

Получение, структура, свойства

УДК 621.921.343-492.2:541.128.13

А. Д. Шевченко*, **Г. Д. Ильницкая****, **В. Н. Ткач**,
В. В. Тимошенко (г. Киев)
А. В. Терехов (г. Харьков; Вроцлав, Польша)
Л. А. Ищенко (г. Харьков)
А. Залеский, А. С. Лось (Вроцлав, Польша)

*admit@imp.kiev.ua

**gil-ism@ukr.net

Влияние примесей на электрическую проводимость и магнетосопротивление в углеродных нанотрубках

Исследованы температурные и магнитопольевые зависимости удельного электросопротивления углеродных нанотрубок исходного материала и химически очищенного от примесей. Показано, что зависимость удельного электросопротивления от температуры исследуемых порошков углеродных нанотрубок может быть хорошо описана в рамках 3D прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка в широком интервале температур (5–250 К для исходных углеродных нанотрубок, 5–180 К для углеродных нанотрубок после химической обработки). Магнетосопротивление углеродных нанотрубок исходных и после химической обработки при температурах 5, 77 и 250 К с ростом напряженности магнитного поля уменьшается.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, удельное электросопротивление, магнетосопротивление, содержание примесей, химическая обработка.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время углеродные нанотрубки (УНТ) благодаря своим уникальным физическим свойствам являются одними из самых перспективных материалов в микроэлектронике [1–3]. Особенно привлекательной является их электрическая проводимость, поскольку в процессе синтеза можно получить УНТ, проявляющих металлические, полупроводниковые, полуметаллические и сверхпроводящие свойства. Такое разнообразие свойств позволяет создавать различные компоненты для микро- и нанoeлектроники (резисторы, транзисторы, диоды, микросхемы и т. д.) на основе одного и того же материала и тем самым существенно уменьшить размеры ко-

© А. Д. ШЕВЧЕНКО, Г. Д. ИЛЬНИЦКАЯ, В. Н. ТКАЧ, В. В. ТИМОШЕНКО, А. В. ТЕРЕХОВ, Л. А. ИЩЕНКО,
А. ЗАЛЕСКИЙ, А. С. ЛОСЬ, 2014

нечных электронных устройств. Исследования электрической проводимости в отдельных углеродных нанотрубках довольно сложная задача, которая не всегда может быть решена. Вместе с тем нанопорошки, состоящие из большого числа углеродных нанотрубок, гораздо проще исследовать, а их свойства могут быть не менее интересными.

Физико-механические и физико-химические свойства углеродных нанотрубок во многом зависят от способа их синтеза, применяемых исходных компонентов, технологических режимов синтеза и технологии очистки.

Нанопорошки углеродных нанотрубок, исследуемые в данной работе, представляют собой достаточно сложную гетеросистему, состоящую из углеродных нанотрубок и примесей в виде аморфного углерода, никеля и т. д. С помощью химической очистки доля примесей может быть существенно уменьшена [4].

Целью данной работы является исследование удельного электросопротивления ρ в углеродных нанотрубках при воздействии внешних факторов (магнитное поле и температура).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили на порошках УНТ, которые были синтезированы фирмой “Алит” методом пиролиза (CVD-синтез) с применением катализаторов на основе соединений никеля [4]. Полученные порошки УНТ были использованы для изготовления композитов в условиях высокого (7,5 ГПа) давления с применением аппаратов высокого давления типа “наковальни Бриджмена” с тороидальным углублением и гидравлического пресса усилием 2000 тонн. Из полученных композитов вырезали бруски длиной 1 см с поперечными размерами 0,25×0,1 см.

Были изучены как исходные, так и подвергнутые очистке материалы. Измерения электросопротивления выполняли с помощью четырехзондового метода. Электросопротивление измеряли в интервале температур 4,2–250,0 К в магнитных полях вплоть до 14 Тл. Для создания магнитного поля использовали сверхпроводящий магнит фирмы “Oxford Instruments” (Великобритания). Эксперименты проводили в направлении $I \perp H$.

В порошках УНТ исходных и после химической обработки определяли общее содержание примесей и включений в виде несгораемого остатка [5]. Элементный состав примесей этих порошков исследовали с помощью рентгенофлуоресцентного интегрального анализа с использованием растрового электронного микроскопа BS-340 и энергодисперсного анализатора рентгеновских спектров Link-860. Для определения элементного состава примесей применяли программу количественного анализа ZAF-4FLS, разработанную фирмой “Link”, Великобритания [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены результаты определения физико-химических характеристик – несгораемого остатка, содержание растворимых примесей и содержание аморфного углерода исходных порошков УНТ и после их обработки смесью концентрированной серной и азотной кислот.

Как следует из табл. 1, после проведения химической обработки порошков УНТ происходит снижение массовой доли примесей в виде несгораемого остатка в 4 раза, содержание аморфного углерода – более чем в 10 раз и значительное (> 50 раз) снижение растворимых примесей.

Таблица 1. Физико-химические показатели порошков УНТ: исходного и после химической обработки

| Показатель | Образец порошка УНТ | |
|---|---------------------|----------------------------|
| | исходный | после химической обработки |
| Доля примесей в виде несгораемого остатка (зольность), % (по массе) | 1,60 | 0,4 |
| Содержание растворимых примесей, % (по массе) | 10,4 | 0,2 |
| Содержание аморфного углерода, % (по массе) | 7,2 | 0,5 |

Результаты количественного элементного анализа примесей в образцах порошков УНТ исходных и после химической обработки представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты количественного элементного анализа примесей в порошках УНТ исходных и после химической обработки

| Элемент | Элементный состав примесей в образцах порошков УНТ, % (по массе) | |
|---------|--|----------------------------|
| | исходный | после химической обработки |
| C | 95,38 | 95,88 |
| O | 2,88 | 3,81 |
| Ni | 1,49 | 0,17 |
| Cl | 0,25 | 0,14 |
| | 100,00 | 100,00 |

Как видно из табл. 2, основными примесями в порошках УНТ являются O, Ni, Cl. Содержание Ni после глубокой химической очистки снижается более чем в 8 раз.

Температурные зависимости удельного электросопротивления образцов УНТ (исходных и после химической обработки) от температуры $\rho(T)$ представлены на рис. 1. Видно, что с понижением температуры омические потери растут. Обработку зависимостей $\rho(T)/\rho(5\text{ K})$ проводили в рамках моделей активационной (кривая 1) и прыжковой проводимости (кривая 2). Первая модель используется для описания поведения электросопротивления в полупроводниках. В данном случае ее также можно использовать, поскольку отдельные нанотрубки в порошке могут проявлять полупроводниковые свойства. Вторая модель применяется для аморфных и примесных полупроводников, а также различных некристаллических материалов. К числу последних относятся и порошки на основе нанообъектов [7], к которым можно отнести и исследуемые в данной работе материалы. Как видно на рис. 1, наиболее точно экспериментальные данные подгоняются в рамках модели прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка:

$$\rho = \rho_0 \exp[(T_0/T)^{1/n}], \quad (1)$$

где $\rho_0 = \text{const}$, $T_0 = \text{const}$ – постоянная, зависящая от радиуса локализации и плотности локализованных состояний в системе, $n = 1 + d$, d – размерность системы. В нашем случае $\rho_0 \approx 0,12$ Ом·см, $T_0 \approx 23,11$ К для исходных образцов УНТ и $\rho_0 \approx 0,0181$ Ом·см, $T_0 \approx 21,82$ К для образцов УНТ после химической обработки, $n = 4$, а $d = 3$, что соответствовало случаю трехмерной прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка.

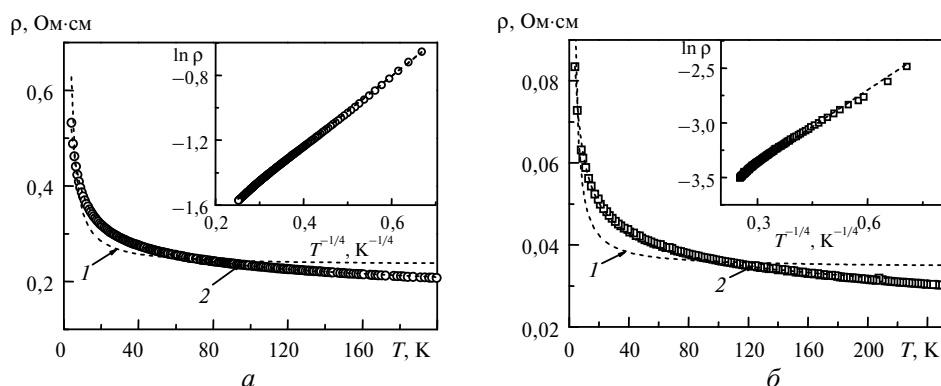


Рис. 1. Температурная зависимость удельного электросопротивления ρ для исходного образца УНТ (а) и для образца УНТ после химической обработки (б); кривые 1 и 2 – модели активационной и прыжковой проводимости соответственно; на вставках показаны температурные зависимости ρ в линейных координатах $\ln \rho$ от $T^{-1/4}$.

Как известно, прыжковой проводимостью называют перенос тока за счет перескока носителей между различными локализованными состояниями. Прыжковая проводимость наблюдается во многих примесных полупроводниках, а также в большом числе аморфных полупроводников. Вместе с тем, как выяснилось в результате проведенного исследования, данная модель не ограничивается полупроводниками и может быть применена к сложным композициям на основе УНТ.

В данной работе механизм прыжковой проводимости в УНТ наблюдали в более широком интервале температур, чем в полупроводниках и аморфных металлах. Так, выражение (1) хорошо описывает проводимость исходных образцов УНТ в интервале температур 5–250 К, а после химической обработки – в интервале 5–180 К. По всей видимости, такое различие может быть связано с понижением вклада прыжкового механизма в проводимость из-за снижения количества примесей. Подтверждением этому является и то, что электрические потери в случае образцов УНТ после химической обработки снижаются примерно в 8 раз.

На рис. 2 представлены зависимости удельного электросопротивления от магнитного поля в относительных единицах для исходных образцов углеродных трубок (кривая 1) и после химической обработки (кривая 2) при трех фиксированных температурах: 250 (а) 77 (б) и 250 (в) К. При всех температурах с ростом поля электросопротивление уменьшалось, т. е. имело место отрицательное магнетосопротивление (ОМ). В качестве характеристики ОМ использовали соотношение $\Delta\rho/\rho_0 = (\rho_{H>0} - \rho_{H=0})/\rho_{H=0}$, показывающее, на сколько процентов изменялось электросопротивление в магнитном поле по сравнению с электросопротивлением при равной нулю напряженности электромагнитного поля ($H = 0$).

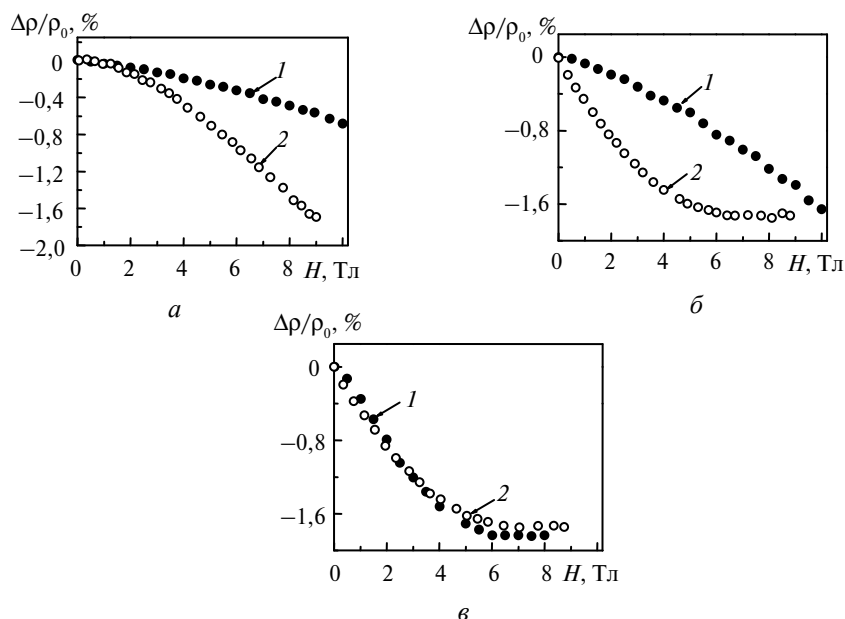


Рис. 2. Зависимость относительного удельного электросопротивления от напряженности магнитного поля в координатах $\Delta\rho/\rho_0(H) = (\rho_{H>0} - \rho_{H=0})/\rho_{H=0}$ при температурах 250 (а), 77 (б) и 5 (в) К для образцов исходных УНТ (1) и после химической обработки (2).

Как следует из рис. 2, магнетосопротивление при температурах 77 и 250 К больше для материала с меньшим содержанием примесей (образец углеродных трубок после химической обработки). С понижением температуры от 250 до 5 К ОМ и скорость снижения $\Delta\rho/\rho_0$ растут в исходном образце УНТ. При 5 К зависимости $\Delta\rho/\rho_0$ для образца УНТ исходного и после химической обработки совпадают. В образце УНТ после химической обработки при температуре 77 К $\Delta\rho/\rho_0$ в малых полях (при напряженности магнитного поля < 4 Тл) быстрее снижается, чем при 250 К и в магнитном поле порядка 6 Тл выходит на насыщение, которое отсутствует при 250 К вплоть до 10 Тл.

Вид полевых зависимостей $\Delta\rho/\rho_0$ при 250 и 77 К для исходного образца УНТ (рис. 2, кривые 1) и образца после химической обработки (рис. 2, кривые 2) существенно отличается. По-всей видимости, это связано с изменением количества примесных атомов и их расположением в углеродных нанотрубках, а также с присутствием никеля, который является магнитным и обычно может оказывать сильное влияние на механизмы рассеяния в исходном образце УНТ, например, за счет появления эффекта Кондо. Также необходимо отметить, что минимум на кривой зависимости электросопротивления от температуры, который часто сопровождает появления данного эффекта, в данном случае не обнаружен. Вместе с тем магнетосопротивление больше в более чистом материале после химической обработки (рис. 2, кривые 2), и это дает основание предполагать, что отрицательное магнетосопротивление в углеродных трубках связано с процессами рассеяния носителей заряда внутри нанотрубок и на границах их раздела и не связано или слабо зависит от количества примесей в углеродных нанотрубках.

Как правило, в материалах без магнитных примесей наличие магнетосопротивления связывают с поляризацией спинов электронов в магнитном поле [8, 9]. Обычно такой механизм применяют при обосновании наличия отрицательного магнетосопротивления при низких температурах (близких к гелие-

вым) и не ясно насколько адекватно его можно использовать для объяснения поведения магнетосопротивления в области азотной и тем более комнатной температур. Следует обратить внимание еще на одну особенность поведения $\Delta\rho/\rho_0(H)$ в образцах углеродных трубках исходных (рис. 2, кривые 1) и после их химической обработки (рис. 2, кривые 2). Как видно из рис. 2, в при 5 К кривые 1 и 2 практически совпадают, что возможно, является свидетельством того, что при этой температуре природа ОМ в этих образцах одна и та же.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано что температурная зависимость исследуемых образцов углеродных нанотрубок имеет такой же вид, как у полупроводников, и может быть описана в рамках 3D прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка в широком интервале температур (5–250 К для исходных УНТ, 5–180 К для УНТ после химической обработки). Продемонстрировано, что магнетосопротивление, измеренное при температурах 5, 77 и 250 К с ростом напряженности магнитного поля уменьшается, т. е. имеет место отрицательное магнетосопротивление. Поведение магнетосопротивления при 77 и 250 К существенно отличается для образцов УНТ исходных и после химической обработки – магнетосопротивление выше для более чистого образца УНТ после химической обработки. Высказано предположение о том, что магнетосопротивление исходного неочищенного образца УНТ может быть двух типов: один из них, возможно, связан с рассеянием на магнитных моментах атомов никеля, присутствующего в углеродных трубках в виде примесей, второй тип магнетосопротивления такой же, как в материале после химической обработки (чистом) и связан с природой самих углеродных нанотрубок.

Досліджено температурні і магнітопольові залежності питомого електроопору вуглецевих нанотрубок вихідного матеріалу і хімічно очищеного від домішок. Показано, що залежність питомого електроопору від температури досліджуваних вуглецевих нанотрубок може бути добре описана в рамках 3D стрибкової провідності з перемінною довжиною стрибка у широкому інтервалі температур (5–250 К для вихідних вуглецевих нанотрубок, 5–180 К для вуглецевих нанотрубок після хімічної обробки). Магнітоопір вуглецевих нанотрубок вихідних і після хімічної обробки при температурах 5, 77 і 250 К з ростом напруженості магнітного поля зменшується.

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, питомий електроопір, магнітоопір, вміст домішок, хімічна обробка.

The temperature and magnetic field dependences of electrical resistivity of carbon nanotubes an initial material and chemically cleared from impurity are investigated. It is shown, that dependence of specific electroresistance on temperature of researched carbon nanotubes can be well described in frameworks 3D jumping conductivity with variable length of a jump in a wide interval of temperatures (5–250 K for initial carbon nanotubes and – 5–180 K for carbon nanotubes after chemical processing). Magnetic resistance of carbon nanotubes initial and after chemical processing at temperatures 5, 77 and 250 K decreases with growth of intensity of a magnetic field.

Keywords: carbon nanotubes, specific electroresistance, magnetic resistance, the contents of impurity, chemical processing.

1. Золотухин И. В., Калинин Ю. Е. Замечательные качества углеродных нанотрубок // Природа. – 2004. – № 5. – С. 20–27.
2. Елецкий А. В. Транспортные свойства углеродных нанотрубок // УФН. – 2009. – 179, № 3. – С. 225–242.
3. Ткачев Е. Н., Романенко А. И., Анисеева О. Б. и др. Эффекты электрон-электронного взаимодействия в многослойных углеродных нанотрубках // ФНТ. – 2007. – 33, № 2/3. – С. 364–368.

4. Богатырева Г. П., Ильницкая Г. Д. Физико-химические свойства углеродных нанотрубок // Физика и техника высоких давлений. – 2013. – 23, № 2. – С. 34–39.
5. ДСТУ 3292–95. Порошки алмазные синтетические. Общие технические условия. – К.: Госстандарт Украины, 1996. – 69 с.
6. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализатор. – М.: Мир, 1979. – 582 с.
7. Демшиев С. В., Пронин А. А. Магнитосопротивление углеродных наноматериалов // ФТТ. – 2006. – 48, № 7. – С. 1285–1294.
8. Демшиев С. В., Божко А. Д., Глушков В. В. и др. Скейлинг магнитосопротивления углеродных наноматериалов в области прыжковой проводимости моттовского типа // ФТТ. – 2008. – 50, № 7. – С. 1332–1337.
9. Лень Т. А., Мацуй Л. Ю., Овсиенко И. В. и др. Магнитосопротивление наноуглеродных материалов на основе углеродных нанотрубок // ФНТ. – 2011. – 37, № 9/10. – С. 1027–1032.

Ин-т металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины

Поступила 31.03.14

Ин-т сверхтвердых материалов

им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Физико-технический ин-т низких температур

им. Б. И. Веркина НАН Украины

Международная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур

W. Trzebiatowski Institute for Low Temperatures & Structure Research