

PACS numbers: 61.05.cp, 61.48.De, 72.60.+g, 72.80.Rj, 72.80.Tm, 81.05.ub, 81.40.Rs

## Механізми електропровідності композиційних матеріалів на основі вуглецевих нанотрубок різного структурного складу

Т. А. Ленъ, Л. Ю. Мацуї, І. В. Овсієнко

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
вул. Володимирська, 64,  
01033 Київ, Україна*

Експериментально показано, що механізми електропровідності для нановуглецевих матеріалів, що містять вуглецеві нанотрубки, які мають різний структурно-фазовий склад, є різними. В рамках моделю з'єднань послідовних ефективних опорів з різними температурними залежностями опору виконано теоретичні розрахунки  $\rho(T)$ .

As shown, the mechanisms of electroconductivity for nanocarbon materials (NCM) with different structural and phase composition are different. Theoretical calculations of  $\rho(T)$  are performed within the scope of effective-resistance series-connections model for different temperature dependences of resistance.

Экспериментально показано, что механизмы проводимости для нанокуглеродных материалов, которые содержат углеродные нанотрубки, имеющие разный структурно-фазовый состав, являются разными. В рамках модели последовательных соединений эффективных сопротивлений с разными температурными зависимостями сопротивления сделаны теоретические расчеты  $\rho(T)$ .

**Ключові слова:** нановуглецевий матеріал, вуглецеві нанотрубки, електропровідність, слабка локалізація, стрибова провідність.

*(Отримано 12 листопада 2008 р.)*

### 1. ВСТУП

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) в останні роки привертають увагу багатьох дослідників завдяки широкому спектру можливостей їх використання, зокрема, в якості молекулярних приладів, сенсорів, газових накопичувачів, зондів електронних мікроскопів та багатьох

інших приладів. Завдяки своїм унікальним електронним властивостям ВНР можуть претендувати на роль головних «будівельних цеглин» наноелектроніки майбутнього.

Як відомо провідність ідеальної одностійної ВНР описується в рамках теорії одновимірної Латтінґерової рідини з ступеневою залежністю провідності від температур [1].

Для нановуглецевого матеріялу (НВМ), що містить багатостійні ВНР в літературі відсутній єдиний погляд на механізми електропровідності. В ряді робіт [2, 3] для НВМ пропонується стрибковий механізм провідності із змінною довжиною стрибка, причому як для двовимірного, так і для тривимірного випадку. В [4] автори описують температурну залежність електроопору в НВМ в рамках «двозонного» моделю провідності, який використовується для опису електротранспортних властивостей графітових матеріялів. Крім того, для деяких НВМ, що містять багатостійні ВНР, авторами [5, 6] спостерігалися аномальні температурні та польові залежності електроопору, які пов'язуються авторами з проявом квантового ефекту слабкої локалізації.

Таким чином, не зважаючи на значну кількість експериментальних результатів по дослідженню провідності в НВМ, що містить ВНР, в літературі відсутні статті, в яких би була проведена чітка кореляція між структурно-фазовим складом НВМ і характером та механізмами електропровідності в ньому.

Метою даної роботи було експериментальне дослідження температурної залежності електроопору в зразках НВМ різного структурно-фазового складу, виявлення механізмів провідності в них та встановлення взаємозв'язку між структурно-фазовим складом НВМ та механізмами провідності НВМ.

## 2. МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для досліджень електроопору були обрані два зразки НВМ: зразок #1 — вихідний НВМ, одержаний методом низькотемпературної конверсії монооксиду вуглецю СО в каталітичній процесі реакції  $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$  з використанням металу-каталізатору (ніклю), та зразок #2 — підданий хемічному обробленню та відпалений за температури  $550^\circ\text{C}$  вихідний НВМ.

На рисунку 1 наведено фрагменти дифрактограм для обох зразків. Як впливає з рисунку, для зразка #1 спостерігається слабка розмита 002-графітова лінія та інтенсивні лінії, що відповідають каталізатору ніклю. Термохемічне оброблення призводить до суттєвої зміни співвідношення інтенсивностей графітової лінії та ліній каталізатора. Інтенсивність графітової 002-лінії зростає. Кутове положення 002-лінії відповідає віддалі між шарами 0,37 нм. При цьому лінії каталізатора практично не спостерігаються.

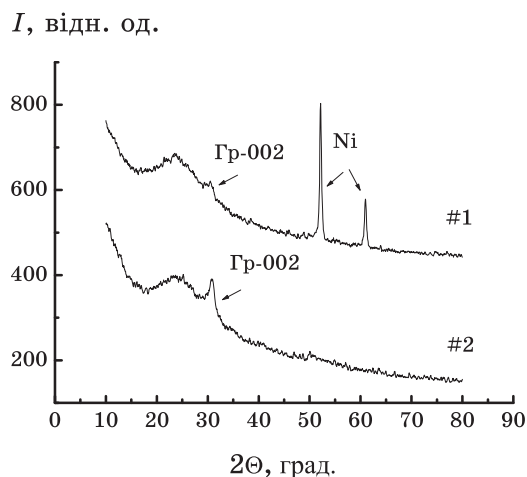


Рис. 1. Дифрактограми зразків НВМ.

Як показала проведена в [7, 8] детальна аналіза структурно-фазового складу зразків методом електронної мікроскопії, зразок #1 містить значну кількість фрактальних структур, частинок аморфного вуглецю з розміром до 500 нм, руркоподібні частинки діаметром 200–300 нм і довжиною до 1 мкм, а також великі частинки (до 20 мкм) металу-катализатора, також вкриті фрактальними утвореннями вуглецю.

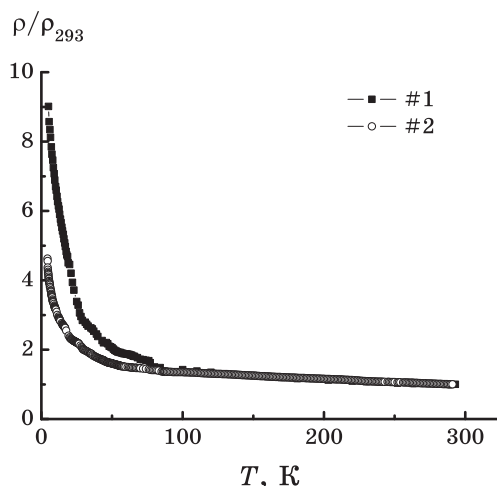
Зразок #2 містить значну кількість перекручених ниткоподібних утворень діаметром до 50 нм і довжиною до 1 мкм, вміст частинок металу в ньому суттєво менший, ніж в зразку #1. Таким чином, структурно-фазовий склад зразків #1 та #2 є різним.

Для вимірювання температурної залежності електроопору з порошків НВМ з додаванням зв'язувальної речовини (25% мас. полівінілацетату) були виготовлені методом холодного пресування зразки прямокутної форми з лінійними розмірами 15 мм×3,05 мм×(0,9±0,1) мм. Вимірювання електричного опору проводилося стандартною чотиризондовою методою в інтервалі температур 4,2–293 К. Методика вимірювання електроопору детально описана в [9].

### 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку 2 наведено одержані експериментально температурні залежності електроопору зразків НВМ, а в табл. 1 подано основні параметри електроопору для них.

Як впливає з рисунку та таблиці, для обох зразків спостерігаються значні зменшення питомого електроопору в температурному інтервалі від 4,2 до 50 К, при подальшому зростанні температури



**Рис. 2.** Температурна залежність питомого електроопору для зразків #1 та #2.

електроопір зменшується незначно. При цьому відношення  $\rho_{4.2}/\rho_{293}$  для зразка #2 майже в два рази менше, ніж для зразка #1.

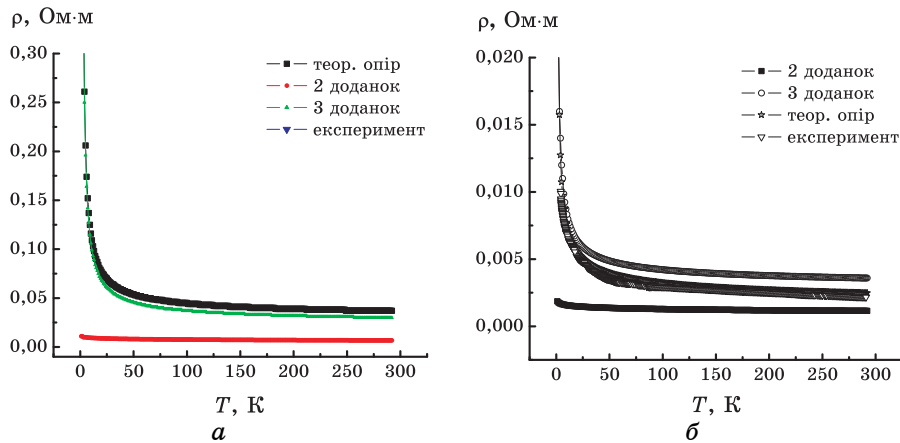
Для встановлення кореляції між структурно-фазовим складом зразків НВМ, що досліджуються, та механізмами провідності в них проведемо детальну аналізу температурної залежності питомого електроопору для кожного зразка НВМ.

Як впливає з даних структурно-фазової аналізи, НВМ, що досліджується, являє собою складну гетеросистему, до складу якої входять впорядкована (багатостінні ВНР та нанографіт) та неупорядкована (аморфний вуглець) вуглецеві фази, а також частинки металу-катализатора. Кожна з фаз, що присутні в НВМ, характеризується своїм механізмом провідності.

Для опису електрофізичних властивостей таких складних гетеросистем, що мають ділянки з різним типом провідності, був запропонований модель послідовних з'єднань ділянок з різним типом провідності. Даний модель передбачає, що кожна складова фаза НВМ характеризується ефективним опором із своєю температурною залежністю, причому, ефективні опори з'єднані послідовно. Такий модель вперше був запропонований для опису електроопору та термо-ерс неупорядкованого вуглецю в роботі [10]; аналогічний модель використовувався авторами в [11] для опису електроопору дефектних ВНР.

Згідно з запропонованим моделью електроопір НВМ можна записати у наступному вигляді:

$$\rho(T) = C_1\rho_m + C_2\rho_{loc} + C_3\rho_{disord}, \quad (1)$$



**Рис. 3.** Розраховані температурні залежності кожного з доданків електроопору для НВМ згідно з формулою (1): *a* — для зразка #1; *б* — для зразка #2.

де  $\rho_m(T) \propto T$  — металічний опір,  $\rho_{\text{disord}}$  містить два доданки, що описують опір неупорядкованої вуглецевої фази:  $\rho_{\text{disord}}(T) = \rho_{1/4}(T) + \rho_{1/2}(T)$ . Для аморфних вуглеців характерною є стрибова провідність із змінною довжиною стрибка. Такий же механізм провідності спостерігався рядом авторів для багатостінних дефектних ВНР. В режимі стріркової провідності зі змінною довжиною стрибка для 3D системи опір залежить від температури за законом:

$$\rho_{1/4}(T) = \rho_0 \exp \left[ \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right], \quad (2)$$

де  $\rho_0$  та  $T_0$  — сталі величини, причому  $T_0$  пов'язана із радіусом льюкалізації та густиною станів на Ферміївому рівні. При низьких температурах для таких матеріалів характерним є формування Кульонової щілини; при цьому електроопір, згідно з моделлю Ефроса–Шкловського, залежить від температури як

$$\rho_{1/2} = \rho_{02} \exp \left[ \left( \frac{T_{02}}{T} \right)^{1/2} \right], \quad (3)$$

де  $\rho_{02}$  та  $T_{02}$  — також сталі величини. Другий доданок у формулі (1)  $\rho_{\text{loc}}$  пов'язаний з явищем слабкої льюкалізації носіїв заряду у слабко впорядкованих системах. Аномальні температурні та польові залежності електроопору, пов'язані з проявом квантового ефекту слабкої льюкалізації носіїв заряду, який спостерігався авторами для НВМ, що містять багатостінні ВНР, в [5, 6]. В запропонованому моделю передбачається, що внесок опору кожної з фаз в загальний опір системи

ТАБЛИЦЯ.

Зразок	$\rho_{293}$ , Ом·м	$\rho_{4,2}$ , Ом·м	$\rho_{4,2}/\rho_{293}$	$\rho_0$ , Ом·м	$C_2$	$C_3$
#1	$1,83 \cdot 10^{-2}$	$1,96 \cdot 10^{-1}$	10,73	0,196	$-3,1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$
#2	$2,22 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	4,52	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$-1 \cdot 10^{Q1}$	$6,3 \cdot 10^{-1}$

визначається відносним вмістом кожної з фаз, тому в формулі (1) присутні вагові коефіцієнти  $C_i$ , які відображають відносний вміст кожної з фаз. Відмітимо, що згідно з даними електронно-мікроскопічних досліджень, жодна з фаз у НВМ, яка досліджується, зокрема метал-катализатор в зразку #1, не утворюють неперервного кластеру через весь зразок. Враховуючи цей факт, а також те, що величина  $\rho_m(T)$  в (1) на декілька порядків менша, ніж інші доданки, в першому наближенні внеском першого доданку в (1) можна знехтувати.

Використовуючи експериментальні дані температурної залежності електроопору були оцінені значення вагових коефіцієнтів  $C_2$  та  $C_3$  для обох зразків, які наведено в табл. Як впливає з таблиці, відношення вагових коефіцієнтів  $C_2/C_3$  складає для зразка #1 0,024, а для зразка #2 —  $C_2/C_3 = 0,16$ . Таку різницю у співвідношенні вагових коефіцієнтів, що відповідають внеску різних механізмів провідності, можна трактувати таким чином: для зразка #2 прояв ефекту слабкої локалізації (який є характерним для слабо впорядкованих систем) більш суттєвий, ніж для першого зразка, для якого основним механізмом провідності є стрибковий із змінною довжиною стрибка, що характерно для розупорядкованих систем. Таке твердження повністю корелює з даними структурно-фазової аналізи, яка виявила, що в зразку #1 відносний вміст аморфного вуглецю суттєво більший, ніж в зразку #2, підданому термохімічному обробленню.

Через використання оцінених значень вагових коефіцієнтів були розраховані температурні залежності кожного з доданків електроопору для обох зразків, які наведено на рис. 3. З рисунку 3 видно, що для зразка #1 величина доданку, що пов'язаний з ефектом слабкої локалізації, суттєво менша за величину третього доданку, що пов'язаний з явищем стрибкової провідності. Для зразка #2 внесок доданку із розрахунків з формули (1), що характеризує явище слабкої локалізації більш суттєвий, ніж величина доданку, що пов'язаний із стрибковою провідністю. Теоретично розраховані температурні криві питомого електричного опору співпадають з експериментальними кривими опору для обох зразків, що є підтвердженням правильності вибору моделю послідовних з'єднань ділянок ефективних опорів з різним типом провідності.

#### 4. ВИСНОВКИ

Виконані експериментальні дослідження і теоретичні розрахунки

показали, що опір НВМ визначається відносним співвідношенням фаз, що входять до складу НВМ. Для матеріялу, що має більший відносний вміст неупорядкованої вуглецевої фази характерним є стрибковий механізм провідності із змінною довжиною стрибка. Для НВМ, що містить у своєму складі в достатній кількості впорядковану вуглецеву фазу, зокрема, багатостінні ВНР, прояв ефекту слабкої локалізації носіїв струму, що є характерною для слабковпорядкованих систем, є більш суттєвим. Як показали розрахунки, запропонований модель послідовних з'єднань ефективних опорів з різним типом провідності для опису провідності добре описує провідність НВМ з різним структурно-фазовим складом.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennet, H. F. Ghaemi, and T. Thio, *Nature*, **382**: 54 (1996).
2. M. Shiraishi and M. Ata, *Synth. Met.*, **128**: 235 (2002).
3. B. Liu, B. Sundqvist, and O. Andersson, *Sol. State Commun.*, **118**: 31 (2001).
4. S. N. Song, X. K. Wang, R. P. H. Chang, and J. B. Ketterson, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, No. 5: 697 (1994).
5. R. Tarkianen, M. Ahlskog, and A. Zuizin, *Phys. Rev. B*, **69**: 033402 (2004).
6. G. C. McIntosh, G. T. Kim, J. G. Park, V. Krstic, M. Burghard, S. H. Jhang, S. W. Lee, S. Roth, and Y. W. Park, *Thin Solid Films*, **417**: 67 (2002).
7. Т. А. Лень, І. В. Овсієнко, Л. Ю. Мацуй, А. І. Брусиловець, Л. М. Капітанчук, *Фізика і хімія твердого тіла*, **6**, № 4: 680 (2005).
8. I. V. Ovsiyenko, T. A. Len, L. Yu. Matzui, O. A. Golub, Yu. I. Prylutsky, and P. Eklund, *Materials Science and Engineering C*, **26**: 1180 (2006).
9. Л. Ю. Мацуй, Л. Л. Вовченко, І. В. Дворкіна, *УФЖ*, **40**, №1–2: 107 (1995).
10. Л. Ю. Мацуй, Л. Л. Вовченко, І. В. Овсієнко, *ФНТ*, **26**, вып. 1: 70 (2000).
11. A. B. Kaiser, G. U. Flanagan, D. M. Stewart, and D. Beaglehole, *Synthetic Metals*, **117**: 67 (2001).