

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК.

Лобач А.С., Бураков Л.И., Спицына Н.Г.

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл.,
Российская Федерация

Елецкий А.В.

Российский научный центр «Курчатовский институт», 123182 Москва, Российская Федерация

Одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) являются новым наноразмерным материалом, обладающим уникальными электрическими и оптическими свойствами, а также высокой химической, термической и механической стабильностью, что позволяет его рассматривать в качестве одного из наиболее перспективных объектов нанoeлектроники.

ОУНТ имеют хорошие электронно-транспортные свойства и могут успешно интегрироваться в органические фотовольтаические устройства как электронно-акцепторный материал в составе солнечных элементов объемно-гетеропереходного типа, а также как прозрачные электроды, заменяющие неорганические оксиды ИТО. Практический интерес представляют пленки на основе углеродных нанотрубок, имеющие необходимые электропроводящие, оптические и механические свойства. Эти свойства зависят от многих факторов, таких как тип, степень загрязнения, наличие и тип дефектов, химическая функционализация поверхности нанотрубок и др. Работы по синтезу пленок ОУНТ появились сравнительно недавно (в 2004 году [1]), а в течение последних 2 лет их число резко возрастает. Это объясняется реальными возможностями их практического применения, особенно в качестве элементов органических солнечных батарей. По своей эффективности солнечные батареи с использованием пленок из ОУНТ сопоставимы с батареями, содержащими ИТО. Преимущество применения пленки из ОУНТ вместо ИТО заключается в том, что в этом случае технология приготовления солнечных элементов полностью основана на печатании и не содержит стадию высокотемпературного напыления. Процедура напыления используется только при нанесении металлических контактов. Однако, остается еще много нерешенных вопросов, относящихся к исследованию свойств этих пленок с учетом влияния различных факторов на их электропроводящие, оптические и механические свойства. Тем самым не разработана оптимальная процедура, приводящая к получению солнечных батарей с требуемыми рабочими характеристиками.

Электрические параметры ОУНТ характеризуются значительным разбросом, что связано с многообразием их структурных особенностей, обусловленным различиями методов и условий синтеза и очистки. Основными носителями заряда, определяющими проводимость нанотрубок являются электроны. В ОУНТ без дефектов при низких температурах электроны движутся по нанотрубке не испытывая рассеяния, что соответствует квантовому баллистическому механизму проводимости (квант электрического сопротивления равен 6.47 кОм). Анализ литературы дает разброс в измеренных значениях электрического сопротивления углеродных нанотрубок при комнатной температуре в диапазоне от 1.5 до 10^4 кОм для индивидуальных нанотрубок, от 1.5 до 14 кОм для жгутов из нанотрубок и от 3 до 12 Ом для тканевого материала из нанотрубок [2].

Настоящее исследование посвящено изучению электрических свойств наноматериалов на основе одностенных углеродных нанотрубок. Мы приготовили наноматериалы в виде пленок (Vacuoraper) из различных типов ОУНТ, обладающих различной степенью очистки. Очистка материала нанотрубок производилась ступенчатым окислением в токе воздуха путем увеличения температуры на 50 градусов на каждой ступени в интервале температур от 220 до 420 °С. После каждой стадии окисления материал обрабатывали концентрированной соляной кислотой, фильтровали, промывали водой и сушили. На последней стадии материал отжигали при $T = 800^\circ\text{C}$ в течение 1 часа в вакууме. Объектами исследования были выбраны исходный

материал (ИМ) и очищенные ОУНТ, полученные методом химического диспропорционирования окиси углерода на железном катализаторе (NiPco ОУНТ, $d=1.05 \pm 0.15$ нм), а также методом термического испарения графита в присутствии Ni-Y катализатора в электрической дуге (Arc ОУНТ, $d=1.40 \pm 0.15$ нм). Эти объекты отличаются распределением нанотрубок по диаметру. Материалы нанотрубок были протестированы методами КР спектроскопии и оптической спектроскопии поглощения в видимой и ближней ИК областях спектра. Электропроводящие свойства пленок из ОУНТ были изучены 4-х контактным методом на постоянном токе в интервале температур 4.2 – 285 К. Образец материала подклеивали к четырем платиновым электродам (диаметр 10 мкм) измерительного модуля с помощью проводящей графитовой пасты (Dotite paint, ХС - 12). Результаты измерений при комнатной температуре приведены в Табл. 1.

Таблица 1. Электропроводящие свойства пленок из ОУНТ при комнатной температуре.

Материал	Сопротивление, R, Ом	Проводимость, σ , Ом ⁻¹ см ⁻¹	Поверхностное сопротивление, R _s , Ом/□
NiPco ОУНТ ИМ	23,24	13,0	35,9
NiPco ОУНТ очищ.	2,36	47,7	4,9
Arc ОУНТ ИМ	45	4,4	78,8
Arc ОУНТ очищ.	8,5	41,2	8,5
ITO			40-100

Из табл. 1 видно, что очистка нанотрубок приводит к резкому увеличению проводимости пленок из нанотрубок. Тип ОУНТ влияет на проводимость пленок для исходного (не очищенного) материала, в то время как проводимость очищенного материала практически одинакова для NiPco и Arc ОУНТ. Сравнение поверхностных сопротивлений, полученных нами пленок из ОУНТ и ITO показывает, что их величины сопоставимы.

Температурные зависимости сопротивления пленок исходного материала и очищенных NiPco ОУНТ приведены на рис. 1 и 2. Ход температурной зависимости сопротивления указывает на полупроводниковый характер пленок нанотрубок. Это легко объяснить, поскольку только треть нанотрубок обладает металлической проводимостью, а остальные являются полупроводниками. Очевидно, проводимость сложной структуры, содержащей большое число ОУНТ, определяется полупроводниковыми нанотрубками, имеющими более высокое сопротивление при комнатной и более низких температурах.

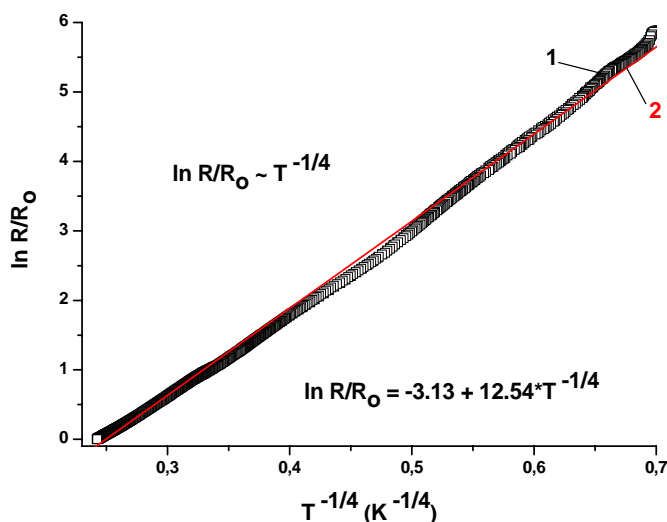


Рис. 1. Зависимость сопротивления пленки ОУНТ NiPco ИМ от температуры. Температурная зависимость сопротивления в линейных координатах $\ln R/R_0 - T^{-1/4}$. 1 - экспериментальная кривая; 2 – теоретическая прямая.

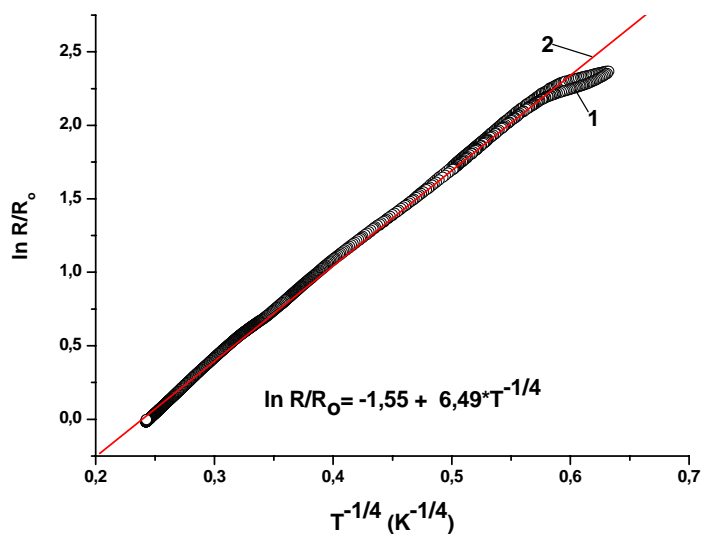


Рис. 2. Зависимость сопротивления пленки очищенных ОУНТ NiPco от температуры. Температурная зависимость сопротивления в линейных координатах $\ln R/R_0 - T^{-1/4}$. 1- экспериментальная кривая; 2 – теоретическая прямая.

Сопротивление в логарифмической шкале для всех образцов пленок показывает линейную температурную зависимость, когда ось абсцисс представляется как $T^{-1/4}$ (Рис. 1, 2), подтверждая, что транспорт электронов в исследуемых материалах ассоциируется с 3-х мерной прыжковой электропроводностью в полупроводниках [3,4].

Таким образом показано, что электрическая проводимость пленок из углеродных нанотрубок зависит как от способа получения нанотрубок, так и от степени очистки материала. Измерение температурных зависимостей сопротивления пленок ОУНТ 4-х контактным методом в интервале температур 285 – 4.2 К показывает, что сопротивление пленок ОУНТ NiPco ИМ и очищенных носит полупроводниковый характер, а транспорт электронов в исследуемых материалах ассоциируется с 3-х мерной прыжковой электропроводностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-03-01017-а).

Литература.

1. Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J. M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J. R. Reynolds, D. B. Tanner, A. F. Hebard, A. G. Rinzler, Science, 2004, 305, 1273.
2. А.В. Елецкий, УФН, 2009, т.179, N3, 225.
3. N. F. Mott, G. A. Davis, Electronic Processes in Noncrystalline Materials, 2nd ed., Clarendon, Oxford, 1979.
4. T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Yamamoto, T. Aimiya, S. Notazawa, T. Takigawa, T. Inabe, and T. Aida, small, 2006, 2, No. 4, 554.