultuje u značajnim pomeranjima u visokofrekventnim vibracionim modovima [32,33]. Slika 2 pokazuje zavisnost pomeraja D i G traka pri promeni temperature podloge. Kao što se može videti sa slike 2 i iz tabele 1, D i G trake se pomeraju ka nižim talasnim brojevima sa porastom temperature podloge. Pomeraj niže D trake je 52 cm^{-1} , dok je pomeraj G trake 4 cm^{-1} . Naime, Ramanovo rasejanje je zavisno od promene temperature: maksimumi intenziteta se pomeraju niže, dolazi do širenja pikova i porasta intenziteta pikova sa porastom temperature.

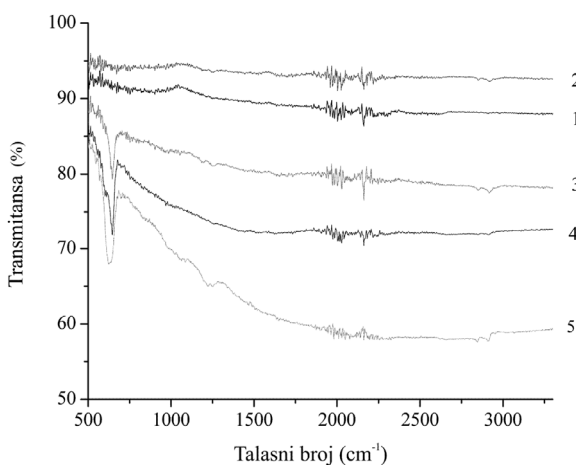


Slika 2. Zavisnost Ramanovog pomeraja od temperature za D (■) i G traku (○).

Figure 2. Raman shifts of G (○) and D (■) band as a function of substrate temperature.

FTIR spektroskopija

Da bi se ispitalo koje su se funkcionalne grupe vezale na površinu nanotuba urađena je Furijeova infracrvena spektroskopija u opsegu $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$. Na slici 3 prikazani su FTIR spektri bakarne podloge i deponovanih tankih slojeva ugljeničnih nanotuba na različitim temperaturama podloge. Kriva 1 predstavlja FTIR spektar bakarne podloge, dok kriva 2 predstavlja FTIR spektar tankog sloja nanotuba deponovanog na 20 °C. Na krivi 2 mogu se uočiti dva maksimuma na 2852 i 2929 cm^{-1} koji se javljaju usled asimetričnog i simetričnog $-\text{CH}_2$ rastezanja [34]. Ovi maksimumi se mogu uočiti i na drugim krivama (3,4 i 5) koje predstavljaju FTIR spektre tankih slojeva nanotuba deponovanih na 40 (kriva 3), 60 (kriva 4) i 75 °C (kriva 5). Na krivoj 5 može se



Slika 3. FTIR spektri bakarne podloge (1) i tankih slojeva ugljeničnih nanotuba deponovanih elektroforezom na 20 (2), 40 (3), 60 (4) i 75 °C (5).

Figure 3. FTIR spectra of copper substrate (1) and specimens deposited at 20 (2), 40 (3), 60 (4) and 75 °C (5).

uočiti C–O rastezanje u oblasti 1210–1300 cm^{-1} koje potiče od prisustva karboksilnih grupa [35]. Maksimum na 615 cm^{-1} koji se može uočiti na krivama 3, 4 i 5 odgovara prisustvu bakar oksida Cu_2O [36,37]. Ovi rezultati pokazuju da kiseonik koji se razvio na anodi tokom procesa elektroforeze interreaguje i sa bakarnom podlogom i generiše bakar oksid. Sa druge strane, oslobođeni kiseonik interreaguje i sa funkcionalizovanim nanotubama deponovanim na bakarnu podlogu i generiše karboksilne grupe koje se vezuju za zid ugljenične nanotube. Strukturne promene tankih slojeva nanotuba koje su uočene u slojevima deponovanim na 75 °C potvrđuju porast broja defekata na površini nanotuba. Dobijeni rezultati FTIR spektroskopijom su u saglasnosti sa rezultatima dobijenim na osnovu Ramanove spektroskopije.

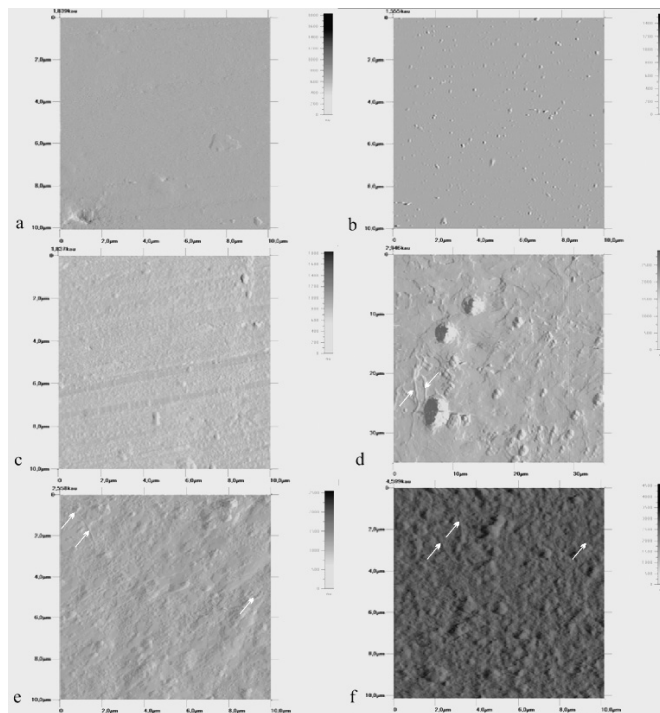
Mikroskopija atomske sile

Morfologija površine

Postoje mnogi kinetički i termodinamički modeli koji objašnjavaju mehanizam elektrodepozicije jednoslojnih ugljeničnih nanotuba. U njima se posebna pažnja posvećuje interakciji između ugljeničnih nanotuba, SDS molekula i podloge. Proces elektrodepozicije se zasniva na principu konzervacije mase: prinos depozita zavisi od proizvoda elektroforetičke pokretljivosti, jačine polja, površine korišćenih elektroda i koncentracije čestica u rastvoru u vremenu [38].

U ovom radu ispitivali smo mehanizam deponovanja tankih slojeva ugljeničnih nanotuba koje su obložene SDS. Anjonski surfaktant SDS koji oblaže nanotube prilikom dispergovanja povećava adheziju tankog sloja nanotuba i podloge. Nanotube obložene SDS negativno su naelektrisane i primenom električnog polja pomeraju se kroz disperziju do pozitivne bakarne elektrode. Ali negativno su naelektrisane i micelle SDS koje se takođe pomeraju ka pozitivnoj elektrodi. Mi smo pretpostavili da se čestice prisutne u rastvoru prvo deponuju na defektima na podlozi, zatim se međusobno spajaju, i na kraju dolazi do formiranja homogenog sloja. Proces deponovanja ugljeničnih nanotuba se može kontrolisati reakcijama prenosa mase ili naelektrisanja u zavisnosti od uslova pri kojima se deponuju slojevi. Naime, pri visokim koncentracijama jona u rastvoru, kao i malim jačinama primenjenog električnog polja mehanizam depozicije je kontrolisan transferom naelektrisanja, dok je pri malim koncentracijama jona i visokim električnim poljima mehanizam depozicije kontrolisan procesom difuzije [39]. U ovom eksperimentu uslovi deponovanja su izabrani tako da se favorizuje brza depozicija tankih slojeva nanotuba obloženih SDS.

Mikroskopija atomske sile je korišćena da bi se karakterisao proces deponovanja tankih slojeva, kao i da bi se posmatrale morfološke promene na površini tankih slojeva ugljeničnih nanotuba. Na slici 4 prikazane su



Slika 4. AFM slike bakarne podloge (a), tankog sloja SDS na bakru deponovanog 20 s (b) i tankih slojeva ugljeničnih nanotuba na bakru deponovanih elektroforezom 5 s (c), 20 s (d), 60 s (e) i 180 s (f).

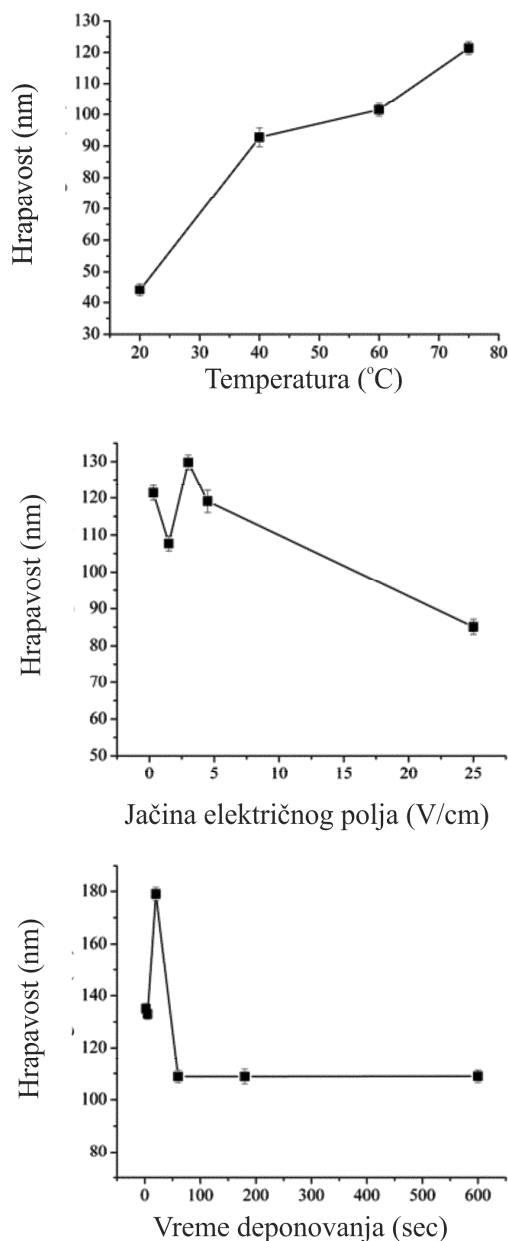
Figure 4. AFM images of freshly polished Cu substrate (a), thin film of SDS deposited on copper substrate after 20 s (b) and SWCNT films deposited on copper substrate after: 5 s (c), 20 s (d), 60 s (e) and 180 s deposition (f).

različite faze deponovanja tankih slojeva nanotuba. Na slici 4a prikazana je površina ispolirane bakarne podloge. Na ovoj slici se mogu uočiti ogrebotine duboke 50 nm i široke 150 nm. Na slikama 4c i 4d prikazane su površine bakarne podloge posle deponovanja od 5 i 20 sekundi, redom. Na samom početku deponovanja (vreme deponovanja: 5 s) mogu se uočiti ostrvske strukture na površini bakarne podloge koje predstavljaju SDS micelle i koje se deponuju na podlogu iz rastvora (slika 4c). Posle 20 s, na površini bakarne podloge mogu se videti deponovane ugljenične nanotube kao i veći agregati koji potiču od SDS micela (slika 4d). U poslednjoj fazi deponovanja, smanjuje se lateralni rast sloja i površina postaje hrapava. Posle deponovanja od 1 min sloj postaje uniforman i homogen. Na slikama 4e i 4f prikazane su površine sloja ugljeničnih nanotuba posle deponovanja od 1 i 3 min. Na ovim slikama se mogu uočiti isprepletene ugljenične nanotube u matrici surfaktanta (uočene nanotube su označene strelicama). Da bi se proverilo koje se nanočestice dominantno deponuju na samom početku procesa elektroforeze, na bakarnu podlogu je deponovan SDS. Na slici 4b prikazan je sloj SDS na bakru posle 20 sekundi deponovanja. Na površini bakarne podloge mogu se uočiti slične strukture, kao i na slici 4c. Na osnovu toga možemo zaključiti da se anjonski surfaktant brže deponuje na bakarnu podlogu zbog veće pokretljivosti nego funkcionalizovane nanotube. Molekuli surfaktanta se deponuju na mikrodefektima na bakarnoj podlozi. Ugljenične nanotube se deponuju na bakarnu podlogu tek posle 20 s od početka deponovanja. Tokom procesa deponovanja ugljenične nanotube oksidišu zato što se kiseonik oslobađa u blizini anode. Proces deponovanja tankih slojeva ugljeničnih nanotuba je kontrolisan transferom naelektrisanja.

Srednja kvadratna hrapavost površine deponovanih slojeva nanotuba

Još jedna veoma bitna karakteristika tankih slojeva nanotuba je hrapavost površine sloja. Srednja kvadratna hrapavost tankih slojeva nanotuba je određena pomoću posebnog softvera u Quesant mikroskopu. Za određivanje hrapavosti sloja su korišćene samo slike sloja čije su dimenzije bile $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. Na slici 5 prikazana je srednja kvadratna hrapavost tankih slojeva nanotuba u funkciji nekoliko parametara: temperature podloge, jačine električnog polja i vremena deponovanja. Sa slike 5a može se uočiti da porast temperature podloge izaziva povećanje srednje kvadratne hrapavosti. Povećanje temperature podloge povećava brzinu migracije SDS micela i deponovanih nanotuba pa se ostrvske strukture spajaju sve dok se ne formira uniforman homogen sloj. Vrednosti srednje kvadratne hrapavosti tankih slojeva nanotuba se ne menjaju za slojeve čije je vreme deponovanja veće od 1 min. Vertikalno ili horizontalno ispravljanje ugljeničnih nanotuba nije bilo moguće zbog velike količine slobodnih SDS micela koje se zbog svoje

veće pokretljivosti mnogo brže deponuju na bakarnu podlogu u odnosu na nanotube. Guo i koautori su utvrdili da Ni–ugljenične nanotube dispergovane u SDS ili CTAB postaju hrapavije pri malim koncentracijama nanotuba u disperziji. Sa povećanjem koncentracije nanotuba slojevi nanotuba dispergovanih u SDS ili CTAB (cetyltrimethylammonium bromide) postaju homogeniji [40].



Slika 5. Srednja kvadratna hrapavost tankih slojeva nanotuba u funkciji različitih parametara: a) temperature podloge, b) jačine električnog polja i c) vremena deponovanja. Figure 5. RMS roughness of SWCNT films as a function of different parameters: a) substrate temperature, b) electrical field strength and c) deposition time.

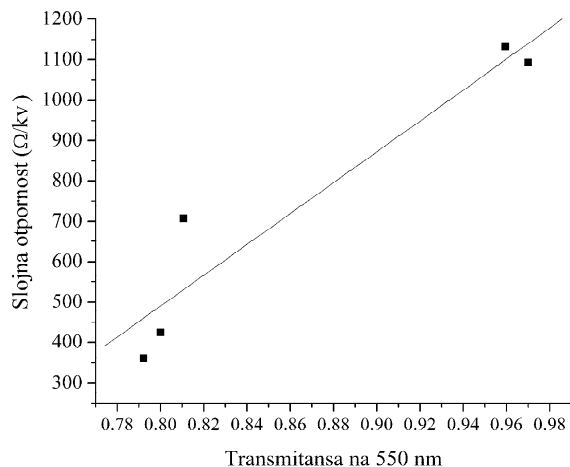
Utjecaj jačine električnog polja na hrapavost površine sloja je prikazana na slici 5b. Kao što se može videti sa slike 5b, srednja kvadratna hrapavost se smanjuje sa povećanjem jačine električnog polja. Brzina deponovanja sloja je veća pri većim jačinama električnog polja. Štaviše, uniformni slojevi nanotuba se formiraju brže pri većim vrednostima jačine električnog polja. Ali, pri većim jačinama polja dolazi do veće oksidacije ugljeničnih nanotuba koja se potom odražava na vrednosti slojne otpornosti.

Na slici 5c prikazana je zavisnost srednje kvadratne hrapavosti od vremena deponovanja tankog sloja ugljeničnih nanotuba. Kao što se može videti sa slike 5c srednja kvadratna hrapavost se povećava sa vremenom deponovanja. Posle deponovanja od 1 min vrednost hrapavosti ulazi u zasićenje i formira se uniforman sloj. Sa daljim povećanjem vremena deponovanja dobijaju se slojevi sa velikim brojem SDS micela u mreži ugljeničnih nanotuba što takođe značajno doprinosi povećanju slojne otpornosti.

Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata je utvrđeno da se homogeni i uniformni slojevi dobijaju pri sledećim eksperimentalnim uslovima: jačina električnog polja je bila 3 V/cm, intenzitet struje je bio 9,3 mA i vreme depozicije je bilo 1 min.

Slojna otpornost i transmitansa tankih slojeva ugljeničnih nanotuba

Da bi se ispitale električne i optičke osobine tankih slojeva nanotuba, deponovani slojevi su preneti na podloge od polimetil metakrilata (PMMA). Zavisnost slojne otpornosti tankih slojeva ugljeničnih nanotuba od transmitanse slojeva na 550 nm je prikazana na slici 6. Slojna otpornost deponovanih slojeva je merena na sledeći način: tanak sloj nanotuba je podeljen na 10 identičnih kvadrata iste veličine i merena je slojna otpornost svakog kvadrata. Utvrđeno je da se vrednosti slojne otpornosti za svih deset kvadrata razlikuju neznatno (samo 3%). Vrednosti slojne otpornosti se menjaju u opsegu od 1,5 do 360 Ω /kV. Najveća vrednost slojne otpornosti je dobijena za slojeve čije je vreme deponovanja bilo 30 s, dok je najniža vrednost slojne otpornosti dobijena za transparentne slojeve čije je vreme deponovanja bilo 1 min. Tanki slojevi nanotuba sa slojnom otpornošću od 1 k Ω /kV imaju transmitanciju od 97% na talasnoj dužini od 550 nm. Dobijeni rezultati ukazuju da su slojevi na PMMA podlogu uniformno preneti. Na osnovu ovih rezultata možemo zaključiti da su aglomerati uočeni na AFM slikama zaista SDS micela kao što je ranije pretpostavljeno. Vrednosti slojne otpornosti su više zbog oksidacije nanotuba tokom deponovanja. Dobijeni rezultati potvrđuju da postoji mnoštvo kontakata između nanotuba i da su dobijene vrednosti slojne otpornosti tankih slojeva nanotuba neznatno više od rezultata drugih autora [23].



Slika 6. Slojna otpornost tankih slojeva nanotuba prenetih na PMMA podloge u funkciji transmitanse tankih slojeva nanotuba.

Figure 6. Sheet resistance of SWCNT films transferred to PMMA substrates as a function of transmittance of SWCNT films.

Osim unutrašnje otpornosti korišćenih nanotuba glavni faktori koji utiču na vrednost slojne otpornosti tankih slojeva nanotuba su: kontaktna otpornost između nanotuba, oksidacija nanotuba tokom procesa deponovanja, prisustvo micela surfaktanta SDS, kao i SDS koji oblaže nanotube tokom procesa funkcionalizacije. Tanki slojevi ugljeničnih nanotuba sa većom gustinom pakovanja imaju niže vrednosti slojne otpornosti u poređenju sa tankim slojevima nanotuba sa manjom gustinom pakovanja. Stoga su tanki slojevi nanotuba dobri kandidati za elektronske primene.

ZAKLJUČAK

U radu su ispitivane strukturne, električne i optičke osobine tankih slojeva ugljeničnih nanotuba deponovanih na bakarnu podlogu postupkom elektroforeze. Dobijeni tanki slojevi nanotuba su karakterisani različitim metodama: Ramanovom i infracrvenom Furijeovom spektroskopijom, mikroskopijom atomske sile. Analizom Ramanovih spektara je utvrđeno da nanotube oksiduju pri deponovanju elektroforezom. FTIR analizom je ustanovljeno da se tokom procesa deponovanja karboksilne grupe vezuju za zidove ugljeničnih nanotuba. Dobijeni rezultati potvrđuju rezultate Ramanove spektroskopije. Rezultati dobijeni primenom mikroskopije atomske sile pokazuju da se SDS micela deponuju brže na bakarnu podlogu od nanotuba. Homogeni, uniformni slojevi nanotuba se dobijaju posle vremena deponovanja od 1 min. Vrednosti slojne otpornosti takvih uzoraka su bile nešto malo više od vrednosti slojne otpornosti uzoraka drugih autora.

Zahvalnica

Autori se zahvaljuju na podršci Ministarstvu prosvete i nauke i tehnološki razvoj Republike Srbije (projekat br.OI172003).

LITERATURA

- [1] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, CA, 1996.
- [2] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Physical Properties of Nanotubes*, Imperial College Press, London, 1998.
- [3] X.J. Zhou, J.Y. Park, S.M. Huang, J. Liu, P.L. McEuen, Band structure, phonon scattering, and the performance limit of single-walled carbon nanotube transistors, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 146805–146808.
- [4] Q.H. Wang, A.A. Setlur, M. Lauerhaas, J.Y. Dai, E.W. Seelig, R.P.H. Chang, A nanotube-based field-emission flat panel display, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 2912–2913.
- [5] H.R. Byon, H.C. Choi, Network single-walled carbon nanotube-field effect transistors (SWNT-FETs) with increased schottky contact area for highly sensitive biosensor applications, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 2188–2189.
- [6] H. Okimoto, T. Takenobu, K. Yanagi, Y. Miyata, H. Kataura, T. Asano, Y. Iwasa, Ink-jet printing of a single-walled carbon nanotube thin film transistor, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** (2009) 06FF031–06FF034.
- [7] W.F. Du, L. Wilson, J. Ripmeester, R. Dutrisac, B. Simard, S. Denommee, Investigation of the pore structure of as-prepared and purified HiPco single-walled carbon nanotubes by N₂/Ar Adsorption - Implication for H₂ Storage, *Nano Lett.* **2** (2002) 343–346.
- [8] J.R. Siqueira Jr., M.H. Abouzar, M. Backer, V. Zucolotto, A. Poghosian, O.N. Oliveira Jr., M.J. Schoning, Carbon nanotubes in nanostructured films: Potential application as amperometric and potentiometric field-effect (bio)-chemical sensors, *Phys. Status Solidi A* **206** (2009) 462–467.
- [9] H. Cao, Q. Lv, H. Yan, X. Song, X. Luo, Z. Gan, S. Liu, Single-walled carbon nanotube-polymer composite thin film for flow sensor application, *Sensor. Mater.* **21** (2009) 307–314.
- [10] M.A. Seo, J.H. Yim, Y.H. Ahn, F. Rotermund, D.S. Kim, S. Lee, H. Lim, Terahertz electromagnetic interference shielding using single-walled carbon nanotube flexible films, *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 231905–231907.
- [11] P. Liu, Q. Sun, F. Zhu, K. Liu, K. Jiang, L. Liu, Q. Li, S. Fan, Measuring the work function of carbon nanotubes with thermionic method, *Nano Lett.* **8** (2008) 647–651.
- [12] N. Saran, K. Parikh, D.S. Suh, E. Munoz, H. Kolla, S.K. Manohar, Fabrication and characterization of thin films of single-walled carbon nanotube bundles on flexible plastic substrates, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 4462–4463.
- [13] M. Majumder, C. Rendall, M. Li, N. Behabtu, J.A. Eukel, R.H. Hauge, H.K. Schmidt, M. Pasquali, Insights into the physics of spray coating of SWNT films, *Chem. Eng. Sci.* **65** (2010) 2000–2008.
- [14] W. Li, X. Wang, Z. Chen, M. Waje, Y. Yan, Carbon nanotube film by filtration as cathode catalyst support for proton-exchange membrane fuel cell, *Langmuir* **21** (2005) 9386–9389.
- [15] L. Hu, D. Hecht, G. Gruner, Carbon nanotube thin films: Fabrication, properties, and applications, *Chem. Rev.* **110** (2010) 5790–5844.
- [16] J.T. Li, W. Lei, X.B. Zhang, Q.L. Wang, Y.N. Zhang, B.P. Wang, Field emission characteristic of screen-printed carbon nanotube cathode, *Appl. Surf. Sci.* **220** (2003) 96–104.
- [17] S.C. Lim, H.J. Jeong, K.S. Kim, I.B. Lee, D.J. Bae, Y.H. Lee, Extracting independently the work function and field enhancement factor from thermal-field emission of multi-walled carbon nanotube tips, *Carbon* **43** (2005) 2801–2807.
- [18] A.R. Boccaccini, J. Cho, J.A. Roether, B.J. C. Thomas, E.J. Minay, M.S.P. Shaffer, Electrophoretic deposition of carbon nanotubes, Multi-walled carbon nanotube coatings using Electrophoretic Deposition (EPD), *Carbon* **44** (2006) 3149–3160.
- [19] B.J.C. Thomas, A.R. Boccaccini, Multi-walled carbon nanotube coatings using Electrophoretic Deposition (EPD), *J. Am. Ceram. Soc.* **88** (2005) 980–982.
- [20] O.O. Van der Biest, L.J. Vandeperre, Electrophoretic deposition of materials, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **29** (1999) 327–352.
- [21] P. Sarkar, P.S. Nicholson, Electrophoretic deposition (EPD): Mechanisms, kinetics, and application to ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* **79** (1996) 1987–2002.
- [22] B. Gao, G. Z. Yue, Q. Qiu, Y. Cheng, H. Shimoda, L. Fleming, O. Zhou, Fabrication and electron field emission properties of carbon nanotube films by electrophoretic deposition, *Adv. Mater.* **13** (2001) 1770–1773.
- [23] S. Pei, J. Du, Y. Zeng, C. Liu, H.M. Cheng, The fabrication of a carbon nanotube transparent conductive film by electrophoretic deposition and hot-pressing transfer, *Nanotechnology* **20** (2009) 235707.
- [24] C. Du, D. Heldbrant, N. Pan, Preparation and preliminary property study of carbon nanotubes films by electrophoretic deposition, *Mater. Lett.* **57** (2002) 434–438.
- [25] M.D. Lima, M.J. de Andrade, C.P. Bergmann, S. Rotha, Thin, conductive, carbon nanotube networks over transparent substrates by electrophoretic deposition, *J. Mater. Chem.* **18** (2008) 776–779.
- [26] Z. Marković, S. Jovanović, D. Kleut, N. Romčević, V. Jokanović, V. Trajković, B. Todorović Marković, Comparative study on modification of single wall carbon nanotubes by sodium dodecylbenzene sulfonate and melamine sulfonate superplasticiser, *Appl. Surf. Sci.* **255** (2009) 6359–6366.
- [27] B. Todorović Marković, S. Jovanović, V. Jokanović, Z. Nedić, M. Dramićanin, Z. Marković, Atomic force microscopy study of fullerene-based colloids, *Appl. Surf. Sci.* **255** (2008) 3283–3288.

- [28] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Raman spectroscopy of carbon nanotubes, *Phys. Rep.* **409** (2005) 47–99.
- [29] A. Jorio, A.G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, A.K. Swan, B. Goldberg, M. S. Unlu, M.A. Pimenta, J.H. Hafner, C.M. Lieber, R. Saito, G-band resonant Raman study of 62 isolated single-wall carbon nanotubes, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 155412-1–155412-9.
- [30] U.J. Kim, C.A. Furtado, X. Liu, G. Chen, P.C. Eklund, Raman and IR spectroscopy of chemically processed single-walled carbon nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 15437–15445.
- [31] J. Cho, K. Konopka, K. Rozniatowski, E. Garcia-Lecina, M.S. P. Shaffer, A. R. Boccacini, Characterisation of carbon nanotube films deposited by electrophoretic deposition, *Carbon* **47** (2009) 58–67.
- [32] Q.H. Yang, P.X. Hou, M. Unno, S. Yamauchi, R. Saito, T. Kyotani, Dual Raman features of double coaxial carbon nanotubes with N-doped and B-doped multiwalls, *Nano Lett.* **5** (2005) 2465–2469.
- [33] K. McGuire, N. Gothard, P.L. Gai, M.S. Dresselhaus, G. Sumanasekera, A.M. Rao, Synthesis and Raman characterization of boron-doped single-walled carbon nanotubes, *Carbon* **43** (2005) 219–227.
- [34] L. Jiang, L. Gao, J. Sun, Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes, *J. Colloid Interf. Sci.* **260** (2003) 89–94.
- [35] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC press 2003-2004, pp. 9-86-9-90.
- [36] N. Serin, T. Serin, S. Horzum, Y. Celik, Annealing effects on the properties of copper oxide thin films prepared by chemical deposition, *Semicond. Sci. Technol.* **20** (2005) 398–401.
- [37] G. Papadimitropoulos, N. Vourdas, V. Em, N. Vamvakas, D. Davazoglou, Deposition and characterization of copper oxide thin films, *J. Phys. Conf. Series*, **10** (2005) 182–185.
- [38] H.C. Hamaker, Formation of a deposit by electrophoresis, *Tran. Faraday Soc.* **35** (1940) 279–287.
- [39] M.E. Hyde, R.G. Compton, A review of the analysis of multiple nucleation with diffusion controlled growth, *J. Electroanal. Chem.* **549** (2003)1–12.
- [40] C. Guo, Y. Zuo, X. Zhao, J. Zhao, J. Xiong, Effects of surfactants on electrodeposition of nickel-carbon nanotubes composite coatings, *Surf. Coat. Tech.* **202** (2008) 3385–3390.

SUMMARY

THE EFFECT OF OXIDATION ON STRUCTURAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF SINGLE WALL CARBON NANOTUBES

Zoran M. Marković¹, Davor B. Peruško¹, Dragana D. Tošić¹, Nebojša Z. Romčević², Miroslav D. Dramićanin¹, Zoran M. Nikolić³, Biljana M. Todorović Marković¹

¹*Vinča Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, Belgrade, Serbia*

²*Institute of Physics, University of Belgrade, Belgrade, Serbia*

³*Faculty of Physics, University of Belgrade, Belgrade, Serbia*

(Scientific paper)

Single wall carbon nanotubes (SWCNTs) represent an important group of nanomaterials with attractive electrical, chemical, and mechanical properties. In this work we have investigated the structural, optical and electrical properties of single wall carbon nanotube films deposited on copper substrate and then transferred to polymethyl methacrylate (PMMA). The properties of deposited films were varied by changing different parameters: substrate temperature, deposition time and electric field strength. Atomic force microscopy (AFM) was used to study the deposition process of SWCNT films on copper substrate. AFM analysis has shown that sodium dodecyl sulfate (SDS) micellas were deposited on copper substrate before carbon nanotubes because of their higher mobility. Raman spectroscopy revealed that SWCNTs deposited at elevated temperatures are oxidized. FTIR results showed that COOH groups and Cu₂O were generated during electrophoretic process. The SWCNT films were transferred to PMMA substrate and they achieved a sheet resistance of 360 Ω/sq with 79% transparency at 550 nm wavelength and a strong adhesion to the substrate. The main reasons for higher values of sheet resistances of SWCNT thin films compared to those of other authors are oxidation of carbon nanotubes during electrophoresis and the presence of used surfactans in carbon matrix of deposited films.

Keywords: Single wall carbon nanotubes • Atomic force microscopy • Raman spectroscopy • Fourier transform infrared spectroscopy • Sheet resistance