

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА БУМАГИ, СОСТОЯЩЕЙ ИЗ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Е. Н. Ткачев^{a}, Т. И. Буряков^b, В. Л. Кузнецов^c, С. И. Мосеев^c,
И. Н. Мазов^c, С. И. Попков^d, К. А. Шайхутдинов^d*

^a *Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

^b *Обособленное структурное подразделение
«Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета»
634050 Томск, Россия*

^c *Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

^d *Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия*

Статья написана по материалам доклада
на 36-м Совещании по физике низких температур
(Санкт-Петербург, 2–6 июля 2012 г.)

Исследована электропроводность $\sigma(T)$ в интервале температур 4.2–295 К и магнитосопротивление $\rho(B)$ при разных температурах в магнитных полях до 9 Тл бумаги, состоящей из многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ). На температурной зависимости электропроводности бумаги $\sigma(T)$ наблюдаются двумерные квантовые поправки к проводимости ниже 10 К. Из зависимостей отрицательного магнитосопротивления $\rho(B)$ бумаги при различных температурах были оценены длины сбоя фазы волновой функции электронов проводимости L_φ и получена зависимость от температуры $L_\varphi = \text{const} \cdot T^{-p/2}$, где $p \approx 1/3$. Подобные зависимости проводимости $\sigma(T)$, магнитосопротивления $\rho(B)$ и длины сбоя фазы $L_\varphi(T)$ наблюдали и для исходных порошков МУНТ, использованных для получения бумаги.

DOI: 10.7868/S004445101305025X

Для приложений, использующих свойства углеродных нанотрубок, наиболее перспективными являются композитные материалы на их основе [1]. В настоящее время ведутся интенсивные исследования по разработке и изучению свойств таких материалов для различных областей применения. Большая часть исследований направлена на изучение изменения свойств композитов с относительно низкими концентрациями введенных в них нанотрубок [2, 3]. При этом исследования свойств композитов на основе нанотрубок с малым включением связующего материала, не освещены должным образом. Бумага, со-

стоящая из многослойных углеродных нанотрубок с малым содержанием или без содержания связующего материала, совмещает в себе и уникальные свойства исходных нанобъектов, и свойства массивного материала (пленка). Поэтому бумага является более удобным материалом для использования в прикладных целях по сравнению с исходными трубками. Применение бумаги возможно при катализе, ультрафильтрации, в суперконденсаторах, электродах, при отводе тепла и др. Одним из уникальных свойств как углеродных нанотрубок, так и бумаги на их основе являются высокие значения электро- и теплопроводности. Тем не менее, в науке остаются недостаточно освещенными вопросы, связанные с электронным транспортом в бумаге. Систематических исследований электронного транспорта в бумаге, состоящей из многослойных углеродных нанотру-

*E-mail: etkachev@niic.nsc.ru

бок с контролируемым распределением по диаметру, на данный момент не проведено, так как не отслеживается диаметр используемых нанотрубок, наличие примесей и других фаз углерода [4–7]. Мы исследовали электрофизические свойства бумаги, состоящей из многослойных углеродных нанотрубок с достаточно узким распределением по диаметру, и выявляли различия электронного транспорта в исходных многослойных углеродных нанотрубках и в бумаге на их основе.

Для получения углеродной нанобумаги были использованы углеродные нанотрубки со средним диаметром $(20-22) \pm 8$ нм, полученные каталитическим разложением этилена на катализаторе FeCo при $680-700^\circ\text{C}$. Данный тип катализатора и специально подобранные условия синтеза обеспечивают получение нанотрубок с узким распределением по диаметру и с низким содержанием примесей других форм углерода. Полученные многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) (рис. 1а, на вставке показано распределение диаметров нанотрубок) были очищены от примесей катализатора кипячением в соляной кислоте (15 %) в течение трех часов и отмыты до нейтрального значения pH дистиллированной водой. Средний диаметр МУНТ был измерен путем статистического анализа электронно-микроскопических изображений (400–500 отдельных МУНТ).

Для получения бумаги на основе углеродных нанотрубок (рис. 1б) навеску МУНТ помещали в водоохлаждаемый реактор, заливали 50 мл деионизированной воды и подвергали ультразвуковой обработке в течение 30 минут. Поливиниловый спирт (ПВС) был использован в качестве ПАВ для улучшения диспергируемости углеродных нанотрубок и получения стабильной суспензии. После ультразвуковой обработки полученную суспензию фильтровали на фторопластовой мембране (диаметр отверстий 0.45 мкм) с использованием водоструйного насоса. Полученный на фильтре плотный осадок промывали горячей водой и ацетоном для удаления остатков ПВС, после чего сушили на воздухе.

Исходные образцы МУНТ представляли собой рыхлые порошки. Для измерений электросопротивления порошки запрессовывали в стеклянные цилиндры 2 мм × 10 мм. Контакты к образцу подводили прижимным методом серебряной проволокой толщиной 0.1 мм. Для осуществления контакта образца с проволокой порошок поджимали по торцам стеклян-

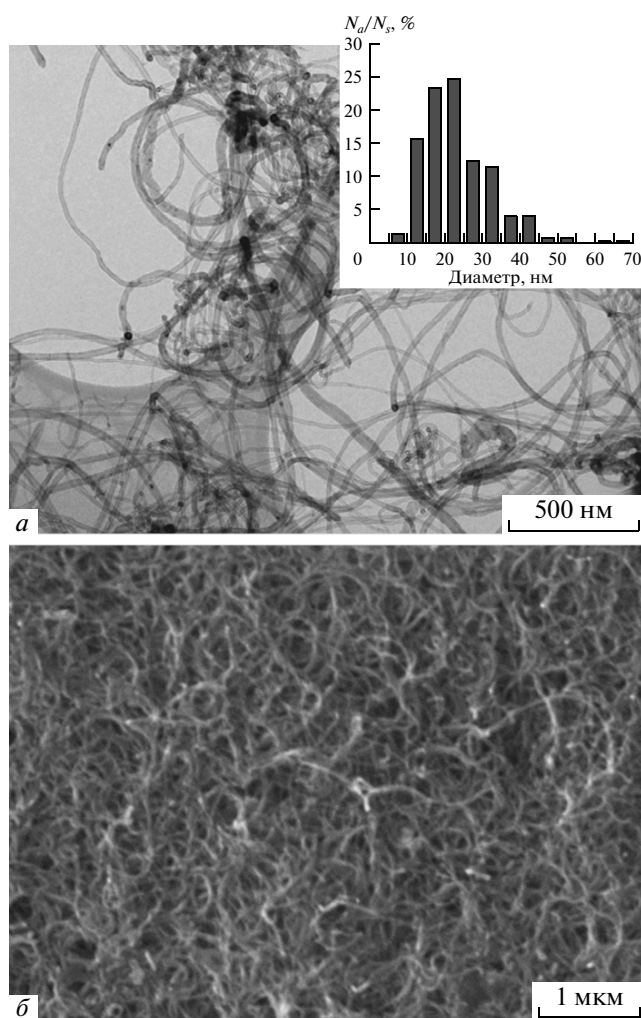


Рис. 1. а) Электронно-микроскопические изображения многослойных углеродных нанотрубок со средним диаметром $(20-22) \pm 8$ нм (просвечивающий электронный микроскоп JEM-2010). На вставке представлено статистическое распределение диаметров МУНТ. б) Электронно-микроскопические изображения образцов бумаги, полученной из многослойных углеродных нанотрубок со средним диаметром $(20-22) \pm 8$ нм (растровый электронный микроскоп JSM6460LV)

ного цилиндра до тех пор, пока электросопротивление образца почти переставало изменяться при увеличении степени сжатия (не более 100 атм.). При такой методике измерения проводимости возникает вопрос о контактном сопротивлении между гранулами порошка, в случае материала из нанотрубок — это контакт между нанотрубками. Данная методика измерения исследуемых образцов, безусловно, не позволяет получить абсолютное значение удельной проводимости материала. Это связано с тем, что в

данной конфигурации образца для него характерно иное распределение линий тока по сравнению с монокристаллическим образцом и его классической четырехконтактной схемой измерения. Сама проводимость зависит от степени поджатия порошка по торцам стеклянного цилиндра. Тем не менее, подобные измерения позволяют отследить тенденцию изменения проводимости при изменении температуры, магнитного поля, целенаправленном изменении характеристик материала (дефектность, допирование и др.). Приведем простые оценки и рассуждения, показывающие, что основной вклад в измеряемое сопротивление вносят сами объекты (нанотрубки), а не контакты между ними. Сопротивление квазидвумерного графита и многослойных углеродных нанотрубок имеет анизотропию. Для нанотрубок анизотропия ρ_c/ρ_{ab} составляет величину порядка 100. Расстояние между нанотрубками не может быть меньше межслоевого расстояния 0.344 нм, поэтому для оценки возьмем длину контакта, равную $r = 0.35$ нм. Площадь контакта для оценки пусть будет $s = 10$ нм². Характеристики многослойной углеродной нанотрубки следующие: внешний диаметр 20 нм, внутренний диаметр 10 нм, длина $L = 1000$ нм. Тогда площадь сечения трубки $S \approx 30$ нм², если считать, что ток протекает приблизительно по пяти внешним слоям. Отношение сопротивления контакта к общему сопротивлению трубки

$$R_{cont}/R_{tube} = \frac{\rho_c}{\rho_{ab}} \frac{r}{L} \frac{S}{s} \approx 0.1,$$

т. е. вклад контакта в общее сопротивление составляет не более 10 %.

Этот результат также согласуется с результатами других работ. Авторы работы [8] исследовали четырехконтактным методом сопротивление между слоями многослойной углеродной нанотрубки. Экспериментально полученное значение этого сопротивления приблизительно равно 10 кОм/мкм, что подтверждается численными расчетами перехода электронов между соседними π -орбиталями двух слоев. При этом сопротивление между слоями не зависит от температуры, а определяется только тунелированием электронов между π -орбиталями соседних слоев. Что касается измерений сопротивления отдельных многослойных углеродных нанотрубок, то в первых работах [9–12] значения сопротивления сильно различались и имели большую величину (10–1000 МОм). Результаты этих измерений, вероятно, связаны с плохим контактом с нанотрубками в силу несовершенства методики измерений. Были проделаны измерения [13, 14], в которых осу-

ществлен контакт электродов с внутренними слоями трубки, и чем он был лучше, тем меньше было измеряемое значение сопротивления (~ 1 кОм). Также в работах [15, 16] измерения показали очень низкое значение сопротивления — порядка 10 Ом. В случае используемой нами методики измерения сопротивления образцов (прессование материала в стеклянном цилиндре) контакты между нанотрубками осуществлялись только поверхностными слоями. Поэтому для наших оценок значения сопротивления многослойной нанотрубки описанные выше измерения не подходят. Так, в нескольких работах осуществлялся качественный контакт к поверхностным слоям каталитической многослойной углеродной нанотрубки и среднее значение сопротивления трубки составляло около 50–60 кОм/мкм [17, 18]. Таким образом, вклад контакта в общее сопротивление составляет приблизительно 15–20 %.

Контакты к бумаге, состоящей из многослойных углеродных нанотрубок, подводили медной проволокой диаметром ~ 0.1 мм и крепились к образцу (1 мм \times 4 мм \times 0.4 мм) с помощью серебряной пасты. Используя описанные выше рассуждения о вкладе сопротивления контакта между нанотрубками, можно сказать, что основной вклад в сопротивление бумаги дают именно нанотрубки, а не контакты между ними.

Исследования электронного транспорта были сделаны на установке Physical Property Measurement System (PPMS) Quantum Design. Измерения электросопротивления $\rho(T)$ проводили по четырехконтактной схеме в интервале температур 4.2–295 К. Измерения магнитосопротивления $\rho(B)$ проводились в магнитных полях до 9 Тл. Магнитное поле разной полярности прикладывалось перпендикулярно направлению тока. Результат измерения магнитосопротивления усреднялся по различным полярностям поля, чтобы исключить холловский вклад.

На рис. 2а представлена температурная зависимость проводимости бумаги, состоящей из МУНТ, в интервале температур от 4.2 К до 295 К. Сплошной линией показана аппроксимация регулярной части экспериментальных данных при $T > 50$ К в предположении ее выхода на постоянное значение при температурах вблизи 0. Почти постоянная зависимость проводимости при температурах ниже 30 К характерна для идеального квазидвумерного графита.

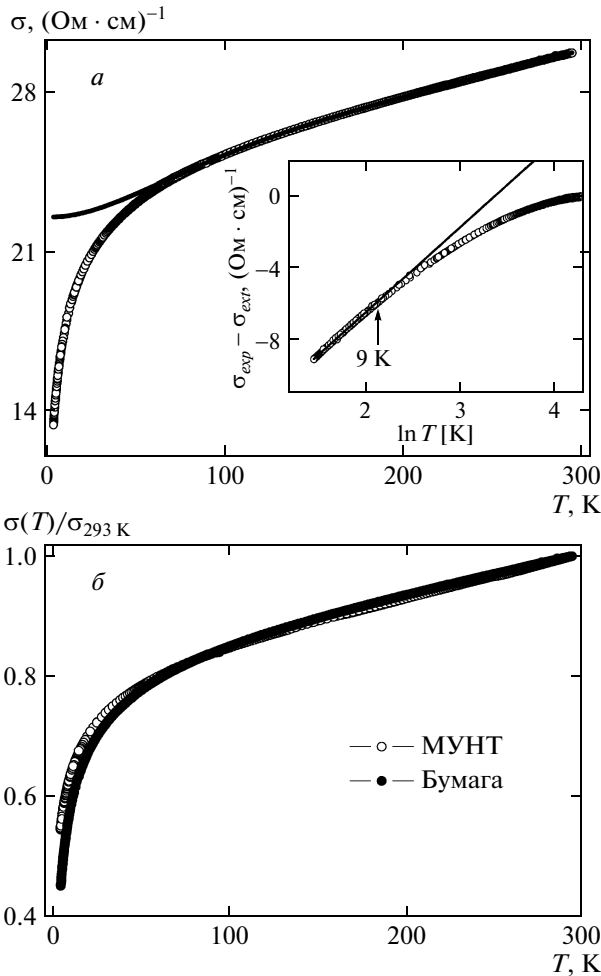


Рис. 2. а) Температурная зависимость проводимости $\sigma(T)$ для бумаги, состоящей из многослойных углеродных нанотрубок диаметром $(20\text{--}22) \pm 8$ нм. Сплошная линия — аппроксимация регулярной части экспериментальных данных $\sigma(T)$ выше 50 К в предположении ее выхода на постоянное значение вблизи $T = 0$. На вставке — зависимость поправки к проводимости для бумаги $\sigma_{exp}(T) - \sigma_{ext}(T)$ от логарифма температуры $\ln T$. б) Температурная зависимость нормированной проводимости $\sigma(T)/\sigma_{293\text{ К}}$ для многослойных углеродных нанотрубок диаметром $(20\text{--}22) \pm 8$ нм и бумаги на их основе

Приведем простые рассуждения, позволяющие качественно объяснить температурную зависимость проводимости в области температур 0–300 К для бездефектного квазидвумерного графита. Валентная зона и зона проводимости графита пересекаются. Поясним этот факт подробнее. Графит является полуметаллом (энергия Ферми $E_F \sim k_B T$). Зонная структура одного графитового слоя (графена) пред-

ставляет собой зонную структуру бесщелевого полупроводника [19], т. е. валентная зона касается зоны проводимости. В случае квазидвумерного графита межслоевое взаимодействие приведет к пересечению зон проводимости и валентной. При $T = 0$ концентрация дырочных носителей тока в валентной зоне равна концентрации электронных носителей тока в зоне проводимости, т. е. область пересечения зон наполовину заполнена. При комнатной температуре ($T \neq 0$) происходит перенос электронов из валентной зоны в зону проводимости, в результате чего концентрация носителей тока n растет на масштабе порядка $k_B T$ ($\Delta n/n \propto k_B T/E_F$, где Δn — изменение концентрации носителей), так как $E_F \sim k_B T$. Следовательно, по формуле Друде растет проводимость ($\sigma = ne^2\tau/m$, m — эффективная масса, τ — время релаксации импульса). А при низких температурах, когда $E_F \gg k_B T$ (т. е. $n \gg \Delta n$), проводимость остается постоянной и связана с рассеянием носителей тока на дефектах решетки, примесях, изотопах и нулевых колебаниях решетки.

Известно [20], что электронная структура многослойных углеродных нанотрубок, содержащих более 20 слоев, подобна структуре двумерного графита. Следовательно, чтобы найти поправку к проводимости бумаги мы можем сравнить построенную нами кривую с характерной температурной зависимостью проводимости идеального графита, полученной аппроксимацией экспериментальных данных проводимости бумаги при температурах выше 50 К. Разность экспериментальных данных и аппроксимации регулярной части и будет искомым поправкой к проводимости. На вставке рис. 2а показана поправка к проводимости в области температур от 4.2 К до 50 К, которая с понижением температуры увеличивается логарифмически $\sigma_{exp}(T) - \sigma_{ext}(T) \sim \ln T$ ниже 9 К, где σ_{exp} — экспериментальное значение проводимости, σ_{ext} — экстраполированное значение проводимости. В неупорядоченных системах диффузное движение носителей тока может осуществляться по траекториям с самопересечением, в результате чего появляется квантовая интерференция волновых функций невзаимодействующих электронов — так называемые эффекты слабой локализации. Это приводит к тому, что к классической проводимости (определяемой формулой Друде) добавляется вклад квантовых поправок, который зависит от температуры, магнитного поля и других параметров. Эффекты слабой локализации в двумерном случае зависят от температуры логарифмически [21]. Следовательно, для экспериментальной зависимости проводимости бумаги, состоящей из МУНТ, от температуры

характерны двумерные квантовые поправки ниже температуры порядка 9 К. Это также объясняется тем, что при понижении температуры характерные длины квантовых поправок возрастают как

$$L_T = \left(\frac{\hbar D}{k_B T} \right)^{1/2}, \quad L_\varphi = (D\tau_\varphi)^{1/2},$$

$$\tau_\varphi \sim \text{const} \cdot T^{-p},$$

где D — коэффициент диффузии, τ_φ — время сбоя фазы волновой функции электронов проводимости. Если они становятся больше, чем один характерный размер системы, то квантовые поправки можно считать двумерными. В нашем случае этот параметр — межслоевое расстояние, равное 0.344 нм для МУНТ, а длина сбоя фазы волновой функции электронов проводимости $L_\varphi \approx 13.5$ нм при температуре 7 К больше (значение L_φ взято из анализа зависимости магнитосопротивления бумаги, приведенного ниже).

Температурная зависимость проводимости исходных МУНТ $\sigma(T)$ подобна зависимости для бумаги. Для исходных МУНТ также наблюдаются двумерные квантовые поправки к проводимости при температурах ниже 20 К. Зависимость для исходных МУНТ можно посмотреть в нашей работе [22]. Если температурные зависимости проводимости $\sigma(T)$ для МУНТ и бумаги на их основе нормировать на значение проводимости при комнатной температуре $\sigma_{293\text{ К}}$, то углы наклона кривых в интервале температур 100–293 К будут совпадать (рис. 2б). При одинаковом изменении $k_B T$ угол наклона по формуле Друде является характеристикой концентрации носителей тока n_0 при $T = 0$. Это означает, что концентрация носителей тока n_0 у исходных МУНТ и бумаги на их основе одинакова. Стоит отметить, что амплитуда вклада квантовых поправок к температурной зависимости проводимости бумаги больше амплитуды вклада поправок для исходных нанотрубок примерно на 10 % (рис. 2б).

На рис. 3 представлены зависимости поправки к относительной проводимости $\sigma(B)/\sigma(0) - 1$ от магнитного поля B при различных температурах для каталитических многослойных углеродных нанотрубок и бумаги на их основе. Зависимость проводимости от магнитного поля $\sigma(B)$ для эффектов слабой локализации обусловлена подавлением квантовых поправок магнитным полем. При включении магнитного поля происходит уменьшение количества интерференций волновых функций электронов проводимости, и поэтому зависимость проводимости $\sigma(B)$ положительна. Амплитуда поправки для бумаги (рис. 3)

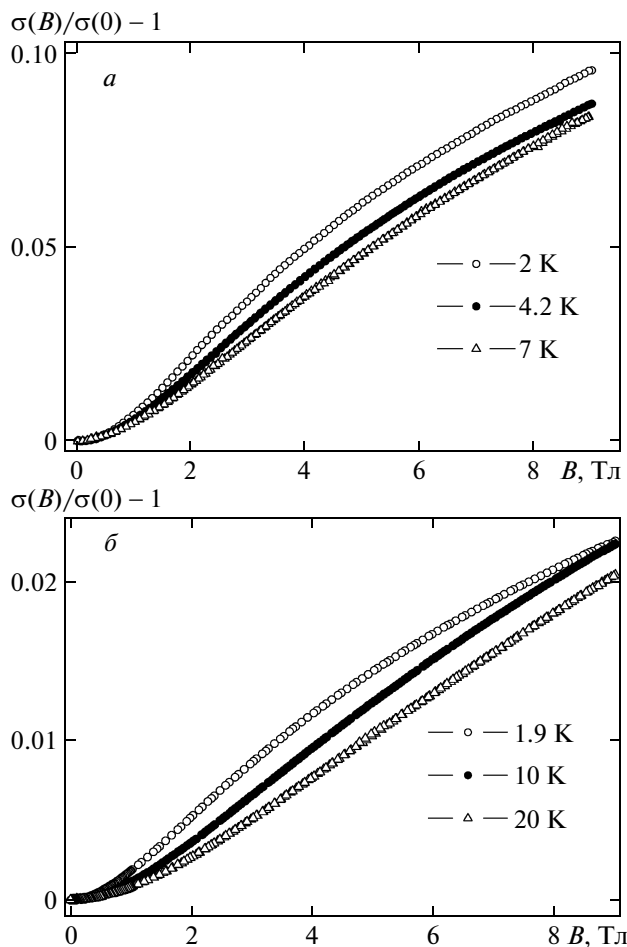


Рис. 3. Зависимости поправки к проводимости $\sigma(B)/\sigma(0) - 1$ от магнитного поля B при различных температурах для бумаги (а) и многослойных углеродных нанотрубок диаметром $(20-22) \pm 8$ нм (б)

больше, так как вклад квантовых поправок в температурную зависимость проводимости для бумаги больше, чем для исходных порошков МУНТ. Аппроксимацию экспериментальных данных на рис. 3 проводили с использованием выражения для квантовых поправок эффектов слабой локализации к магнитопроводимости в двумерном случае [23]:

$$\Delta\sigma^{WL}(B) = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} Y \left(\frac{4eDB}{\hbar c} \tau_\varphi \right),$$

где

$$\Delta\sigma(B) = \sigma(B) - \sigma(B = 0),$$

$$Y(x) = \ln x + \psi(1/2 + 1/x),$$

$\psi(y)$ — логарифмическая производная гамма-функции Эйлера. Перед этим значения функции $Y(x)$ вычисляли численным методом в программной среде

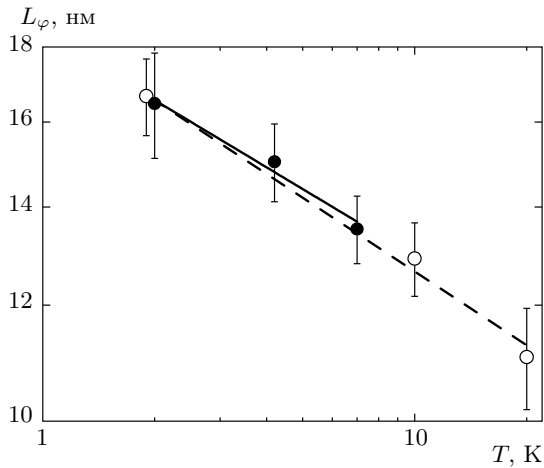


Рис. 4. Температурная зависимость длины сбоя фазы $L_\varphi(T)$ для бумаги (черные точки), многослойных углеродных нанотрубок диаметром $(20-22) \pm 8$ нм (светлые точки). Сплошная линия — аппроксимация $L_\varphi(T) \sim T^{-P/2}$ для бумаги, $P = 0.305 \pm 0.044$; прерывистая — аппроксимация L_φ для МУНТ, $P = 0.335 \pm 0.027$

Marle. Эти численные значения аппроксимировали в программной среде Origin полиномами различной степени. После этого экспериментальные данные обрабатывали полученной полиномиальной зависимостью с двумя параметрами. В первый параметр входил множитель перед функцией $Y(x)$. Вторым параметром — $4eD\tau_\varphi/\hbar c$, он полностью входит в длину сбоя фазы $L_\varphi = (D\tau_\varphi)^{1/2}$. Таким образом, варьируя два параметра и сопоставляя теоретическую зависимость $\Delta\sigma^{WL}(B)$ и полученные экспериментальные данные (рис. 3), мы получаем значения длины сбоя фазы L_φ при заданной температуре. Результат такой аппроксимации — температурная зависимость длины сбоя фазы $L_\varphi(T)$, которая показана на рис. 4. Сплошная линия на рис. 4 — аппроксимация зависимости $L_\varphi(T) = \text{const} \cdot T^{-P/2}$. Параметр $P = 0.335 \pm 0.027$ для МУНТ и $P = 0.305 \pm 0.044$ для бумаги, состоящей из МУНТ. Таким образом, для наших образцов параметр $P \approx 1/3$. Если изменения фазы волновой функции связаны с неупругими рассеяниями электронов самих с собой, то параметр $P = 2/3$ в одномерном случае и $P = 1$ в двумерном. Для наших материалов зависимость длины сбоя фазы от температуры гораздо слабее, $L_\varphi \sim (T^{-1/3})^{1/2}$. В работе [24] авторы получили сравнимый с нашими результатами параметр $P = 0.36 \pm 0.07$, исследуя магнитосопротивление отдельных сильнодефектных каталитических многослойных углеродных

нанотрубок. Авторы работы [24] предполагают, что такая слабая зависимость длины сбоя фазы от температуры $L_\varphi(T)$ связана с приближением к режиму сильной локализации, при которой используемая нами теоретическая модель начинает плохо описывать экспериментальные результаты. Сильная локализация может проявляться из-за того, что мы, как и авторы работы [24], исследуем более дефектные каталитические МУНТ по сравнению с электродуговыми МУНТ, которые синтезируются при более высокой температуре.

В работе изучены электрофизические свойства каталитических многослойных углеродных нанотрубок близкого диаметра $(20-22) \pm 8$ нм без примесей других фаз углерода, а также бумаги на основе этих нанотрубок. На температурных зависимостях проводимости МУНТ и бумаги, состоящей из МУНТ, наблюдается вклад двумерных квантовых поправок к проводимости ниже температуры 10–15 К. Как и предсказывает теория квантовых поправок, для двумерного случая соответствующая добавка к проводимости логарифмически зависит от температуры, это так называемые эффекты слабой локализации. Концентрация носителей тока у исходных МУНТ и бумаги на их основе одинакова. В рамках эффектов слабой локализации аппроксимации вклада в магнитопроводимость МУНТ и бумаги на основе МУНТ дают схожую температурную зависимость длины сбоя фазы $L_\varphi(T) = \text{const} \cdot T^{-P/2}$, где $P \approx 1/3$.

Авторы выражают благодарность А. В. Ищенко и Н. А. Рудиной за получение электронно-микроскопических изображений МУНТ и бумаги на их основе, а также А. Н. Лаврову и А. И. Романенко за полезное обсуждение полученных результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-02-90817-мол_рф_нр), в рамках Программы фундаментальных исследований президиума РАН № 24.46 и интеграционного проекта СО РАН № 36.

ЛИТЕРАТУРА

- *Carbon Nanotechnology: Recent Developments in Chemistry, Physics, Materials Science and Device Applications*, ed. by L. Dai, Elsevier, Amsterdam (2006).

- . A. I. Oliva-Avile's, F. Avile's, and V. Sosa, Carbon , 2989 (2011).
- . W. Bai, D. Zhuo, X. Xiao et al., Polymer Composites , 711 (2012).
- . A. E. Aliev, A. A. Fridman, and P. K. Khabibullaev, J. Comm. Technol. Electron. , 1074 (2005).
- . T. Saotome, H. Kim, Z. Wang et al., Bull. Mater. Sci. , 623 (2011).
- . L. Petrik, P. Ndungu, and E. Iwuoha, Nanoscale Res. Lett. , 38 (2010).
- . H.-R. Lin, H.-Y. Miao, J.-H. Liu et al., Procedia Engineering , 589 (2012).
- . B. Bourlon, C. Miko, L. Forro et al., Phys. Rev. Lett. , 176806-1 (2004).
- . S.-H. Jhi, S. G. Louie, and M. L. Cohen, Sol. St. Comm. , 495 (2002).
- . H. Dai, E. W. Wong, and C. M. Lieber, Science , 523 (1996).
- . T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura et al., Nature , 54 (1996).
- . D. L. Carroll, Ph. Redlich, X. Blase et al., Phys. Rev. Lett. , 2332 (1998).
- . C. C. Lan, P. Srisungsitthisunti, P. B. Amama et al., Nanotechnology , 125703-1 (2008).
- . H. J. Li, W. G. Lu, J. J. Li et al., Phys. Rev. Lett. , 086601-1 (2005).
- . F. Wakaya, K. Katayama, and K. Gamo, Microelectron. Eng. - , 853 (2003).
- . I. Takesue, J. Haruyama, N. Kobayashi et al., Microelectron. J. , 165 (2008).
- . S. Dohn, K. Molhave, and P. Boggild, Sensor Lett. , 300 (2005).
- . F. Bussolotti, L. D'Ortenzi, V. Grossi et al., Phys. Rev. B , 125415-1 (2007).
- . P. R. Wallace, Phys. Rev. , 622 (1947).
- . A. С. Котосонов, В. В. Атражев, Письма в ЖЭТФ , 76 (2000).
- . E. Abrahams, P. W. Anderson, D. C. Licciardello et al., Phys. Rev. Lett. , 673 (1979).
- . Е. Н. Ткачев, А. И. Романенко, О. Б. Аникеева и др., ЖЭТФ , 250 (2007).
- . Б. Л. Альтшулер, А. Г. Аронов, А. И. Ларкин и др., Письма в ЖЭТФ , 768 (1981).
- . R. Tarkiainen, M. Ahlskog, A. Zyuzin et al., Phys. Rev. B , 033402-1 (2004).