

УДК 547.022

## Транспортные свойства ориентированной и изотропной бумаги из одностенных углеродных нанотрубок

М. С. Галков<sup>1,§</sup>, Н. П. Степина<sup>2</sup>, М. Р. Предтеченский<sup>1</sup>,  
А. Е. Безродный<sup>1</sup>, В. В. Кириенко<sup>2</sup>, А. В. Двуреченский<sup>2</sup>

<sup>1</sup> OCSiAl Group, 1804 Embarcadero Rd., Suite 202, Пало Альто, Калифорния, 94303, США

<sup>2</sup> Институт физики полупроводников имени А. В. Ржанова СО РАН,  
просп. Акад. Лаврентьева, д. 13, Новосибирск, 630090, Россия

**Аннотация.** Бумага (*buckypaper* – BP) из одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) является перспективным материалом для использования в качестве компонентов микро– и наноэлектроники, в которых требуется высокая удельная электро– и теплопроводность, а также высокая удельная прочность. Изотропные образцы BP из ОУНТ сформированы фильтрацией дисперсии из ОУНТ для удаления растворителя. Для увеличения проводимости BP проводилась ориентация ОУНТ вдоль выделенного направления, а также дополнительное легирование ОУНТ в парах йода. Ориентация ОУНТ осуществлялась с помощью экструзии через щель раствора из ОУНТ. Проведено сравнение температурных зависимостей электропроводности изотропных, ориентированных и легированных образцов BP для выявления механизма проводимости и роли ориентации ОУНТ. Показано, что ориентирование пучков ОУНТ вдоль выделенного направления позволяет увеличить проводимость BP с  $\sim 10^3$  См/см до  $\sim 10^4$  См/см, а легирование ориентированных образцов в парах йода увеличивает электропроводность еще на порядок. Механизм низкотемпературной проводимости по BP описан флуктуационно–индуцированным туннелированием носителей заряда между пучками ОУНТ.

**Ключевые слова:** бумага из одностенных углеродных нанотрубок, *buckypaper*, легирование, транспортные свойства

### Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) с момента их открытия С. Иидзимой в 1991 г. [1] были объектом многочисленных исследований благодаря своим уникальным свойствам. В зависимости от методов и условий синтеза различают одностенные и многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) с открытыми или закрытыми концами. Большое aspectное соотношение УНТ (диаметр УНТ изменяется от 1 до 100 нм, а длина может достигать нескольких микрометров) приводит к возникновению выраженного эффекта квантового ограничения и квазиодномерному поведению электропроводности.

Одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) обладают уникальными электрическими, температурными и механическими свойствами. В частности, электропроводность ОУНТ может превышать проводимость меди более чем в три раза [2–6], предел

прочности при растяжении достигает 100 ГПа, а теплопроводность может составлять до 5800 В/мК [7], что почти в три раза превышает теплопроводность алмаза. Эти физические свойства делают УНТ перспективным материалом для использования в качестве компонентов микро– и наноэлектроники, углеродных элементов литий–ионных аккумуляторов, электродов электрохимического катализа и носителей катализатора, а также синтеза новых материалов для имплантируемых и носимых биотопливных элементов и т. д. [8–10].

Наиболее перспективным материалом является так называемая бумага из ОУНТ — *buckypaper* (BP), представляющая собой плоские структуры толщиной несколько десятков микрометров, которые состоят из большого числа ОУНТ. Слои взаимодействуют друг с другом за счет сил Ван–дер–Ваальса и образуют особо прочную и долговечную структуру. Благодаря достаточно высокой электропроводности BP ( $10^3$ – $10^5$  См/м) [8–14] возможно её применение в самых различных областях. Так, BP используют в системах антиобледенения [9]; при изготовлении электродов [15], преобразователей (актуаторов) [16, 17], датчиков [18], токоприемников в литий–ионных аккумуляторах [8, 9], органических светодиодов [19] и электромагнитных экранов [20], а также для

Галков Михаил Сергеевич<sup>1,§</sup> — научный сотрудник, e-mail: galkov.michael@gmail.com; Степина Наталья Петровна<sup>2</sup> — доктор физ.–мат. наук, доцент, старший научный сотрудник, e-mail: Nstepina@mail.ru; Безродный Александр Евгеньевич<sup>1</sup>; Кириенко Виктор Владимирович<sup>1</sup>; Двуреченский Анатолий Васильевич<sup>2</sup> — доктор физ.–мат. наук, член–корр. РАН, e-mail: anatoly\_dv@mail.ru

§ Автор для переписки

эффективной молниезащиты летательных аппаратов за счет более эффективного заземления разряда [21].

Серийное промышленное применение ВР требует обеспечения ее высокой электропроводности. Электропроводность отдельных УНТ может достигать до  $10^6$  См/м [2—4], однако, для массива, состоящего из множества УНТ (как, например, ВР), она резко падает до  $10^1$ — $10^3$  См/см из-за наличия контактного сопротивления между пучками ОУНТ [5, 6]. Поэтому в настоящее время важной задачей является сохранение электрических свойств отдельной УНТ в макроструктурах.

Распространенными методами увеличения проводимости являются ориентирование ОУНТ вдоль выделенного направления, а также легирование ОУНТ. Авторы работы [22] подготовили путем вытяжки пленку из ориентированных вдоль одного направления МУНТ, выращенных на твердотельной подложке в виде структуры «лес». Однако, несмотря на ориентирование МУНТ, электрическое сопротивление таких структур оказалось достаточно высоким. Более того, после формирования подобных лент в них могут оставаться примеси, образованные в процессе синтеза МУНТ на подложке [23].

В работе [24] показано, что электропроводность образца ВР, состоящего из разупорядоченных пучков ОУНТ, отличается на два порядка от электропроводности волокна, состоящего из ориентированных вдоль выделенного направления пучков ОУНТ, что служит доказательством влияния ориентации ОУНТ на электропроводность. Авторы работы [25] демонстрируют, что легирование калием также позволяет увеличить электропроводность волокна из ОУНТ. Влияние легирования на проводимость ОУНТ изучалось и в работе [26], но не для ВР, а для волокон из ОУНТ. Электропроводность волокна из ОУНТ, легированного йодом, была достаточно высокой (порядка  $10^5$  См/м).

Ниже предложен простой метод создания ориентированных ВР, состоящих из ОУНТ, и рассмотрен механизм транспорта в ВР в зависимости от ориентации ОУНТ и степени их легирования йодом.

### Изготовление образцов buckypaper

Для создания образцов ВР использовали ОУНТ (TUBALL™, фирма-производитель OCSiAl, Россия [27]), выращенные методом химического осаждения из паровой фазы (CVD) и химически очищенные от примесей до содержания ОУНТ >99 % (мас.). По данным метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии наличие остаточных частиц металлов и прочих загрязнений составляет менее 1 % (мас.). На рис. 1 приведено изображение ОУНТ, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Изотропные образцы ВР получали по следующей методике.

Синтезированные агломераты ОУНТ обрабатывали ультразвуком в этаноле для их диспергации на более мелкие частицы, затем полученную суспензию фильтровали через полиэтиленовую мембрану с пористостью 60 %. После фильтрации этанола на обратной стороне мембраны образовывался тонкий лист из ОУНТ. Для удаления остатков растворителя, влияющих на сопротивление материала, полученные образцы ВР дополнительно прогревали при температуре 110 °С в течение 24 ч.

Одной из основных задач при изготовлении ориентированных образцов ВР является растворение ОУНТ в растворителе. Данная задача достаточно сложна вследствие высокой энергии связи, обусловленной ван-дер-ваальсовым взаимодействием между нанотрубками. Последние исследования показали [28, 29], что ОУНТ могут переходить в раствор при использовании в качестве растворителя хлорсульфоновой кислоты (ХСК). На основании этих данных авторы проводили прямое растворение протонированных ОУНТ в ХСК, которое происходит за счет дефектов на поверхности ОУНТ, а также за счет ковалентно связанных молекулярных групп на поверхности ОУНТ, образовавшихся после химической обработки ОУНТ [14, 28]. Общепринятым механизмом сольватации ОУНТ в ХСК является электростатическое отталкивание между протонированными ОУНТ [30].

Длина разделенных таким образом ОУНТ, измеренная с помощью атомно-силового микроскопа, составила  $\sim 7 \pm 0,8$  мкм. Средний диаметр нанотрубок, определенный методом спектроскопии комбинационного рассеяния, составил  $\sim 1,6 \pm 0,15$  нм.

Для получения ориентированных образцов ВР (аналогично методу *doctorblade* [19]) вязкий раствор ОУНТ в ХСК пропускали через узкую щель шириной 300 мкм (рис. 2). Затем тонкий слой раствора,

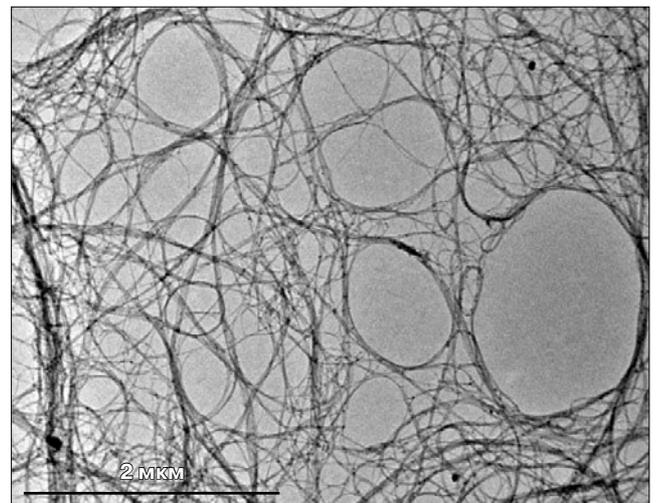


Рис. 1. ПЭМ-изображение ОУНТ (TUBALL™, OCSiAl)  
Fig. 1. TEM image of TUBALL™, OCSiAl

нанесенный на подложку, коагулировали путем окунания образца в ацетон и извлекали из раствора в виде твердой плоской структуры. На завершающем этапе образец ВР дополнительно промывали в дистиллированной воде и сушили при температуре 150 °С в вакууме в течение 24 ч. На рис. 3, а и б приведено изображение образца ВР с изотропными и ориентированными пучками ОУНТ, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рис. 3, в представлено изображение образца с ориентированными пучками ОУНТ, вырезанного из образца большого размера (~20—30 см). Процесс легирования образцов ВР состоял в воздействии паров йода при комнатной температуре в течение различного периода времени.

### Электрические свойства одностенных углеродных нанотрубок

Для снижения контактного сопротивления на поверхность ВР осаждали золото с последующей припайкой серебряной проволоки с использованием индия. Измерения электрической проводимости  $G$  и ее температурной зависимости  $G(T)$  выполняли четырехточечным методом на постоянном токе с

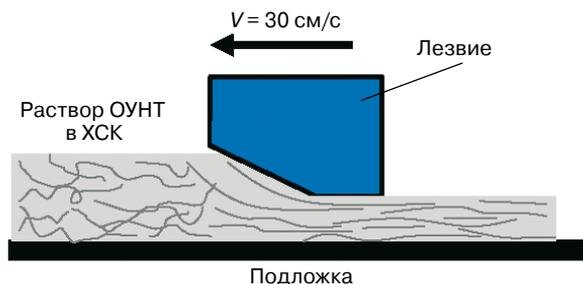


Рис. 2. Схема морфологических изменений пучков ОУНТ, полученных методом «doctor blade».

$V$  — скорость движения лезвия

Fig. 2. Schematic diagram of the morphological changes of CNT bundles by the «doctor blade» method;  $V$  is speed of blade movement

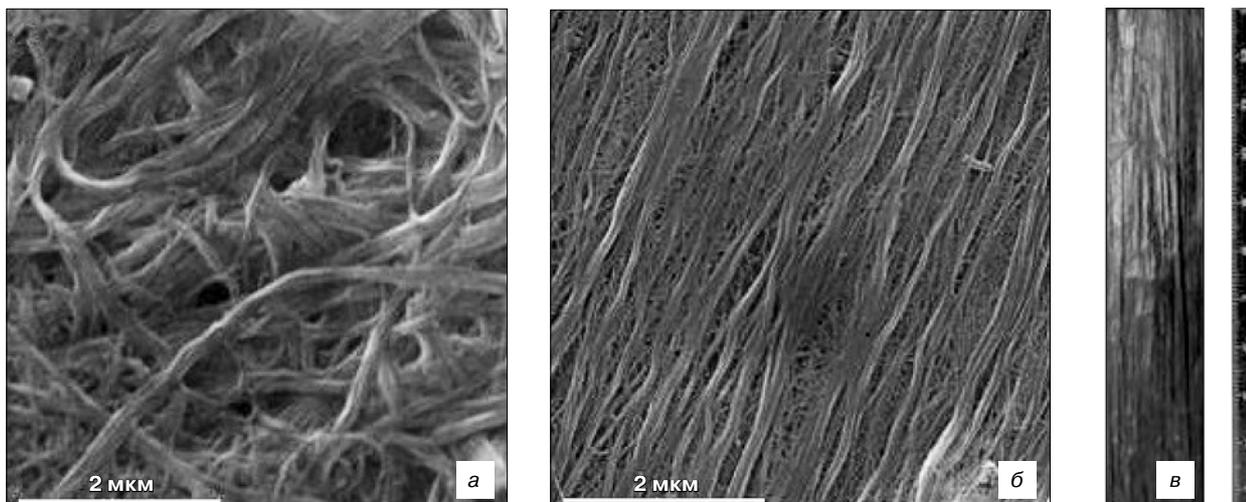


Рис. 3. СЭМ-изображения образцов изотропной ВР (а), ориентированной ВР (б) и ВР с ориентированными пучками ОУНТ (в)  
Fig. 3. SEM image of a buckypaper with isotropic (a) and oriented (б) SWCNT, (в) photograph of the BP with oriented bundles

помощью источника Keithley 6430 и вольтметра Keithley 6514. Исследуемый образец помещался на кварцевую подложку. Проведенные измерения выявили значительное различие в показаниях электропроводности между двух- и четырехточечными методами, что говорит о большом вкладе контактного сопротивления в полное сопротивление системы. По этой причине все экспериментальные данные, представленные ниже, получены при использовании четырехточечного метода.

Для понимания механизма переноса были проанализированы температурные зависимости проводимости  $G(T)$  для ВР с изотропно расположенными ОУНТ (*isotropic*), с ориентированными ОУНТ (*ordered*) и для ВР с ориентированными ОУНТ после дополнительного легирования в парах йода.

На рис. 4 приведена зависимость  $G(T)$  для ВР-структур с различной ориентацией ОУНТ. Из рис. 4 видно, что ориентация пучков ОУНТ вдоль выделенного направления (кривая 1) увеличивает проводимость ВР с  $\sim 10^3$  См/см до  $\sim 10^4$  См/см. Как изотропные ВР, так и ориентированные образцы ВР демонстрируют низкое сопротивление с температурной зависимостью металлического типа выше  $\sim 130$  К (см. вставку на рис. 4). Ниже этой температуры мы наблюдаем падение проводимости при понижении температуры, соответствующем полупроводниковому характеру  $G(T)$ . Такой характер электропроводности обычно наблюдается в системах УНТ с широким диапазоном изменения температуры перехода  $T_c$ . В частности было показано, что температура  $T_c$  для волокон ОУНТ может изменяться в пределах от 40 К до температуры, превышающей комнатную [31, 32].

Изменение характера зависимости  $G(T)$  должно определяться структурными свойствами матриц УНТ. Для того, чтобы эти зависимости были близки к характерным для металлов, необходимо синтезировать структуры с более высоким содержанием

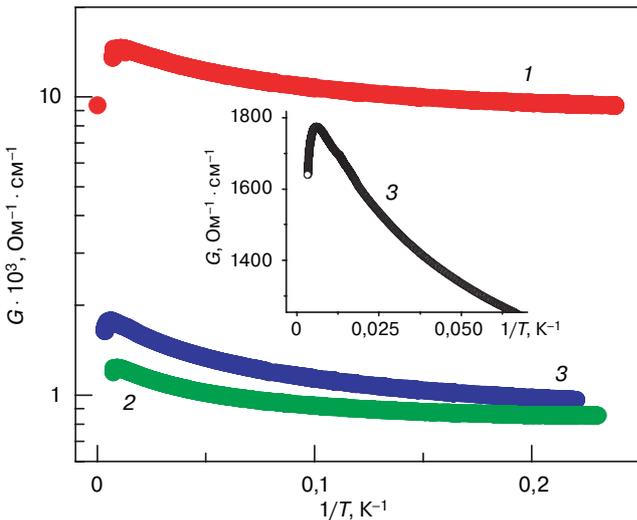


Рис. 4. Температурные зависимости электропроводности для различных образцов ВР: 1 — образцы с ориентацией пучков ОУНТ вдоль выделенного направления; 2 (зеленая) — образцы с ориентацией пучков ОУНТ перпендикулярно выделенному направлению; 3 — изотропные образцы. Вставка — увеличенное изображение высокотемпературного участка кривой электропроводности для изотропного образца ВР

Fig. 4. Temperature dependence of conductivity for different nanotube orientations. Inset is enhanced image of the high-temperature part for isotropic sample

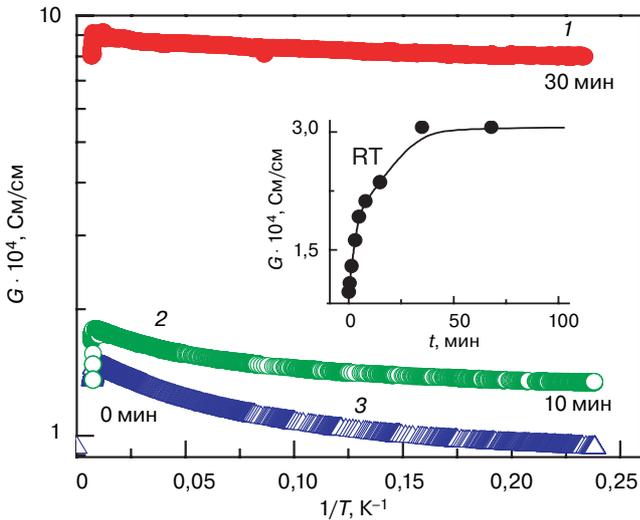


Рис. 5. Температурные зависимости электропроводности ориентированных образцов ВР, легированных йодом: 1 — образцы с ориентацией пучков ОУНТ вдоль выделенного направления; 2 — образцы с ориентацией пучков ОУНТ перпендикулярно выделенному направлению; 3 — изотропные образцы. Вставка — электропроводность образцов при комнатной температуре, в зависимости от времени выдержки в парах йода

Fig. 5. Temperature dependence of iodine doped alignment samples. Inset is conductance of the samples in the iodine treatment time measured at room temperature

металлических и ориентированных ОУНТ, и с низким уровнем загрязнения различными примесями [32—36]. Дополнительное легирование позволяет повысить проводимость полупроводниковых ОУНТ, делая  $T_c$  ниже. Таким образом, изменение зависи-

мости  $G(T)$  позволяет качественно понять свойства массива из ОУНТ и оценить возможность его применения для различных задач, требующих высокой проводимости структур.

В исследованных изотропных образцах наблюдается более выраженный полупроводниковый характер зависимости  $G(T)$  по сравнению с ориентированными образцами: больший наклон зависимости  $G(T)$ . Проводимость ориентированных образцов, измеренная вдоль ориентации ОУНТ, превышает поперечную величину проводимости, также как и величину проводимости изотропных образцов, более чем на порядок. По мнению авторов, ориентирование УНТ может привести к увеличению плотности между трубками и уменьшению контактного сопротивления между ними. Для дальнейшего повышения проводимости ориентированных образцов ВР было проведено легирование ОУНТ в парах йода. Образцы помещались в колбу с йодом и выдерживались в ней в течение разного периода времени. Известно, что легирование йодом создает  $p$ -тип проводимости ОУНТ [37]. На рис. 5 приведены температурные зависимости электропроводности ориентированного образца, легированного йодом. Из рис. 5 видно, что легирование йодом дополнительно увеличивает проводимость на порядок. Зависимость электропроводности ориентированного образца от времени легирования йодом, измеренная при комнатной температуре, приведена на вставке к рис. 5. На вставке видно, что насыщение достигается уже через 30—40 мин легирования в парах йода.

Существует два фактора, которые влияют на проводимость в макрообъектах, состоящих из ОУНТ [38]. Первый фактор связан с флуктуационно-индуцированным туннелированием, описанным в работе [39] для структур с металлическими областями, соединенные за счет туннелирования электронов через изолирующую матрицу. Авторы работы [39] показали, что основной вклад в проводимость обусловлен флуктуациями напряжения в туннельных переходах, соединяющих металлические области (в нашем случае проводящие пучки из ОУНТ). Второй фактор связан со свойствами самих проводящих пучков. Мы рассмотрим только механизм флуктуационного туннелирования, так как именно он определяет участок с полупроводниковым характером проводимости кривой  $G(T)$ . При высоких температурах флуктуационное туннелирование описывается простыми активационными зависимостями, в то время как при низких температурах наблюдается температурно-независимый характер проводимости. При промежуточных температурах проводимость определяется свойствами туннельного барьера. Характер проводимости при низких температурах можно описать туннелированием электронов между различными проводящими

областями, вызванными тепловыми флуктуациями [40]:

$$\ln \rho \sim \frac{T_0}{T + T_1}.$$

Температура  $T_0$  является аналогом энергии активации и соответствует энергии барьера  $E_0 \sim k_B T_0$ . При  $T = T_0$  энергии флуктуаций достаточно велики, чтобы преодолеть барьер, при этом соотношение  $T_0/T_1$  характеризует вероятность туннелирования при низких температурах в отсутствие флуктуаций. В этом случае туннелирование между металлическими областями с малой энергией электростатического заряда ( $<k_B T$ ) происходит без участия фоонов, когда энергия состояний на противоположных сторонах барьера одинакова.

#### Параметры подгонки экспериментальных данных [Parameters of fitting the experimental data]

Образец ОУНТ	$T_1$ , К	$T_0$ , К	$T_0/T_1$
⊥ ориентации ОУНТ	23,3	14	0,6
Изотропный	12,6	11,8	0,93
ориентации ОУНТ	12,3	8,9	0,72
Легирование 10 мин	7,3	1,4	0,19
Легирование 30 мин	7	1,25	0,18

Подгонка низкотемпературных участков кривых  $G(T)$  в рамках данной модели показывает (см. таблицу), что температура  $T_0$ , представляющая собой аналог энергии активации, резко уменьшается вследствие легирования ориентированных образцов ОУНТ йодом.

#### Заключение

Высокопроводящие ориентированные образцы ВР, состоящие из ОУНТ, были изготовлены путем экструзии через узкую щель вязкого раствора (300 мкм) протонированных ОУНТ в ХСК. При измерении температурной зависимости образцов ВР наблюдалось два различных режима в зависимости проводимости от температуры: высокотемпературное металлическое поведение и низкотемпературное полупроводниковое поведение. Поведение электропроводности в низкотемпературном режиме связано с прыжковой проводимостью между отдельными ОУНТ, которая определяется величиной барьера, зависящего от степени упаковки ОУНТ и, следовательно, от их ориентации. Легирование увеличивает проводимость самих ОУНТ, что приводит к уменьшению полупроводникового вклада. Показано, что ориентация увеличивает проводимость ВР, более чем на порядок. Дополнительная обработка ВР йодом при комнатной температуре вызывает увеличение проводимости еще на порядок. Для объяснения экс-

периментальных транспортных данных использовался механизм флуктуационно-индуцированного туннелирования. Полученные высокие значения проводимости для изотропных и ориентированных образцов ВР открывают перспективы для многочисленных применений.

#### Библиографический список

- Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. 1991. V. 354. P. 56—58. DOI: 10.1038/354056a0
- Yosida Y., Oguro I. Variable range hopping conduction in bulk samples composed of single-walled carbon nanotubes // J. Appl. Phys. 1999. V. 86. P. 999—1003. DOI: 10.1021/la401264r
- Takano T., Takenobu T., Iwasa Y. Enhancement of carrier hopping by doping in single walled carbon nanotube films // J. Phys. Soc. Jpn. 2008. V. 77. P. 124709—124713. DOI: 10.1143/JPSJ.77.124709
- Skakalova V., Kaiser A. B., Osvath Z., Vertesy G., Biro L. P., Roth S. Ion irradiation effects on conduction in single-wall carbon nanotube networks // Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. 2008. V. 90. P. 597—602. DOI: 10.1007/s00339-007-4383-0
- Benoit J. M., Corraze B., Chauvet O. Localization, coulomb interactions and electrical heating in single-wall carbon nanotubes/polymer composites // Phys. Rev. B. 2002. V. 65, Iss. 24. P. 241405—241408. DOI: 10.1103/PhysRevB.65.241405
- McIntosh G. C., Kim G. T., Park J. G., Krstic V., Burghard M., Jhang S. H., Lee S. W., Roth S., Park Y. W. Orientation dependence of magneto-resistance behaviour in a carbon nanotube rope // Thin Solid Films. 2002. V. 417. P. 67—71. DOI: 10.1016/S0040-6090(02)00592-8
- Hone J., Whitney M., Piskoti C., Zettl A. Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 2514—2516. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.R2514
- Zhang J., Jiang D., Peng H.-X., Qin F. Enhanced mechanical and electrical properties of carbon nanotube buckypaper by in situ cross-linking // Carbon. 2013. V. 63. P. 125—132. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.06.047
- Chu H., Zhang Z., Liu Y., Leng J. Self-heating fiber reinforced polymer composite using meso/macropore carbon nanotube paper and its application in deicing // Carbon. 2014. V. 66. P. 154—163. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.08.053
- Gross A. J., Holzinger M., Cosnier S. Buckypaper bioelectrodes: Emerging materials for implantable and wearable biofuel cells // Energy Environ. Sci. 2018. V. 11. P. 1670—1687. DOI: 10.1039/C8EE00330K
- Chen I.-W. P., Liang R., Zhao H., Wang B., Zhang C. Highly conductive carbon nanotube buckypapers with improved doping stability via conjugational cross-linking // Nanotechnology. 2011. V. 22. P. 485708—485714. DOI: 10.1088/0957-4484/22/48/485708
- Wenjun Ma, Li Song, Rong Yang, Taihua Zhang, Yuanchun Zhao, Lianfeng Sun, Yan Ren. Dongfang Liu, Lifeng Liu, Jun Shen, Zhengxing Zhang, Yanjuan Xiang, Weiya Zhou, SiShen Xie. Directly synthesized strong, highlyconducting, transparent single-walled carbon nanotube films // Nano Lett. 2007. V. 7, Iss. 8. P. 2307—2311. DOI: 10.1021/nl070915c
- Wang D., Song P. C., Liu C. H., Wu W., Fan S. S. Highly oriented carbon nanotube papers made of aligned carbon nanotubes // Nanotechnology. 2008. V. 19. P. 075609—075614. DOI: 10.1088/0957-4484/19/7/075609
- Zhao W., Tan H. T., Tan L. P., Fan S., Hng H. H., Boey Y. C. F., Beloborodov I., Yan Q. N-type carbon nanotubes/silver telluride nanohybridbuckypaper with a high-thermoelectric figure of merit // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. P. 4940—4946. DOI: 10.1021/am4059167
- Jia X., Chen Z., Suwarnasarn A., Rice L., Wang X., Sohn H., Zhang Q., Wu B. M., Wei F., Lu Y. High-performance flexible lithium-ion electrodes based on robust network architecture // Energy Environ. Sci. 2012. Iss. 5. P. 6845—6849. DOI: 10.1039/C2EE03110H
- Baughman R. H., Cui C., Zakhidov A. A., Iqbal Z., Barisci J. N., Spinks G. M., Wallace G. G., Mazzoldi A., De Rossi D., Rinzler A. G., Jaszchinski O., Roth S., Kertesz M. Carbon nanotube actuators // Science. 1999. V. 284, Iss. 5418. P. 1340—1344. DOI: 10.1126/science.284.5418.1340
- Chen I.-W. P., Liang Z., Wang B., Zhang C. Charge-induced asymmetrical displacement of an aligned carbon nanotube buckypa-

- per actuator // Carbon. 2010. V. 48, Iss. 4. P. 1064—1069. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.11.026
18. Rein M. D., Breuer O., Wagner H. D. Sensors and sensitivity: Carbon nanotube buckypaper films as strain sensing devices // Composites Sci. Technol. 2011. V. 71, Iss. 3. P. 373—381. DOI: 10.1016/j.compscitech.2010.12.008
19. Zhang D., Ryu K., Liu X., Polikarpov E., Ly J., Tompson M. E., Zhou C. Transparent, conductive, and flexible carbon nanotube films and their application in organic light-emitting diodes // Nano Lett. 2006. V. 6, Iss. 9. P. 1880—1886. DOI: 10.1021/nl0608543
20. Park J. G., Louis J., Cheng Q., Bao J., Smithyman J., Liang R., Wang B., Zhang C., Brooks J. S., Kramer L., Fanchasis P., Dorough D. Electromagnetic interference shielding properties of carbon nanotube buckypaper composites // Nanotechnology. 2009. V. 20, N 41. P. 415702—415708. DOI: 10.1088/0957-4484/20/41/415702
21. Han J.-H., Zhang H., Chen M.-J., Wang D., Liu Q., Wu Q.-L., Zhang Z. The combination of carbon nanotube buckypaper and insulating adhesive for lightning strike protection of the carbon fiber/epoxy laminates // Carbon. 2015. V. 94. P. 101—113. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.06.026
22. Zhang M., Fang S., Zakhidov A. A., Lee S. B., Aliev A. E., Williams C. D., Atkinson K. R., Baughman R. H. Strong, transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets // Science. 2005. V. 309, Iss. 5738. P. 1215—1219. DOI: 10.1126/science.1115311
23. Davies R. J., Riekel C., Koziol K. K., Vilatela J. J., Windle A. H. Structural studies on carbon nanotube fibres by synchrotron radiation microdiffraction and microfluorescence // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 1122—1128. DOI: 10.1107/S0021889809036280
24. Fischer J. E., Dai H., Thess A., Lee R., Hanjani N. M., Dehaas D. L., Smalley R. E. Metallic resistivity in crystalline ropes of single-wall carbon nanotubes // Phys. Rev. B. 1997. V. 55, Iss. 8. P. 4921—4924. DOI: 10.1103/PhysRevB.55.R4921
25. Lee R. S., Kim H. J., Fischer J. E., Lefebvre J., Radosavljević M., Hone J., Johnson A. T. Transport properties of a potassium-doped single-wall carbon nanotube rope // Phys. Rev. B. 2000. V. 61, Iss. 7. P. 4526—4529. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.4526
26. Behabtu N., Young C. C., Tsentalovich D. E., Kleinerman O., Wang X., Ma A. W. K., Bengio E. A., ter Waarbeek R. F., de Jong J. J., Hoogerwerf R. E., Fairchild S. B., Ferguson J. B., Maruyama B., Kono J., Talmon Y., Cohen Y., Otto M. J., Pasquali M. Strong, light, multifunctional fibers of carbon nanotubes with ultrahigh conductivity // Science. 2013. V. 339, Iss. 6116. P. 182—186. DOI: 10.1126/science.1228061
27. Ocsial. URL: <https://ocsial.com/ru/tubbox/>
28. Lee J., Lee D.-M., Kim Y.-K., Jeong H. S., Kim S. M. Significantly increased solubility of carbon nanotubes in superacid by oxidation and their assembly into high-performance fibers // Small. 2017. V. 13, Iss. 38. P. 1701131—1701138. DOI: 10.1002/smll.201701131
29. Bucossi A. R., Cress C. D., Schauerman C. M., Rossi J. E., Puchades I., Landi B. J. Enhanced electrical conductivity in extruded single-wall carbon nanotube wires from modified coagulation parameters and mechanical processing // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7, Iss. 49. P. 27299—27305. DOI: 10.1021/acsami.5b08668
30. Ramesh S., Ericson L. M., Davis V. A., Saini R. K., Kittrell C., Pasquali M., Billups W. E., Adams W. W., Hauge R. H., Smalley R. E. Dissolution of pristine single walled carbon nanotubes in superacids by direct protonation // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108, Iss. 26. P. 8794—8798. DOI: 10.1021/jp036971t
31. Zhou W., Vavro J., Guthy C., Winey K. I., Fischer J. E., Ericson L. M., Ramesh S., Saini R., Davis V. A., Kittrell C., Pasquali M., Hauge R. H., Smalley R. E. Single wall carbon nanotube fibers extruded from super-acid suspensions: Preferred orientation, electrical, and thermal transport // J. Appl. Phys. 2004. V. 95, Iss. 2. P. 649—655. DOI: 10.1063/1.1627457
32. Harutyunyan A. R., Chen G., Paronyan T. M., Pigos E. M., Kuznetsov O. A., Hewaparakrama K., Kim S. M., Zakharov D., Stach E. A., Sumanasekera G. U. Preferential growth of single-walled carbon nanotubes with metallic conductivity // Science. 2009. V. 326, Iss. 5949. P. 116—120. DOI: 10.1126/science.1177599
33. Zhang X., Li Q., Tu Y., Li Y., Coulter J. Y., Zheng L., Zhao Y., Jia Q., Peterson D. E., Zhu Y. Strong carbon-nanotube fibers spun from long carbon-nanotube arrays // Small. 2007. V. 3, Iss. 2. P. 244—248. DOI: 10.1002/smll.200600368
34. Kaiser A. B., Düsberg G., Roth S. Heterogeneous model for conduction in carbon nanotubes // Phys. Rev. B. 1998. V. 57, Iss. 3. P. 1418—1421. DOI: 10.1103/PhysRevB.57.1418
35. Steinmetz J., Glerup M., Paillet M., Bernier P., Holzinger M. Production of pure nanotube fibers using a modified wet-spinning method // Carbon. 2005. V. 43, Iss. 11. P. 2397—2400. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.03.047
36. Skákalová V., Kaiser A. B., Woo Y.-S., Roth S. Electronic transport in carbon nanotubes: From individual nanotubes to thin and thick networks // Phys. Rev. B. 2006. V. 74, Iss. 8. P. 085403—085412. DOI: 10.1103/PhysRevB.74.085403
37. Cambedouzou J., Sauvajol J.-L., Rahmani A., Flahaut E., Peigney A., Laurent C. Raman spectroscopy of iodine-doped double-walled carbon nanotubes // Phys. Rev. B. 2004. V. 69, Iss. 23. P. 235422—235427. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.235422
38. Tsebro V. I., Tonkikh A. A., Rybkovskiy D. V., Obratsova E. A., Kauppinen E. I., Obratsova E. D. Phonon contribution to electrical resistance of acceptor-doped single-wall carbon nanotubes assembled into transparent films // Phys. Rev. B. 2016. V. 94, Iss. 24. P. 245438—24546. DOI: 10.1103/PhysRevB.94.245438
39. Kivelson S., Heeger A. J. Intrinsic conductivity of conducting polymers // Synth. Met. 1988. V. 22, Iss. 4. P. 371—384. DOI: 10.1016/0379-6779(88)90108-7
40. Sheng P. Fluctuation-induced tunneling conduction in disordered materials // Phys. Rev. B. 1980. V. 21, Iss. 6. P. 2180—2195. DOI: 10.1103/PhysRevB.21.2180

*Работа выполнена при поддержке Государственной программы России (грант № 0306–2019–2019).*

*Статья поступила в редакцию 22 августа 2019 г.*

*Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2019, vol. 22, no. 2, pp. 104–111.  
DOI: 10.17073/1609-3577-2019-2-104-111

## Preparation and transport properties of oriented buckypapers with single walled carbon nanotubes

M. S. Galkov<sup>1,§</sup>, N. P. Stepina<sup>2</sup>, M. R. Predtechenskiy<sup>1</sup>,  
A. E. Bezrodny<sup>1</sup>, V. V. Kirienko<sup>2</sup>, A. V. Dvurechenskii<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*OCSiAl Group, 1804 Embarcadero Rd., Suite 202, Palo Alto, California 94303, USA*

<sup>2</sup>*Institute of Semiconductor Physics, 13 Lavrent'ev Ave., Novosibirsk 630090, Russia*

**Abstract.** Buckypapers (BP) with carbon nanotubes (CNT) are very promising for a lot of applications, in which their high conductance, strength and small weight are required. In this work, isotropic BP were prepared using the solution-based deposition that includes the single walled carbon nanotubes (SWCNT) dispersion and the dispersion filtration from a solvent. To increase the BP conductivity, the orientation of the SWCNT bundles composing BP and a following iodine doping were applied. The method of extrusion through the narrow (300 μm) gap was used for the SWCNT orientation. The temperature dependences of conductance for isotropic, oriented and doped BP were studied to understand the effect of CNT alignment and the mechanism of transport through SWCNT BP. It was shown that bundle orientation increases the BP conductivity from  $\sim 10^3$  S · cm<sup>-1</sup> to  $\sim 10^4$  S · cm<sup>-1</sup>, and iodine doping of oriented samples additionally increase the conductivity by an order. The fluctuation – assisted tunneling between CNT bundles was used to describe the mechanism of low temperature conductivity.

**Keywords:** oriented buckypapers, single-walled carbon nanotubes, iodine doping

### References

- Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, vol. 354, pp. 56–58. DOI: 10.1038/354056a0
- Yosida Y., Oguro I. Variable range hopping conduction in bulk samples composed of single-walled carbon nanotubes. *J. Appl. Phys.*, 1999, vol. 86, pp. 999–1003. DOI: 10.1021/1a401264r
- Takano T., Takenobu T., Iwasa Y. Enhancement of carrier hopping by doping in single walled carbon nanotube films. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2008, vol. 77, pp. 124709–124713. DOI: 10.1143/JPSJ.77.124709
- Skakalova V., Kaiser A. B., Osvath Z., Vertesy G., Biro L. P., Roth S. Ion irradiation effects on conduction in single-wall carbon nanotube networks. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 2008, vol. 90, pp. 597–602. DOI: 10.1007/s00339-007-4383-0
- Benoit J. M., Corraze B., Chauvet O. Localization, coulomb interactions and electrical heating in single-wall carbon nanotubes/polymer composites. *Phys. Rev. B*, 2002, vol. 65, pp. 241405–241408. DOI: 10.1103/PhysRevB.65.241405
- McIntosh G. C., Kim G. T., Park J. G., Krstic V., Burghard M., Jhang S. H., Lee S. W., Roth S., Park Y. W. Orientation dependence of magneto-resistance behaviour in a carbon nanotube rope. *Thin Solid Films*, 2002, vol. 417, pp. 67–71. DOI: 10.1016/S0040-6090(02)00592-8
- Hone J., Whitney M., Piskoti C., Zettl A. Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 1999, vol. 59, pp. 2514–2516. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.R2514
- Zhang J., Jiang D., Peng H.-X., Qin F. Enhanced mechanical and electrical properties of carbon nanotube buckypaper by in situ cross-linking. *Carbon*, 2013, vol. 63, pp. 125–132. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.06.047
- Chu H., Zhang Z., Liu Y., Leng J. Self-heating fiber reinforced polymer composite using meso/macropore carbon nanotube paper and its application in deicing. *Carbon*, 2014, vol. 66, pp. 154–163. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.08.053
- Gross A. J., Holzinger M., Cosnier S. Buckypaper bioelectrodes: Emerging materials for implantable and wearable biofuel cells. *Energy and Environmental Science*, 2018, vol. 11, pp. 1670–1687. DOI: 10.1039/C8EE00330K
- Chen I.-W. P., Liang R., Zhao H., Wang B., Zhang C. Highly conductive carbon nanotube buckypapers with improved doping stability via conjugational cross-linking. *Nanotechnology*, 2011, vol. 22, pp. 485708–485714. DOI: 10.1088/0957-4484/22/48/485708
- Wenjun Ma, Li Song, Rong Yang, Taihua Zhang, Yuanchun Zhao, Lianfeng Sun, Yan Ren, Dongfang Liu, Lifeng Liu, Jun Shen, Zhengxing Zhang, Yanjuan Xiang, Weiya Zhou, SiShen Xie. Directly synthesized strong, highlyconducting, transparent single-walled carbon nanotube films. *Nano Lett.*, 2007, vol. 7, no. 8, pp. 2307–2311. DOI: 10.1021/nl070915c
- Wang D., Song P. C., Liu C. H., Wu W., Fan S. S. Highly oriented carbon nanotube papers made of aligned carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 2008, vol. 19, pp. 075609–075614. DOI: 10.1088/0957-4484/19/7/075609
- Zhao W., Tan H. T., Tan L. P., Fan S., Hng H. H., Boey Y. C. F., Beloborodov I., Yan Q. N-type carbon nanotubes/silver telluride nanohybridbuckypaper with a high-thermoelectric figure of merit. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, vol. 6, pp. 4940–4946. DOI: 10.1021/am4059167
- Jia X., Chen Z., Suwarnasarn A., Rice L., Wang X., Sohn H., Zhang Q., Wu B. M., Wei F., Lu Y. High-performance flexible lithium-ion electrodes based on robust network architecture. *Energy Environ. Sci.*, 2012, no. 5, pp. 6845–6849. DOI: 10.1039/C2EE03110H
- Baughman R. H., Cui C., Zakhidov A. A., Iqbal Z., Barisci J. N., Spinks G. M., Wallace G. G., Mazzoldi A., De Rossi D., Rinzler A. G., Jaschinski O., Roth S., Kertesz M. Carbon nanotube actuators. *Science*, 1999, vol. 284, no. 5418, pp. 1340–1344. DOI: 10.1126/science.284.5418.1340
- Chen I.-W. P., Liang Z., Wang B., Zhang C. Charge-induced asymmetrical displacement of an aligned carbon nanotube buckypaper actuator. *Carbon*, 2010, vol. 48, no. 4, pp. 1064–1069. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.11.026
- Rein M. D., Breuer O., Wagner H. D. Sensors and sensitivity: Carbon nanotube buckypaper films as strain sensing devices. *Composites Science and Technology*, 2011, vol. 71, no. 3, pp. 373–381. DOI: 10.1016/j.compscitech.2010.12.008
- Zhang D., Ryu K., Liu X., Polikarpov E., Ly J., Tompson M. E., Zhou C. Transparent, conductive, and flexible carbon nanotube films and their application in organic light-emitting diodes. *Nano Lett.*, 2006, vol. 6, no. 9, pp. 1880–1886. DOI: 10.1021/nl0608543
- Park J. G., Louis J., Cheng Q., Bao J., Smithyman J., Liang R., Wang B., Zhang C., Brooks J. S., Kramer L., Fanchasis P., Dorough D. Electromagnetic interference shielding properties of car-

### Information about authors:

**Mikhail S. Galkov**<sup>1,§</sup>: Researcher (galkov.michael@gmail.com);  
**Natalia P. Stepina**<sup>2</sup>: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor, Senior Researcher (Nstepina@mail.ru); **Mikhail R. Predtechenskiy**<sup>1</sup>; **Alexander E. Bezrodny**<sup>1</sup>; **Viktor V. Kirienko**<sup>2</sup>; **Anatolii V. Dvurechenskii**<sup>2</sup>: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Corresponding Member RAS (anatoly\_dv@mail.ru)

§ Corresponding author

bon nanotube buckypaper composites. *Nanotechnology*, 2009, vol. 20, no. 41, pp. 415702—415708. DOI: 10.1088/0957-4484/20/41/415702

21. Han J.-H., Zhang H., Chen M.-J., Wang D., Liu Q., Wu Q.-L., Zhang Z. The combination of carbon nanotube buckypaper and insulating adhesive for lightning strike protection of the carbon fiber/epoxy laminates. *Carbon*, 2015, vol. 94, pp. 101—113. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.06.026

22. Zhang M., Fang S., Zakhidov A. A., Lee S. B., Aliev A. E., Williams C. D., Atkinson K. R., Baughman R. H. Strong, transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets. *Science*, 2005, vol. 309, no. 5738, pp. 1215—1219. DOI: 10.1126/science.1115311

23. Davies R. J., Riekel C., Koziol K. K., Vilatela J. J., Windle A. H. Structural studies on carbon nanotube fibres by synchrotron radiation microdiffraction and microfluorescence. *J. Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, pp. 1122—1128. DOI: 10.1107/S0021889809036280

24. Fischer J. E., Dai H., Thess A., Lee R., Hanjani N. M., Dehaas D. L., Smalley R. E. Metallic resistivity in crystalline ropes of single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 1997, vol. 55, no. 8, pp. 4921—4924. DOI: 10.1103/PhysRevB.55.R4921

25. Lee R. S., Kim H. J., Fischer J. E., Lefebvre J., Radosavljević M., Hone J., Johnson A. T. Transport properties of a potassium-doped single-wall carbon nanotube rope. *Phys. Rev. B*, 2000, vol. 61, no. 7, pp. 4526—4529. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.4526

26. Behabtu N., Young C. C., Tsentelovich D. E., Kleinerman O., Wang X., Ma A. W. K., Bengio E. A., ter Waarbeek R. F., de Jong J. J., Hoogerwerf R. E., Fairchild S. B., Ferguson J. B., Maruyama B., Kono J., Talmon Y., Cohen Y., Otto M. J., Pasquali M. Strong, light, multifunctional fibers of carbon nanotubes with ultrahigh conductivity. *Science*, 2013, vol. 339, no. 6116, pp. 182—186. DOI: 10.1126/science.1228061

27. Ocsial. URL: <https://ocsial.com/ru/tubbox/>

28. Lee J., Lee D.-M., Kim Y.-K., Jeong H. S., Kim S. M. Significantly increased solubility of carbon nanotubes in superacid by oxidation and their assembly into high-performance fibers. *Small*, 2017, vol. 13, no. 38, pp. 1701131—1701138. DOI: 10.1002/smll.201701131

29. Bucossi A. R., Cress C. D., Schauerman C. M., Rossi J. E., Puchades I., Landi B. J. Enhanced electrical conductivity in extruded single-wall carbon nanotube wires from modified coagulation parameters and mechanical processing. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, vol. 7, no. 49, pp. 27299—27305. DOI: 10.1021/acsami.5b08668

30. Ramesh S., Ericson L. M., Davis V. A., Saini R. K., Kittrell C., Pasquali M., Billups W. E., Adams W. W., Hauge R. H., Smalley R. E. Dissolution of pristine single walled carbon nanotubes in superacids by direct protonation. *J. Phys. Chem. B*, 2004, vol. 108, no. 26, pp. 8794—8798. DOI: 10.1021/jp036971t

31. Zhou W., Vavro J., Guthy C., Winey K. I., Fischer J. E., Ericson L. M., Ramesh S., Saini R., Davis V. A., Kittrell C., Pasqua-

li M., Hauge R. H., Smalley R. E. Single wall carbon nanotube fibers extruded from super-acid suspensions: Preferred orientation, electrical, and thermal transport. *J. Appl. Phys.*, 2004, vol. 95, no. 2, pp. 649—655. DOI: 10.1063/1.1627457

32. Harutyunyan A. R., Chen G., Paronyan T. M., Pigos E. M., Kuznetsov O. A., Hewaparakrama K., Kim S. M., Zakharov D., Stach E. A., Sumanasekera G. U. Preferential growth of single-walled carbon nanotubes with metallic conductivity. *Science*, 2009, vol. 326, no. 5949, pp. 116—120. DOI: 10.1126/science.1177599

33. Zhang X., Li Q., Tu Y., Li Y., Coulter J. Y., Zheng L., Zhao Y., Jia Q., Peterson D. E., Zhu Y. Strong carbon-nanotube fibers spun from long carbon-nanotube arrays. *Small*, 2007, vol. 3, no. 2, pp. 244—248. DOI: 10.1002/smll.200600368

34. Kaiser A. B., Düsberg G., Roth S. Heterogeneous model for conduction in carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 1998, vol. 57, no. 3, pp. 1418—1421. DOI: 10.1103/PhysRevB.57.1418

35. Steinmetz J., Glerup M., Paillet M., Bernier P., Holzinger M. Production of pure nanotube fibers using a modified wet-spinning method. *Carbon*, 2005, vol. 43, no. 11, pp. 2397—2400. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.03.047

36. Skákalová V., Kaiser A. B., Woo Y.-S., Roth S. Electronic transport in carbon nanotubes: From individual nanotubes to thin and thick networks. *Phys. Rev. B*, 2006, vol. 74, no. 8, pp. 085403—085412. DOI: 10.1103/PhysRevB.74.085403

37. Cambedouzou J., Sauvajol J.-L., Rahmani A., Flahaut E., Peigney A., Laurent C. Raman spectroscopy of iodine-doped double-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 2004, vol. 69, no. 23, pp. 235422—235427. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.235422

38. Tsebro V. I., Tonkikh A. A., Rybkovskiy D. V., Obraztsova E. A., Kauppinen E. I., Obraztsova E. D. Phonon contribution to electrical resistance of acceptor-doped single-wall carbon nanotubes assembled into transparent films. *Phys. Rev. B*, 2016, vol. 94, no. 24, pp. 245438—24546. DOI: 10.1103/PhysRevB.94.245438

39. Kivelson S., Heeger A. J. Intrinsic conductivity of conducting polymers. *Synth. Met.*, 1988, vol. 22, no. 4, pp. 371—384. DOI: 10.1016/0379-6779(88)90108-7

40. Sheng P. Fluctuation-induced tunneling conduction in disordered materials. *Phys. Rev. B*, 1980, vol. 21, no. 6, pp. 2180—2195. DOI: 10.1103/PhysRevB.21.2180

#### Acknowledgments.

*This work was supported by the Russian State Program (Grant No. 0306–2019–0019).*

*Received August 22, 2019*

\* \* \*