

Температурная зависимость электронного транспорта в композитной пленке оксида графена с одностенными углеродными нанотрубками: анализ и сравнение с пленкой нанотрубок

В.А. Карачевцев, Н.В. Курносков

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: karachevtsev@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 10 апреля 2019 г., опубликована онлайн 27 августа 2019 г.

Представлены результаты низкотемпературных исследований (5–291 К) электронного транспорта в композитных пленках оксида графена с одностенными нанотрубками (GO-SWNTs), полученных методом вакуумной фильтрации их водной суспензии. Показано, что появление проводимости в этих пленках связано с нанотрубками, поскольку пленка GO, в отличие от пленки нанотрубок, практически не имеет проводимости. Для сравнительного анализа изучена электропроводность также и в SWNTs пленке. GO-SWNTs и SWNTs пленки демонстрируют полупроводниковое поведение с отрицательным температурным коэффициентом электропроводности. Температурные зависимости сопротивления пленок были проанализированы в рамках 3D модели Мотта, описывающей движение электронов (за счет термоактивированного туннелирования через барьеры) с переменной длиной прыжка (модель VRH) в диапазоне 5–240 К. Из анализа этих зависимостей были получены оценки параметров электронного транспорта в композитной пленке GO-SWNTs и пленке нанотрубок SWNTs: средняя длина и энергия прыжка электрона; построены их температурные зависимости. Проведено сравнение этих параметров для пленок разного типа, которое показало, что контакт нанотрубок с поверхностью GO затрудняет электронный транспорт в композитной пленке. Для описания температурной зависимости сопротивления пленок при $T > 240$ К привлечена модель Аррениуса, из которой получена величина потенциального барьера.

Ключевые слова: низкотемпературная электропроводность, неупорядоченные системы, оксид графена, одностенная углеродная нанотрубка, гибриды оксид графена–углеродная нанотрубка, модель Мотта.

1. Введение

Новые углеродные наноматериалы, такие как углеродные нанотрубки (УНТ), графен и его производные, а также их гибриды, привлекают пристальное внимание исследователей. Такое внимание обусловлено их исключительными физико-химическими свойствами, изучение которых привело к научной революции в исследовательском мире и открыло огромный пласт их практического применения. Оказалось, что для таких гибридных наноструктур наблюдается синергетический эффект, демонстрирующий улучшенные физические характеристики образованных структур в сравнении с компонентами [1–3]. Гибриды могут быть использованы в электронике в качестве прозрачных проводящих электродов с широким спектром различных примене-

ний: при создании суперконденсаторов и литиевых аккумуляторов, создании высокопрочных полимерных композитов, использоваться в качестве эффективных адсорбентов различных вредных веществ, в биомедицине. Для реализации всех этих применений необходима полная и достоверная информация об электронном транспорте в таких сложных, неупорядоченных структурах.

Электропроводность в одностенных нанотрубках (SWNTs), в отдельных нанотрубках, жгутках, нанотрубчатых сетках, тонких и объемных пленках достаточно хорошо изучена (см. обзоры [3–6]). Однако, несмотря на многочисленные исследования проводимости сеток или пленок SWNTs, вопрос об использовании конкретного механизма переноса электронов для описания температурной зависимости в таких системах все еще оста-

ется невыясненным. Сложность этого вопроса объясняется тем, что электронный транспорт в нанотрубочных структурах зависит от многих факторов, в первую очередь от типа проводимости в отдельных нанотрубках, от их длины и диаметра, отношения металлических нанотрубок к полупроводниковым, уровня их химического легирования и др. В случае объемных пленок нанотрубок их проводимость также зависит от толщины пленки [7]. Таким образом, каждый тип исследуемого образца имеет свои особенности в электропроводности пленки или сетки углеродных нанотрубок. В отличие от индивидуальных нанотрубок, для которых электронный транспорт является баллистическим, в сетках нанотрубок и пленках движение электронов в значительной мере зависит от потенциальных барьеров в точках контактов нанотрубок, и наиболее ярко это проявляется при низких температурах. Основным механизмом, который объясняет проводимость в системах углеродных нанотрубок при низких температурах, обусловлен туннелированием термоактивированных электронов через барьеры, образованные контактами между нанотрубками [3–7]. При более высоких температурах прыжки электронов через барьеры могут быть основным механизмом, описывающим транспорт электронов.

Помимо графена, большое внимание в исследованиях уделяется оксиду графена (GO) и его восстановленной форме (rGO), которую можно рассматривать как переходный наноматериал между графеном и оксидом графена. GO является очень важным производным графена, поскольку облегчает получение композитных материалов с УНТ. Оказалось, что GO можно использовать для обеспечения диспергированности нанотрубок в водной среде. Использование GO для дисперсии УНТ имеет важное практическое применение: GO может быть термически/химически восстановлен с образованием rGO, который является электропроводящим, что повышает проводимость полученных композитных пленок. Электропроводность в пленках GO зависит от степени окисления графена, при незначительном окислении она высокая, а при сильном окислении пленка становится непроводящей. Таким образом, при восстановлении, по мере удаления кислорода, GO претерпевает переходы диэлектрик–полупроводник–полуметалл. Запрещенная зона между валентной зоной и зоной проводимости колеблется от 10 до 50 мэВ и приближается к нулю при значительном восстановлении GO [8]. Был изучен электронный транспорт в индивидуальных листах rGO [9]. На основании измерения температурной зависимости электропроводности и рамановских спектроскопических исследований было показано, что перенос заряда происходит в рамках модели Мотта [10] за счет термоактивированных прыжков с переменной длиной (*variable range hopping* (VRH)) туннельным образом между неповрежденными островками графена размерами порядка нескольких нанометров.

Измерение электрического транспорта показывает, что пленка rGO демонстрирует полупроводниковое поведение с характерным отрицательным температурным коэффициентом. В недавнем исследовании [11], в котором изучалась температурная зависимость электропроводности в химически модифицированном rGO от 20 до 297 К, было показано, что механизм переноса — это термически активированная зонная проводимость выше 200 К, а ниже 100 К это трехмерный транспорт в рамках VRH модели Мотта [10].

Электропроводность в тонких слоях гибридов GO-SWNT изучалась с целью создания тонких, прозрачных, проводящих покрытий на жестких и гибких подложках с помощью методики Лэнгмюра–Блоджетта [12]. Исследовались гибридные структуры из выстроенных многостенных УНТ (MWNTs) и листа графена, которые демонстрировали улучшенные электрические и электро-механические свойства [13]. Пленки из чередующихся слоев MWNTs и GO большой площади, полученные из водных растворов с помощью полиэлектролита, также показывали улучшенные электрические характеристики [14]. Было показано, что электропроводность тонких композитных пленок графена-SWNTs возрастает при химическом допировании (обработка пленок азотной кислотой) [15].

В гибридных структурах электропроводность обес-печивается в основном УНТ, поскольку для носителей заряда они выступают в роли проводящего мостика между непроводящими sp^3 -доменами rGO. Слой rGO в таких гибридных пленках, в свою очередь, служит в качестве 2D проводящей платформы (за счет проводящих sp^2 -доменов), которая заполняет открытые пространства между УНТ, соединяет УНТ, которые не контактируют друг с другом.

В работе В. Скакаловой и соавторов [16] было показано, что наличие непроводящего оксида графита в сетке углеродных нанотрубок (SWNTs) сильно увеличивает ее электропроводность, в то время как rGO подавляет электропроводность в композитной сетке с SWNTs. Такое поведение электропроводности было объяснено тем, что перенос заряда между GO и SWNT приводит к электростатическому притяжению между компонентами в композите GO-SWNT и, как следствие, к более эффективному туннелированию заряда между отдельными трубками. В этой работе температурные зависимости исследуемых образцов в температурном диапазоне 25–310 К аппроксимировались в рамках модели флуктуационно-наведенного туннелирования электронов, предложенной Шенгом (FIT модель) [17,18], а при более высоких температурах привлекался механизм транспорта, учитывающий рассеяние электрона на фононах.

Основная задача, которая ставится в настоящей работе, связана с исследованием механизма электронного транспорта в GO-SWNTs композитных пленках в температурном диапазоне 5–291 К. Выполнение этой за-

дачи базируется на анализе температурной зависимости сопротивления композитной пленки и сравнении ее параметров с пленкой нанотрубок. Для получения композитных пленок (толщиной до 10 мкм) использовались SWNTs с превалированием полупроводниковых нанотрубок (~95%) и сильно окисленный оксид графена (соотношение С:О ~ 1,3). Более детальные физические характеристики пленок были изучены ранее [19].

2. Детали эксперимента

Материалы. Для исследований был использован оксид графена компании Graphenea (San Sebastian, Spain), который был синтезирован путем химического окисления графита. В образце GO содержание углерода и кислорода составляло 49–56% и 41–50% соответственно (отношение С:О составляло 1,2–1,3, что указывает на высокую степень окисления). Одностенные углеродные нанотрубки, которые выращивались методом химического осаждения из газовой фазы (метод CoMoCat), были приобретены у компании SouthWest Nano Technologies (USA). SWNTs содержали преимущественно полупроводниковые нанотрубки (~95%), среди них преобладали нанотрубки с хиральностью (6,5).

Приготовление гибридов GO-SWNTs в водных суспензиях и в пленках. Для получения гибридов GO-SWNTs использовалась водная суспензия GO, которая в основном содержала монослой [20]. Метод приготовления водных суспензий гибридов GO-SWNTs основан на ультразвуковой обработке диспергатором (УЗДН-2, Украина) (22 кГц, 8 Вт) в течение 60 мин водной суспензии GO с углеродными нанотрубками, добавленными в эту суспензию. Концентрация GO в суспензии была ~ 0,2 мг/мл, весовое соотношение GO:SWNTs в композитных образцах составляло 4:1, 2:1 и 1:1.

Композитные пленки GO-SWNTs были получены из водной суспензии GO-SWNTs (0,5–2 мл), нанесенной на мембрану PTFE (диаметр 12,5 мм, поры 0,24 мкм, Millipore, USA), вакуумной фильтрацией. Затем пленки GO-SWNTs отделялись от мембраны, в результате были получены пленки в виде круга (диаметром ~ 9 мм, толщиной 4–10 мкм). Пленки GO были приготовлены аналогичным образом. Пленки SWNTs получены также методом вакуумной фильтрации из их суспензии в ацетоне после ультразвукового диспергирования нанотрубок (40 мин). Концентрация нанотрубок в суспензии составляла ~ 0,2 мг/мл, толщина пленки до 13,5 мкм.

Низкотемпературная методика измерения электропроводности. Низкотемпературные измерения проводимости пленок SWNTs и GO-SWNTs, находящихся в газовой гелиевой атмосфере, проводились в гелиевом криостате в температурном интервале 5–291 К. Проводимость пленок измерялась как при охлаждении, так и при нагревании. Гистерезис в температурной зависимости электропроводности не обнаружен. Средняя скорость

изменения температуры составляла ~ (1,5–2) К/мин. Для измерений приготавливались полоски пленок шириной 0,4–1,5 мм, расстояние между контактами было 3 мм.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Температурная зависимость электропроводности композитной GO-SWNTs пленки

Полученные пленки наноуглеродных материалов демонстрируют различную электропроводность, так, в пленке GO практически отсутствует проводимость, в то время как в композитных пленках GO-SWNTs проводимость наблюдается. При весовом соотношении GO:SWNT 4:1 композитная пленка не имеет проводимости, однако уже при соотношении 2:1 она появляется. Появление проводимости в этих пленках связано с нанотрубками, поскольку пленки SWNTs обладают достаточно высокой проводимостью.

Композитная пленка GO-SWNTs (соотношение компонентов 1:1) демонстрирует уменьшение удельной электропроводности $\sigma(T)$ с понижением температуры (рис. 1(а)). Так, значение σ уменьшается более чем в 150 раз — с 1,54 до 0,01 См/см при понижении температуры от 291 до 5 К. Пленка SWNTs показывает подобную зависимость $\sigma(T)$ (рис. 1(б)). Стартуя с больших значений σ при 291 К (32,5 См/см), при понижении температуры до 5 К ее величина уменьшается более чем в 25 раз. Несмотря на сходство в температурном поведении $\sigma(T)$ двух пленок, ход этой зависимости для каждой из пленок различный. У композитной пленки более быстрое и равномерное снижение электропроводности во всем температурном диапазоне. Характер температурной зависимости (уменьшение электропроводности с понижением температуры, $d\sigma/dT < 0$) указывает на схожесть с электропроводностью в неупорядоченных полупроводниковых системах [21]. Несмотря на то, что электропроводность в композитной пленке определяется в основном проводимостью через нанотрубки, однако, исходя из разных температурных зависимостей, можно сделать вывод, что наличие GO также сказывается на характере зависимости $\sigma(T)$. Это может быть связано с двумя факторами: 1) в композитной пленке жгуты нанотрубок значительно меньшего размера, кроме того, некоторая часть нанотрубок может быть не в жгутах, 2) в композитной пленке нанотрубки контактируют не только между собой, но и с окисленной графеновой поверхностью. Влияние этой поверхности на электропроводность нанотрубок будет двояким, так, в одном случае нанотрубки могут контактировать с проводящими доменами sp^2 -гибридизованных электронов, а в другом — с кислородосодержащими группами. Оба эти контакта могут создавать дополнительные препятствия для транспорта электронов через нанотрубки. Отметим, что хотя sp^2 -домены в сильно окисленном графене не образуют

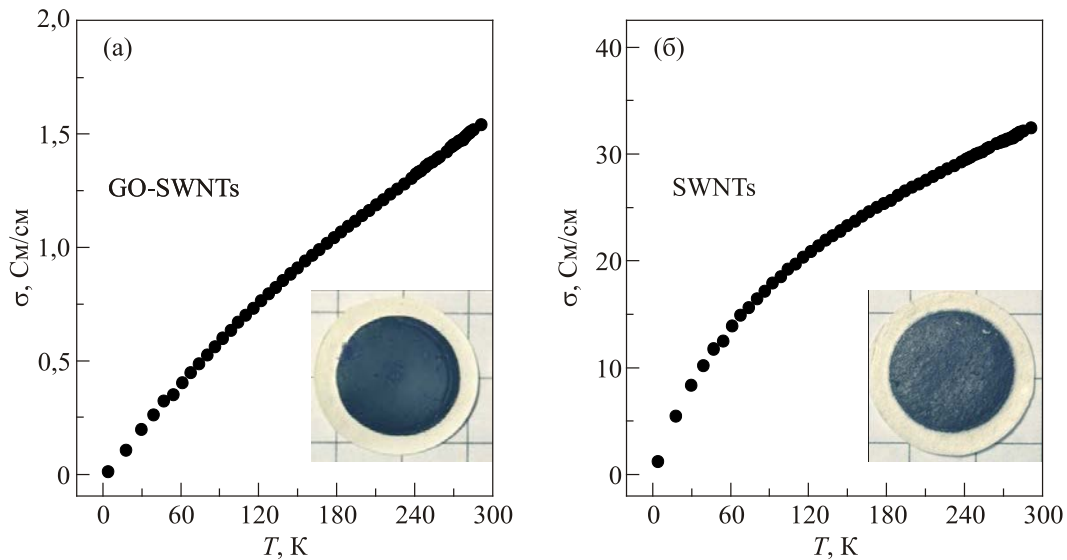


Рис. 1. Температурные зависимости удельной электропроводности композитной GO-SWNTs пленки (а) и пленки SWNTs (б). На вставках показаны фотографии пленок (диаметр 10 мм).

непрерывную сетку по всему листу и не обеспечивают проводимость, они могут участвовать в проводимости композитной пленки.

На рис. 1 видно, что при экстраполяции зависимости $\sigma(T)$ к нулевой температуре значение электропроводности также устремляется к нулю. Такое поведение $\sigma(T)$ означает, что большинство проводящих маршрутов содержит значительные неупорядоченные области, через которые транспорт электронов «вымораживается». Для описания такой температурной зависимости лучше подходит VRH модель [10].

3.2. Температурная зависимость электронного транспорта в композитной GO-SWNTs и SWNTs пленках: выбор модели

В большинстве экспериментальных работ, выполняющих аппроксимацию экспериментальных зависимостей какой-либо моделью транспорта, часто рассматривают температурную зависимость сопротивления. Отчасти это связано с тем, что наибольшее изменение по абсолютной величине при низких температурах наблюдается как раз для сопротивления. Мы также в дальнейшем будем анализировать температурную зависимость сопротивления пленок, применяя различные модели.

В модели FIT [17,18] температурная зависимость сопротивления описывается следующим образом:

$$R = R_0 \exp [T_1 / (T + T_0)], \quad (1)$$

где R_0 — предэкспоненциальный множитель, величина T_1 обусловлена высотой и формой барьера, через который происходит туннелирование электрона, T_0 определяет некоторую характерную температуру, ниже которой сопротивление не зависит от температуры.

В модели VRH [10] температурная зависимость сопротивления описывается как

$$R = R_0 \exp (T_M / T)^{1+d}, \quad (2)$$

T_M определяется плотностью состояний вблизи уровня Ферми $N(\epsilon_F)$ и длиной локализации волновой функции электрона ξ , величина d зависит от размерности транспорта.

Отметим, что для описания температурной зависимости электронного транспорта в пленках/сетках SWNTs применяют как VRH [7,22–28], так и FIT [29–36] модели. В некоторых статьях [27,37] авторы использовали обе модели для разных температурных диапазонов. Электронный транспорт в графеновых материалах хорошо изучен, для анализа температурной зависимости электропроводности привлекается VRH модель в слабоокисленном GO [8,38,39] или rGO [9,11,40–45] как для отдельных листов [8,44], так и сравнительно объемных пленок [43]. FIT модель также применяется для rGO [46].

Температурную зависимость сопротивления нанотрубочной и композитной пленок мы аппроксимировали с помощью кривых, полученных как в FIT, так и VRH моделях. Результаты такой подгонки показаны на рис. 2, где значения сопротивления представлены в логарифмическом масштабе. В результате аппроксимации было установлено, что модель FIT хорошо описывает зависимость $R(T)$ двух пленок только в достаточно небольшом температурном диапазоне (5–60 К), в то время как VRH модель подходит для описания температурной зависимости в более широком температурном интервале 5–240 К. Поскольку сопротивление в обеих пленках меняется довольно значительно в интервале 5–297 К (рис. 2), то модель VRH, в которой имеется степенная

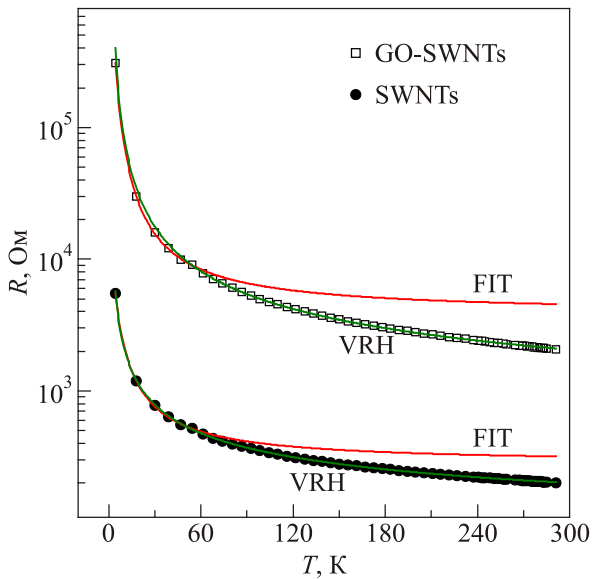


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Температурная зависимость сопротивления пленки нанотрубок и композитной пленки. Аппроксимация экспериментальных зависимостей выполнена с помощью кривых, полученных в FIT (красная кривая) и VRH (зеленая кривая) моделях.

зависимость в показателе экспоненты, больше подходит для описания такого изменения сопротивления пленки от температуры.

На основании проведенной сравнительной аппроксимации мы выбрали VRH модель для описания температурных зависимостей сопротивления SWNTs и GO-SWNTs пленок. Следующим шагом в аппроксимации было определение значения показателя степени в экспоненте в VRH модели, которое лучше подходит для описания экспериментальной зависимости. Было рассмотрено два значения $d = 2$ и $d = 3$, которые отвечают двух и трехмерному транспорту зарядов в пленках соответственно. Отметим, что ранее при описании электронного транспорта в нанотрубочных пленках использовались значения как $d = 2$ [28], так и $d = 3$ [23,25,26,47].

На рис. 3 представлены экспериментальные зависимости в координатах $\ln(R)$ и $T^{-1/(1+d)}$, с помощью которых формула (2) преобразуется в уравнение прямой. На рисунке видно, что для обеих пленок при $d = 2$ экспериментальная зависимость не может быть описана прямой, расхождение появляется при $T < 40$ К. Напротив, при $d = 3$ прямая хорошо аппроксимирует экспериментальные точки в низкотемпературном диапазоне, а также и при более высоких температурах — до 230–240 К.

Отметим, что аппроксимация с значением $d = 3$ подходит как для пленки нанотрубок, так и для композитной пленки. Детальный анализ высокотемпературного диапазона показал отклонение расчетной кривой от экспериментальной зависимости при $T > 230$ К (рис. 4)

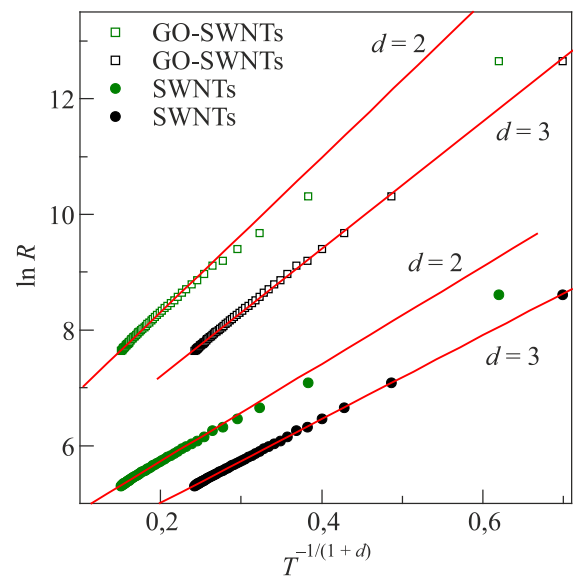


Рис. 3. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости сопротивления SWNTs и GO-SWNTs пленок и их аппроксимация прямыми в координатах $\ln(R)$ и $T^{-1/(1+d)}$ при $d = 2$ и $d = 3$ в VRH модели (формула (2)).

для пленки нанотрубок и при $T > 240$ К для композитной пленки. Скорее всего, при этих температурах начинают проявляться процессы термоактивированных прыжков электронов через потенциальный барьер. Этот процесс описывается формулой Аррениуса [28,41]:

$$R = R_0 \exp(E_G / k_B T), \quad (3)$$

где E_G — высота потенциального барьера. Результаты аппроксимации высокотемпературного диапазона зависимостью Аррениуса показаны на рис. 4.

Таким образом, для аппроксимации экспериментальной температурной зависимости сопротивления пленок мы использовали VRH модель в диапазоне температур 5–230 К для пленки нанотрубок и 5–240 К для композитной пленки, а для более высоких температур модель Аррениуса. Аппроксимация двумя зависимостями для каждой кривой показана на вставках рис. 4. Параметры моделей, представленные в уравнениях (1) и (2) и полученные в результате выполненной аппроксимации, приведены в табл. 1.

В модели Аррениуса были получены параметры температуры T_G , которая характеризует величину потенциального барьера E_G . Для пленки SWNTs высота барьера имеет значение $E_G = k_B T_G = 11,3$ мэВ, а для пленки GO-SWNTs 18,3 мэВ. Для обеих пленок значение температуры T_G (130,6 и 212,3 К) меньше значений температур в том интервале, в котором применялась модель (табл. 1). Отметим, что ранее [8] для тонких образцов восстановленного GO были получены подобные величины потенциального барьера (10–50 мэВ).

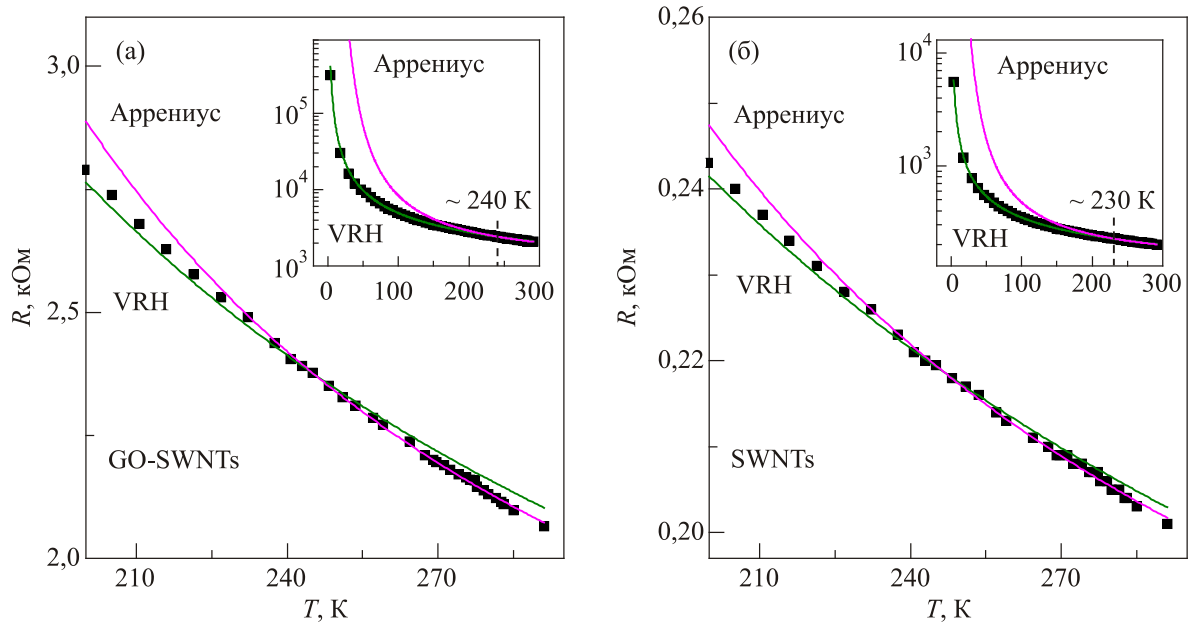


Рис. 4. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости сопротивления композитной GO-SWNTs (а) и SWNTs (б) пленок, которые были аппроксимированы кривыми, полученными в VRH модели (зеленая кривая) и модели Аррениуса (лиловая кривая).

3.3. Параметры электронного транспорта в пленке нанотрубок и композитной пленке: модель VRH

Как уже отмечалось выше, параметр температуры T_M в модели VRH (2) связан с плотностью состояний $N(\epsilon_F)$ и длиной локализации волновой функции электрона (ξ). Ранее было показано [38,45], что температура T_M определяется формулой

$$T_M \sim \frac{1}{k_B N(\epsilon_F) \xi^d}. \quad (4)$$

Для случая $d = 3$ имеем [27]:

$$T_M \sim \frac{18,2}{k_B N(\epsilon_F) \xi^3}. \quad (5)$$

Для определения значения ξ в наших пленках необходимо знать величину плотности состояний $N(\epsilon_F)$. Выполним такие оценки $N(\epsilon_F)$ в образцах нанотрубок, используя литературные данные. Так, для двух нанотрубочных образцов [27], полученных в виде нити (Fibre) и пленки с упорядоченными нанотрубками (Agraу) были определены значения T_M и ξ . Для первого образца ап-

проксимацией температурной зависимости сопротивления получено значение $T_M = 25600$ К, а параметр $\xi = 4,6$ нм (получен в эксперименте по определению магнитосопротивления). На основании этих двух значений из формулы (5) получаем $N(\epsilon_F) = 8,5 \cdot 10^{19}$ эВ $^{-1}$ ·см $^{-3}$. Для другого образца указанные параметры имели значения $T_M = 650$ К и $\xi = 7,7$ нм, которые дают значение $N(\epsilon_F) = 7,1 \cdot 10^{20}$ эВ $^{-1}$ ·см $^{-3}$.

Для восстановленного оксида графена [41] оценки дали значение $N(\epsilon_F) \sim 10^{20}$ эВ $^{-1}$ ·см $^{-3}$, а для оксида графена [38] плотность состояний оценена как $N(\epsilon_F) = 6 \cdot 10^{18}$ эВ $^{-1}$ ·см $^{-3}$. Таким образом, на основании проведенных оценок значений $N(\epsilon_F)$ для образцов нанотрубок и окисленного графена можно считать, что $N(\epsilon_F)$ варьируется от 10^{19} до $7 \cdot 10^{20}$ эВ $^{-1}$ ·см $^{-3}$. Для оценок значений ξ использованы три величины $N(\epsilon_F)$: $5 \cdot 10^{20}$, 10^{20} и 10^{19} эВ $^{-1}$ ·см $^{-3}$, которые дают значения $\xi \sim 5/9/17$ нм для SWNTs пленки и $\xi \sim 3/5/11$ нм для композитной GO-SWNTs пленки соответственно. Первая пара значений ξ довольно хорошо коррелирует с литературными данными для нанотрубочной пленки/сетки [27] (при значениях $N(\epsilon_F)$ $5 \cdot 10^{20}$ и 10^{20} эВ $^{-1}$ ·см $^{-3}$) и для GO [38] и rGO [42].

Таблица 1. Значения параметров R_0 и T_M , полученные при использовании VRH модели; R_0 , и E_G — полученные при аппроксимации зависимостью Аррениуса для GO-SWNTs и SWNTs пленок

GO-SWNTs		SWNTs	
VRH	Аррениус	VRH	Аррениус
$R_0 = 130,1 \pm 1,1$	$R_0 = 999,4 \pm 7,6$	$R_0 = 34,6 \pm 0,16$	$R_0 = 128,8 \pm 0,9$
$T_M = 17449 \pm 164$	$E_G = k_B T_G = 18,3$ мэВ ($T_G = 212,3 \pm 2$ К)	$T_M = 2857,4 \pm 25,3$	$E_G = k_B T_G = 11,3$ мэВ ($T_G = 130,6 \pm 1,8$ К)

Таблица 2. Результаты оценок длины прыжков электронов между двумя локализованными состояниями r (нм) и длины локализации волновой функции ξ (нм) в модели VRH для SWNTs и GO-SWNTs пленок при 5 и 240 К для трех возможных значений $N(\epsilon_F)$ ($\text{эВ}^{-1}\cdot\text{см}^{-3}$). При выполнении оценок были использованы значения T_M (К), полученные в результате аппроксимации.

Образец	T_M , К	$N(\epsilon_F)$, $\text{эВ}^{-1}\cdot\text{см}^{-3}$	ξ , нм	r (5 К), нм	r (240 К), нм
SWNTs	2857	$5\cdot 10^{20}$	5,4	9,9	3,6
		10^{20}	9,2	16,9	6,2
		10^{19}	17	34,7	12,7
GO-SWNTs	17449	$5\cdot 10^{20}$	2,9	8,4	3,1
		10^{20}	5	14,5	5,3
		10^{19}	10,7	31,1	11,4

Оценена также длина прыжков электронов между двумя локализованными состояниями (r) при $d = 3$, которая получается из уравнения [27]:

$$r = 0,38(T_M / T)^{1/4} \xi. \quad (6)$$

Как следует из этого уравнения, r зависит от температуры образца, причем длина прыжка падает при повышении температуры. Проведены оценки r и длины локализации волновой функции (ξ), значения которой для 5 и 240 К приведены в табл. 2 для трех возможных значений $N(\epsilon_F)$. Как следует из данных табл. 2, при повышении температуры от 5 до 240 К значения r падают почти в 3 раза как для SWNTs пленки, так и для композитной GO-SWNTs пленки.

Отметим, что значение ξ для композитной GO-SWNTs пленки почти в 2 раза меньше, чем в SWNTs пленке, а величина потенциального барьера, полученная при аппроксимации аррениусовской зависимостью, выше

(18 vs 11 мэВ). Это означает, что контакт нанотрубок с поверхностью GO затрудняет электронный транспорт в композитной пленке.

В модели Мотта для туннелирования электрона в другое незанятое локализованное состояние вблизи уровня Ферми необходима дополнительная энергия, которая обеспечивается за счет взаимодействия с фононами [10]. Поэтому кроме длины прыжка электрона между двумя локализованными состояниями r можно оценить и энергию прыжка W , т.е. разность энергий локализованных состояний, между которыми происходит туннелирование. Значение W для трехмерного случая ($d = 3$) определяется из уравнения [38]:

$$W = \frac{3}{4\pi N(\epsilon_F) r^3}. \quad (7)$$

Поскольку в знаменатель этого уравнения входит длина прыжка электрона r , то параметр W также зависит

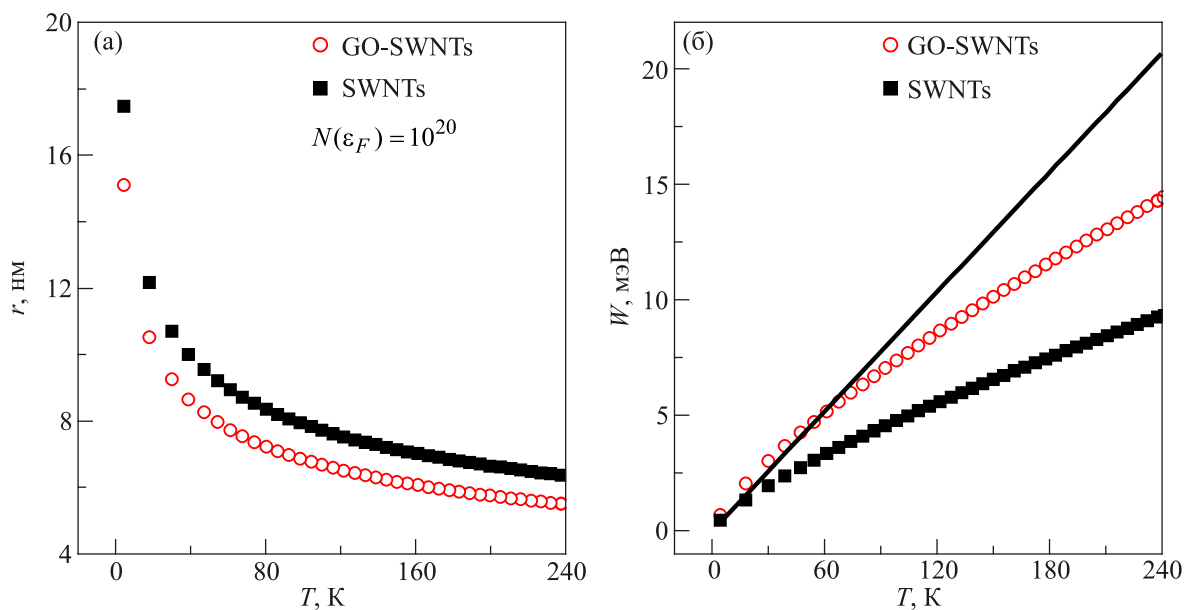


Рис. 5. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости длины прыжка электрона между двумя локализованными состояниями $r(T)$ (а) и энергии прыжка $W(T)$ (б), для SWNTs (красные кружки) и GO-SWNTs (черные квадраты) пленок при значении $N(\epsilon_F) = 10^{20} \text{ эВ}^{-1}\cdot\text{см}^{-3}$. Сплошная линия на рис. 5(б) соответствует тепловой энергии $k_B T$.

от температуры, его значение растет с повышением температуры. Были построены температурные зависимости $r(T)$ и $W(T)$ для SWNTs и GO-SWNTs пленок (при значении $N(\epsilon_F) = 10^{20} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$), которые показаны на рис. 5. Выбранное значение плотности электронных состояний ($N(\epsilon_F) = 10^{20} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$) для аппроксимации температурных зависимостей дает хорошее совпадение с литературными данными для подобных пленок при определении ξ . На рис. 5(a) видно, что во всем температурном диапазоне значение $r(T)$ для пленки SWNTs больше, чем для композитной пленки GO-SWNTs. Для пленки SWNTs значение r уменьшается от 17,5 нм при 5 К до 7 нм при 240 К, а для композитной пленки GO-SWNTs от 15 до 6 нм соответственно. Энергия прыжков $W(T)$ существенно возрастает при повышении температуры для обеих пленок, причем значение W для композитной пленки больше, чем для SWNTs пленки во всем температурном диапазоне. W при 240 К достигает значения 9 и 14 мэВ для SWNTs и GO-SWNTs пленок. Отметим, что эти величины энергии прыжков для двух пленок имеют несколько меньшее значение, чем величины потенциального барьера E_G , полученные при аппроксимации зависимостью Аррениуса (11 vs 18 мэВ), хотя соотношение величин для разных пленок сохраняется. Возможность туннелирования через барьеры при большей энергии связано с появлением более энергетичных фононов в пленке, которые и обеспечивают «подскок» электрона для туннелирования, при этом уменьшается эффективный барьер, через который электрон туннелирует (его высота $\sim (E_G - W)$).

Для пленки SWNTs во всем температурном диапазоне выполняется условие $W(T) < k_B T$, это также справедливо для композитной пленки GO-SWNTs кроме

интервала 5–60 К, где $W(T) \approx k_B T$. То, что энергия прыжков сравнима по порядку величины, но меньше тепловой энергии, показывает выполнимость прыжковой проводимости, учитывая, что вероятность прыжков $\sim \exp(-W/k_B T)$ [10].

Построены также зависимости $r(T)$ и $W(T)$ при значениях $N(\epsilon_F) = 5 \cdot 10^{20}$ и $10^{19} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$, которые показаны на рис. 6. Как можно видеть на рис. 6(a), прямая $k_B T$ расположена существенно ниже кривой $W(T)$ при $N(\epsilon_F) = 10^{19} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ в значительном температурном интервале (5–100 К) (т.е. выполняется условие $W(T) > k_B T$). Неравенство $W(T) > k_B T$ является некорректным, поскольку энергия термоактивированного прыжка электрона не может быть больше тепловой энергии Больцмана. Это означает, что значение параметра $N(\epsilon_F) = 10^{19} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ недостаточно корректно подходит для описания электронного транспорта в рамках модели VRH. В то же время значение $N(\epsilon_F) = 5 \cdot 10^{20} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ вполне удовлетворяет условию $W(T) < k_B T$. При значении $N(\epsilon_F) = 5 \cdot 10^{20} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ для SWNTs при 5 К получено $r = 9,9$ нм (табл. 2), которое хорошо коррелирует с данными для r для двух образцов нанотрубок (10, 15 нм) [27]. Таким образом, можем считать, что выбор значений $N(\epsilon_F) \sim (1-5) \cdot 10^{20} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ вполне адекватен для наших образцов.

Заключение

В диапазоне 5–291 К выполнен анализ температурной зависимости сопротивления композитной пленки GO-SWNTs (соотношение компонентов 1:1), для приготовления которой использованы сильно окисленный оксид графена и SWNTs с превалированием полупроводниковых нанотрубок. Показано, что появление про-

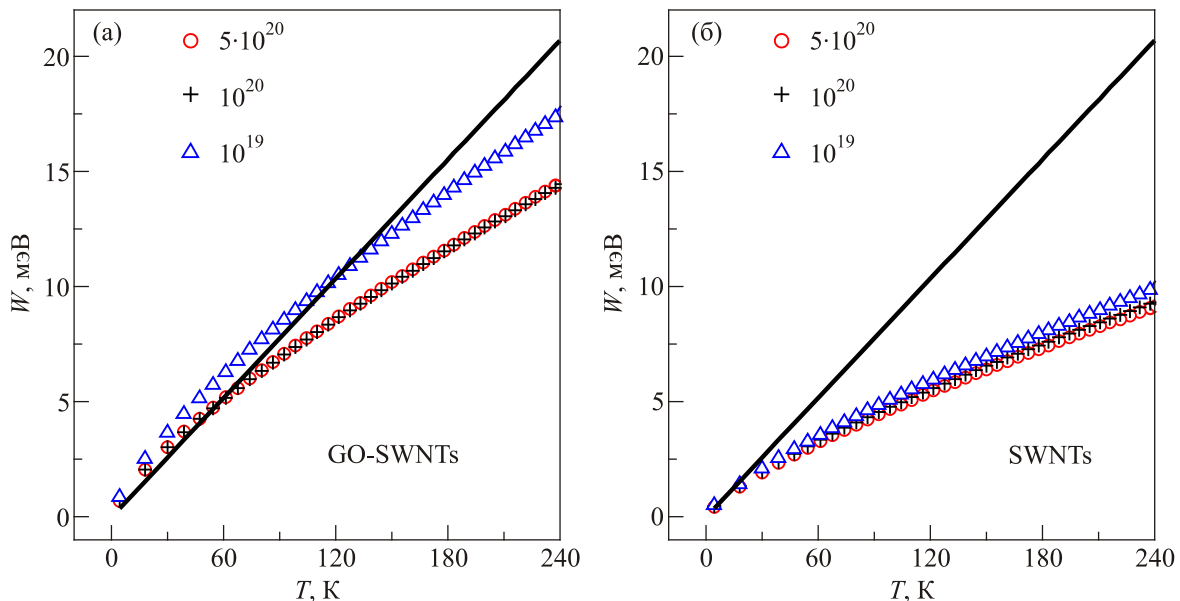


Рис. 6. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости энергии прыжков электронов $W(T)$ для пленки GO-SWNTs (a) и SWNTs (б) при значениях $N(\epsilon_F) = 10^{19}, 10^{20}, 5 \cdot 10^{20} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$. Сплошные прямые линии соответствуют тепловой энергии $k_B T$.

водимости в этих пленках связано с нанотрубками, поскольку пленка SWNTs показывает достаточно высокую электропроводность, а пленка GO практически не имеет проводимости. Уменьшение электропроводности с понижением температуры в пленках указывает на сходство с электропроводностью в неупорядоченных полупроводниковых системах.

Для описания температурной зависимости сопротивления композитной пленки GO-SWNTs, как и для SWNTs пленки, в низкотемпературном диапазоне (5–240 К) предложена 3D модель Мотта с переменной длиной прыжка электрона (VRH-модель), в которой электропроводность обеспечивается термоактивированными электронами за счет туннельного перескока между локализованными состояниями вблизи уровня Ферми. Для описания температурной зависимости сопротивления пленок при $T > 240$ К привлечена модель Аррениуса. Из анализа этих зависимостей получены оценки параметров электронного транспорта в композитной и SWNTs пленках: средняя длина прыжка электрона (r), энергия прыжка (W), построены их температурные зависимости, определена величина потенциального барьера (E_G). Выполнена оценка плотности локализованных электронных состояний вблизи уровня Ферми для пленок, которая находится в диапазоне значений $N(\epsilon_F) \sim (1-5) \cdot 10^{20} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$.

Показано, что при повышении температуры от 5 до 240 К средняя длина прыжка электрона уменьшается почти в 3 раза как для SWNTs пленки, так и для композитной GO-SWNTs пленки. Выполнено сравнение параметров электронного транспорта для пленок разного типа. Так, во всем температурном диапазоне значение $r(T)$ для пленки SWNTs больше, чем для GO-SWNTs пленки. Энергия прыжка $W(T)$ существенно возрастает при повышении температуры для обеих пленок, причем значение W для композитной пленки больше, чем для пленки нанотрубок во всем температурном диапазоне.

Отметим, что длины локализации волновой функции ξ в модели VRH для композитной GO-SWNTs пленки почти в 2 раза меньше, чем в SWNTs пленке, а величина потенциального барьера E_G , полученная при аппроксимации $R(T)$ зависимостью Аррениуса в диапазоне температур 240–291 К, выше (18 vs 11 мэВ). Это означает, что контакт нанотрубок с поверхностью GO затрудняет электронный транспорт в композитной пленке.

Авторы выражают благодарность А.М. Плохотниченко и А.С. Линнику за помощь в проведении низкотемпературных экспериментов. Авторы благодарят Национальную академию наук Украины за финансовую поддержку (грант 15/19-Н (программа «Фундаментальные проблемы создания новых наноматериалов и нанотехнологии», гранты № 07–01–19 и № 0117U002287), а Н.В.К. также за грант № 4/Н-2019.

1. H.X. Kong, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **17**, 31 (2013).
2. V. Mani, S.M. Chen, and B.S. Lou, *Int. J. Electrochem. Sci.* **8**, 11641 (2013).
3. W. Fan, L. Zhang, and T. Liu, *Graphene–Carbon Nanotube Hybrids for Energy and Environmental Applications* (series SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability), Springer, Singapore (2017).
4. A.B. Kaiser and V. Skakalova, *Chem. Soc. Rev.* **40**, 3786 (2011).
5. A.L. Hu, D.S. Hecht, and G. Gruner, *Chem. Rev.* **110**, 5790 (2010).
6. J. Zaumseil, *Semicond. Sci. Technol.* **30**, 074001 (2015).
7. V. Skakalova, A.B. Kaiser, Y.-S. Woo, and S. Roth, *Phys. Rev. B* **74**, 085403 (2006).
8. G. Eda, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H. Kim, and M. Chhowalla, *J. Phys. Chem. C* **113**, 15768 (2009).
9. C. Gomez-Navarro, R.T. Weitz, A.M. Bittner, M. Scolari, M. Mews, M. Burghard, and K. Kern, *Nano Lett.* **7**, 3499 (2007).
10. N.F. Mott and E.A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Oxford: Clarendon Press, New York (1979).
11. J. Ma, X. Hou, M. Yu, J. Hua, X. Ren, H. Qiu, and R. Wang, *J. Phys. D* **50**, 435101 (2017).
12. Q. Zheng, B. Zhang, X. Lin, X. Shen, N. Yousefi, Z.-D. Huang, Z. Li, and J.-K. Kim, *J. Mater. Chem.* **22**, 25072 (2012).
13. I.N. Kholmanov, C.W. Magnuson, R. Piner, J.Y. Kim, A.E. Aliev, C. Tan, T.Y. Kim, A.A. Zakhidov, G. Sberveglieri, R.H. Baughman, and R.S. Ruoff, *Adv. Mater.* **27**, 3053 (2015).
14. F. Tristán-López, A. Morelos-Gómez, S.M. Vega-Díaz, M.L. García-Betancourt, N. Perea-López, A.L. Elías, H. Muramatsu, R. Cruz-Silva, S. Tsuruoka, Y.A. Kim, T. Hayashi, K. Kaneko, M. Endo, and M. Terrones, *ACS Nano* **7**, 10788 (2013).
15. W.S. Jang, S.S. Chae, S.J. Lee, K.M. Song, and H.K. Baik, *Carbon* **50**, 943 (2012).
16. V. Skakalova, V. Vretenar, L. Kopera, P. Kotrusz, C. Mangler, M. Mesko, J.C. Meyer, and M. Hulman, *Carbon* **72**, 224 (2014).
17. P. Sheng, *Phys. Rev. B* **21**, 2180 (1980).
18. P. Sheng, E.K. Sichel, and J.I. Gittleman, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1197 (1978).
19. V.A. Karachevtsev, A.M. Plokhotnichenko, M.V. Karachevtsev, A.S. Linnik, and N.V. Kurnosov, *Fiz. Nizk. Temp.* **7**, 881 (2019) [*Low Temp. Phys.* **7**, 754 (2019)].
20. M.V. Karachevtsev, S.G. Stepanian, A.Yu. Ivanov, V.S. Leontiev, V.A. Valeev, O.S. Lytvyn, L. Adamowicz, and V.A. Karachevtsev, *J. Phys. Chem. C* **121**, 18221 (2017).
21. C.Y. Cheah and A.B. Kaiser, *Int. J. Nanotechnol.* **11**, 412 (2014).
22. Y. Yoshida and I. Oguro, *J. Appl. Phys.* **86**, 999 (1999).
23. C. Morgan, Z. Alemipour, and M. Baxendale, *Phys. Status Solidi A* **205**, 1394 (2008).
24. K. Yanagi, H. Udoguchi, S. Sagitani, Y. Oshima, T. Takenobu, H. Kataura, T. Ishida, K. Matsuda, and Y. Maniwa, *ACS Nano* **4**, 4027 (2010).

25. Z.J. Han and K. Ostrikov, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 23315 (2010).
26. Z.H. Khan, S. Husain, and M. Husain, *Curr. Nanosci.* **6**, 626 (2010).
27. M. Salvato, M. Lucci, I. Ottaviani, M. Cirillo, S. Orlanducci, E. Tamburri, V. Guglielmotti, F. Toschi, M.L. Terranova, and M. Pasquali, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 475302 (2011).
28. S. Ravi, A.B. Kaiser, and C. Bumby, *Phys. Status Solidi B* **250**, 1463 (2013).
29. A.B. Kaiser, G. Dusberg, and S. Roth, *Phys. Rev. B* **57**, 1418 (1998).
30. A.B. Kaiser, *Rep. Prog. Phys.* **64**, 1 (2001).
31. T.M. Barnes, J.L. Blackburn, J. van de Lagemaat, T.J. Coutts, and M.J. Heben, *ACS Nano* **2**, 1968 (2008).
32. N. Behabtu, C.C. Young, D.E. Tsentelovich, O. Kleinerman, X. Wang, A.W.K. Ma, and E. Amram, *Science* **339**, 182 (2013).
33. J.E. Fischer, J.H. Dai, A. Thess, R. Lee, N.M. Hanjani, D.L. Dehaas, and R.E. Smalley, *Phys. Rev. B* **55**, 4921 (1997).
34. D. Janas, N. Czechowski, Z. Adamus, and T. Gizewski, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 053104 (2018).
35. M. Brohmann, M. Rother, S.P. Schiessl, E. Preis, S. Allard, U. Scherf, and J. Zaumseil, *J. Phys. Chem. C* **122**, 19886 (2018).
36. V.K. Ksenevich, V.B. Odzaev, Z. Martunas, D. Seliuta, G. Valusis, J. Galibert, A.A. Melnikov, A.D. Wieck, D. Novitski, M.E. Kozlov, and V.A. Samuilov, *J. Appl. Phys.* **104**, 073724 (2008).
37. A.I. Romanenko, Y.A. Bryantsev, G.E. Yakovleva, V.E. Arkhipov, A.S. Berdinsky, A.V. Gusel'nikov, and A.V. Okotrub, *Phys. Status Solidi B* **255**, 1700642 (2018).
38. R. Cheruku, D.S. Bhaskaram, G. Govindaraj, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **29**, 9663 (2018).
39. X. Huang, C. Zhi, P. Jiang, D. Golberg, Y. Bando, and T. Tanaka, *Nanotechnology* **23**, 455705 (2012).
40. D. Joung and S.I. Khondaker, *Phys. Rev. B* **86**, 235423 (2012).
41. B. Muchharla, T.N. Narayanan, K. Balakrishnan, P.M. Ajayan, and S. Talapatra, *2D Materials* **1**, 011008 (2014).
42. R. Kumar and A. Kaur, *IET Circ. Device Syst.* **9**, 392 (2015).
43. H.-J. Kim, D. Kim, S. Jung, S.N. Yi, Y.J. Yun, S.K. Chang, and D.H. Ha, *J. Phys. Chem. C* **119**, 28685 (2015).
44. M. Park, S.J. Hong, K.H. Kim, H. Kang, M. Lee, D.H. Jeong, Y.W. Park, and B.H. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **111**, 173103 (2017).
45. D.S. Bhaskaram and G. Govindaraj, *J. Phys. Chem. C* **122**, 10303 (2018).
46. E.P. Neustroev, M.V. Nogovitsyna, Y.S. Solovyova, G.N. Alexandrov, and E.K. Burtseva, *Nanosystems* **7**, 162 (2015).
47. И.В. Золочевский, А.В. Терехов, С.А. Глаголев, А.С. Степанов, А.Д. Шевченко, Г.П. Богатырёва, Я. Цвик, *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения: Сборник научных трудов* **14**, 390 (2011).

Температурна залежність електронного транспорту у композитній плівці оксиду графену з одностінними вуглецевими нанотрубками: аналіз та порівняння з плівкою нанотрубок

В.О. Карачевцев, М.В. Курносов

Наведено результати низькотемпературних досліджень (5–291 К) електронного транспорту в композитних плівках оксиду графену з одностінними нанотрубками (GO-SWNTs), які отримані методом вакуумної фільтрації їх водної суспензії. Показано, що поява електропровідності у композитній плівці зумовлена нанотрубками, оскільки плівка GO, на відміну від плівки нанотрубок, практично не має провідності. Для порівняльного аналізу вивчено електропровідність також в плівках SWNTs. GO-SWNTs та SWNTs плівки демонструють напівпровідникову поведінку з від'ємним температурним коефіцієнтом електропровідності. Температурні залежності опору плівок було проаналізовано в рамках 3D моделі Мотта, яка описує рух електронів (завдяки термоактивованому тунелюванню крізь бар'єри) зі змінною довжиною стрибка (модель VRH) у діапазоні 5–240 К. З аналізу цих залежностей було оцінено параметри електронного транспорту в композитній плівці GO-SWNTs та в плівці нанотрубок SWNTs: середня довжина та енергія стрибка електрона; побудовані їх температурні залежності. Виконано порівняння цих параметрів в плівках різного типу, яке показало, що контакт нанотрубок с поверхнею GO ускладнює електронний транспорт у композитній плівці. Для опису температурної залежності опору плівок при $T > 240$ К залучено модель Арреніуса, з якої знайдено величину потенціального бар'єра.

Ключові слова: низькотемпературна електропровідність, невпорядковані системи, оксид графену, одностінна вуглецева нанотрубка, гібриди оксид графену–вуглецева нанотрубка, модель Мотта.

Temperature dependence of electronic transport in composite film of graphene oxide with single-wall carbon nanotubes: analysis and comparison with nanotube film

V.A. Karachevtsev and N.V. Kurnosov

The work describes the results of low-temperature studies (5–291 K) of electronic transport in composite film of graphene oxide with single-wall nanotubes (GO-SWNTs) obtained by vacuum filtration of their aqueous suspension. It was shown that the conductivity in the composite film is conditioned by nanotubes, as the GO film has no conductivity, in contrast to the SWNT film. For comparative analysis, conductivity was also studied in SWNTs film. Measurement of electronic transport showed that GO-SWNTs and SWNTs films exhibit semiconductor behavior with the negative temperature coefficient of the conductivity. The temperature dependencies of the resistance of the films were ana-

lyzed within the framework of the 3D Mott model describing electron motion due to the thermoactivated tunneling through barriers with a variable range hopping (model VRH) in the interval of 5–240 K. From the analysis of these dependencies, the parameters of the electron transport in the GO-SWNTs and in the SWNTs films were estimated: the mean length and energy of the electron hopping; their temperature dependences were plotted. The comparison of the parameters obtained for different films has

shown that contact of nanotubes with GO surface complicates the electron motion in composite film. To describe the temperature dependence of the resistance of films at $T > 240$ K, the Arrhenius model is involved and energy barrier is evaluated.

Keywords: low-temperature electrical conductivity, disordered systems, graphene oxide, single-wall carbon nanotube, graphene oxide–carbon nanotube hybrids, Mott model.