

## Температурная зависимость удельного сопротивления пленок композита на основе углеродных многостенных нанотрубок

© А.А. Бабаев<sup>1</sup>, П.П. Хохлачев<sup>1</sup>, Е.И. Теруков<sup>2</sup>, Ю.А. Николаев<sup>2</sup>,  
А.Б. Фрейдин<sup>3</sup>, Р.А. Филиппов<sup>3</sup>, А.К. Филиппов<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН,  
Махачкала, Россия

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Институт проблем машиноведения РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> ООО «ПЛАЗМАС»,  
Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: babaev-arif@mail.ru

(Поступила в Редакцию 16 июля 2014 г.)

В окончательной редакции 6 августа 2014 г.)

Приведены результаты исследования температурной зависимости удельного сопротивления ( $\rho$ ) и вольтамперных характеристик (ВАХ) пленок композита на основе углеродных многостенных нанотрубок и полимера 95/5 wt.% в температурном интервале 300–450 К. Показано неустойчивое поведение структуры пленок композита при циклическом нагреве. Обнаружены максимумы  $\rho$  при  $T \approx 340$  и  $\approx 420$  К, ответственные за собственные дефекты. Исследованы ВАХ в стационарном и импульсном режимах при различных температурах, которые носят чисто линейный характер и коррелируют с температурными изменениями  $\rho$ .

### 1. Введение

Возможность заметного изменения свойств композитов при введении в матрицу нановключений позволяет наблюдать физические и физико-химические свойства, которые не могут быть объяснены на основе классической теории композитных материалов. Есть два ключевых фактора, определяющие свойства композита на основе углеродных нанотрубок (УНТ), это сами трубки и технология сборки композита, т.е. структура сборки. Изменение диаметра, длины, кристалличности, числа слоев УНТ значительно влияет на свойства композита. Например, для УНТ резиновых композитов электропроводность и механическую прочность можно улучшить, используя одностенные УНТ (ОУНТ) [1]. Кроме того, для прозрачных проводящих пленок двустенные УНТ оказались наиболее желательны, поскольку ОСУНТ содержат большую долю полупроводниковых трубок (понижающих электропроводность), а многостенные УНТ (МСУНТ) поглощают гораздо больше фотонов (что обуславливает снижение прозрачности) [2]. Кроме того, структура композита, например степень выстраивания, плотности упаковки, анизотропии, прямолинейности пучков и т.д. также влияет на свойства композита. Например, волокна УНТ большой прочности были получены методом направленного спиннинга на основе МСУНТ [3]. Для МСУНТ электропроводность была значительно улучшена путем увеличения плотности упаковки посредством выравнивания МСУНТ и гидростатического давления [4]. Отметим, что численное моделирование показало важную роль прямолинейности

УНТ в электрической проводимости композита [5]. Кроме того, для МСУНТ композитов прочность на разрыв и электропроводность могут быть значительно увеличены после повышения расслоения прямолинейных пучков через простой процесс механического растяжения [6].

Дефекты в отдельной структуре УНТ также приводят к изменениям в структуре сборки, что увеличивает сложность этого вопроса. Известно много методов получения УНТ и их модификаций. Пленки УНТ обладают превосходными свойствами, такими как низкая плотность, гибкость и высокая удельная поверхность, и как ожидается, будут полезны для различных перспективных применений, таких как суперконденсаторы, сенсорные панели, солнечные батареи, оперативные запоминающие устройства и т.д. [7–11]. Эти примеры показывают, что применения УНТ весьма разнообразны и что электропроводность пленок УНТ является доминирующим параметром, на котором работают многие устройства. Поэтому проводятся активные исследования, посвященные получению тонких пленок УНТ с высокой проводимостью. Когда УНТ тонких пленок были изготовлены с различным количеством стенок и диаметра (среднее число стенок: 1.0–5.5 и средний диаметр: 3.0–8.7 nm), авторы [11] обнаружили, что электропроводность пленок УНТ максимальна для пленок, изготовленных из среднего количества стенки  $\sim 2.7$ , что было в  $\sim 3$  раза выше, чем у ОСУНТ. Несмотря на значительные усилия, которые были вложены для получения высокопроводящих термически устойчивых пленок УНТ, интерпретация зависимости электропроводности структуры УНТ от структуры сборки композита и результаты исследования

температурной зависимости удельного сопротивления ( $\rho$ ) неоднозначны, зависят от метода получения углеродных нанотрубок и их модификаций.

Целью данной работы является исследование и выявление особенностей удельного сопротивления  $\rho$ , вольт-амперных характеристик (ВАХ) при различных температурах пленок композита, полученного модифицированным методом направленного спиннинга на основе углеродных многостенных нанотрубок (УМСНТ) и полимера (95% / 5%) соответственно, в процессе циклического нагрева в температурном интервале 300–450 К.

## 2. Получение пленок композита и методика эксперимента

Для изготовления композита в матрице полимера — фторопластового лака ЛФ-42 использовались УМСНТ, полученные плазменным дуговым методом в специальных технологических условиях со средними длинами 100–200 nm, наружными диаметрами 10–20 nm и внутренними диаметрами 1.2–3.5 nm. Основное отличие такого метода от обычных классических дуговых плазменных технологий роста УМСНТ в газовой фазе — использование жидкой углеводородной фазы при постоянной динамической подаче аргона в зону плазменного дугового разряда, существенно снижающей температуру роста УМСНТ, и использование в качестве анода дешевого технического графита с низким содержанием катализатора — естественной примеси. Преимущество такого метода — увеличение выхода нанотрубок. Получается выход депозита около 100 g/h на анод при конверсии графита в УМСНТ до 100%. УМСНТ предварительно очищали от микропримесей никеля и железа по химической методике с использованием кислоты  $\text{HNO}_3$ , высушивали, измельчали в дезинтеграторе. Для модификации УМСНТ обрабатывали в высокочастотном плазменном разряде при частоте электрического разряда 40 MHz, мощности плазменного электрического разряда 0.01–0.1 W/m<sup>3</sup> и давлении аргона в диапазоне 0.2–1.13 Torr в течение 300 s [12,13]. После модификации УМСНТ вводили в состав жидкой полимерной матрицы в соотношении УМСНТ / полимер 95/5 wt.% соответственно и перемешивали в течение 10 min. Полученную стабильную суспензию (взвесь УМСНТ в растворе полимера с ацетоном) использовали для формирования нанокompозита на подложке методом направленного спиннинга из жидкой фазы. Выбранный полимер имел следующие параметры: температуры плавления больше 500 К, разложения 630 К, удельное объемное электрическое сопротивление 10<sup>9</sup>  $\Omega \cdot \text{m}$ , электрическая прочность 11–17 V/mm [14]. В качестве подложки могут быть использованы любые органические или неорганические материалы, например бумага, на которой толщина пленки УМСНТ / полимер соответствует 30  $\mu\text{m}$ . Температура измерялась медь-константановой термопарой диаметром 0.1 mm. Температурная зависимость  $\rho$  ис-

следовалась четырехзондовым методом в динамическом режиме с постоянной скоростью нагрева  $\approx 35$  K/h комбинированным прибором Ш-300 и электрометром 6517В Keithley. Вольтамперные характеристики исследовались в стационарном и импульсном режимах.

## 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены результаты исследования температурной зависимости  $\rho$  пленок композита, полученного на бумаге. Измерения проводились на семи образцах. При первом нагреве (кривая 1) композита в интервале  $T = 300$ –450 К наблюдается уменьшение  $\rho$ . На фоне уменьшения  $\rho$  обнаружены два ярко выраженных максимума при  $T \approx 340$  и  $\approx 420$  К. Отжиг композита при постоянной температуре в интервале  $T \approx 310$ –360 и  $\approx 410$ –425 К приводит к медленному росту  $\rho$ , а в интервале  $T \approx 360$ –400  $\approx 425$ –450 К к уменьшению  $\rho$  от 3 до 10% до установления квазистационарного состояния в течение приблизительно 40 min. Идентичные процессы наблюдаются для композитов, формованных без бумаги, у которых удельное сопротивление меньше. Отметим, что в первоначальных исследованиях нами не были обнаружены максимумы  $\rho$ , так как скорость нагрева была большой [15]. При первом нагреве в интервале  $T = 77$ –300 К наблюдается плавное незначительное уменьшение  $\rho$  (рис. 2). В этом интервале температур циклическое охлаждение и нагрев практически не изменяют величину  $\rho$ . При  $T > 300$  К  $\rho$  увеличивается, достигая максимума при  $T \approx 340$  К с последующим уменьшением до  $T \approx 410$  К. При охлаждении от 400 до 340 К  $\rho$  композита уменьшается, наблюдается металлический характер проводимости, а при охлаждении от 340 до 77 К  $\rho$  незначительно увеличивается. Дальнейшее температурное циклирование нагрев-охлаждение в интервале 77–400 К изменяет  $\rho$  по кривой без максимума

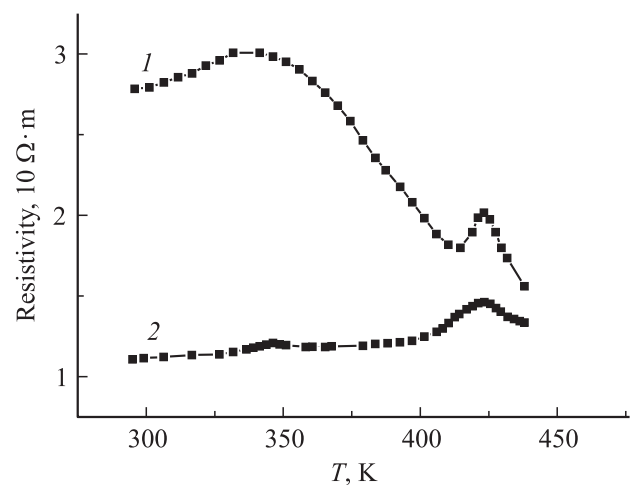
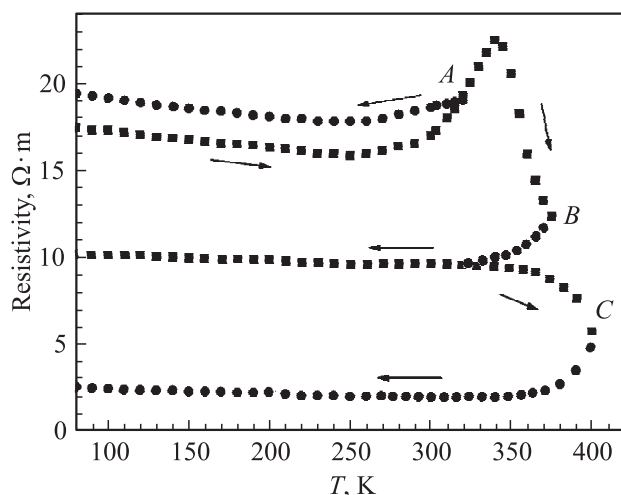


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления пленок композита УМСНТ, 1 — первый нагрев, 2 — второй нагрев.



**Рис. 2.** Температурная зависимость удельного сопротивления пленок композита толщиной  $20\ \mu\text{m}$  УМСНТ в процессе реверсивного нагрева и охлаждения. Охлаждение от различных температур — *A, B, C*.

при  $T \approx 340\ \text{K}$ . В процессе циклического нагрева и охлаждения величина  $\rho$  уменьшается, вероятно за счет структурных изменений (это неустойчивое состояние пленок композита).

С целью выявления причины появления максимума  $\rho$  при  $T \approx 420\ \text{K}$  исследован многослойный графит (депозит) различной толщины  $0.2$  и  $1.7\ \text{mm}$ , где использовались прижимные контакты на торцах. В графите толщиной  $0.2\ \text{mm}$  наблюдается выраженный максимум сопротивления ( $R$ ) при  $T = 420\ \text{K}$ , как и в пленках композита на основе УМСНТ, а в графите толщиной  $1.7\ \text{mm}$  максимум  $R$  размывается и смещается до  $450\ \text{K}$ , вероятно за счет увеличения концентрации собственных дефектов. Несмотря на то что графит является полуметаллом, с ростом температуры его удельное сопротивление уменьшается. Как правило, графит не имеет идеальной структуры. Характерным дефектом кристаллической структуры являются дефекты упаковки или дефекты в слоях. Мы предполагаем, что аналогично и в МСУНТ имеются структурные дефекты, ответственные за максимум  $\rho$  при  $T \approx 340\ \text{K}$ . Для изучения проводимости исследуемых образцов и поведения контактов были измерены ВАХ в температурном интервале  $300\text{--}500\ \text{K}$ , в стационарном и импульсном режимах. Во всем интервале приложенных напряжений ВАХ носят чисто линейный характер. Измеренные наклоны кривых хорошо коррелируют с температурными изменениями  $\rho$ . Измерения в двух направлениях тока подтверждают идентичность ВАХ и хорошее омическое поведение контактов. В импульсном режиме измерены сопротивления композита в зависимости от температуры при его нагреве проходящим по нему током. К образцу прикладывался прямоугольный импульс напряжения, регулируемый по амплитуде (до  $500\ \text{V}$ ) и длительности ( $10^2\text{--}10^4\ \mu\text{s}$ ), который при соответствующем подборе этих параметров вы-

зывал нагрев образца. Было замечено, что при заданной амплитуде напряжения ток через образец изменялся в зависимости от температурного интервала, где проводились измерения. При комнатной температуре в результате саморазогрева ток по образцу плавно уменьшался при заданном постоянном напряжении, что подтверждает рост сопротивления образца при комнатной температуре и выше до  $T \approx 340\ \text{K}$ , а в интервале  $T \approx 340\text{--}400\ \text{K}$  наблюдается рост тока. Отметим, что в настоящее время не существует теории, позволяющей из единых физических представлений описать особенности электрических свойств в УНТ в широком температурном интервале. Удельное электрическое сопротивление наноматериалов имеет большой разброс значений: для нанотрубок — от нескольких  $\mu\Omega$  до  $M\Omega$  в зависимости от диаметра, типа и вида проводимости, в зависимости от количества слоев и концентрации носителей тока, которая оказывается максимальной в точке Дирака. Наблюдаемые максимумы  $\rho$  (переход от металлического к полупроводниковому характеру проводимости), вероятно, ответственны за собственные дефекты. Нанотрубки не идеальны, на их поверхности могут быть пяти- и семиугольники. Дефектность наноструктур обусловлена наличием примесей металлических катализаторов, используемых в процессе синтеза углеродных наноматериалов, аморфного углерода, сорбированных газов, присоединенных радикалов с кислородом и топологических дефектов. Многослойные углеродные нанотрубки обладают электрофизическими свойствами, схожими со свойствами квазидвумерного графита [16], и разновидность дефектов зависит от способа получения нанотрубок [17]. Атомы углерода в нанотрубках имеют тройную координацию, а следовательно, нанотрубки — сопряженные системы, в которых три из четырех валентных электронов каждого атома углерода образуют  $sp^2$ -гибридные орбитали и локализованные  $\sigma$ -связи C–C, а четвертый участвует в образовании делокализованной  $\pi$ -системы, как в графите. Эти  $\pi$ -электроны слабо связаны со своими атомами, поэтому именно они участвуют в переносе заряда в системе.

## 4. Выводы

1. Установлено, что величина  $\rho$  стабильна при циклическом нагреве и охлаждении пленок композита на основе УМСНТ в интервале  $T = 77\text{--}300\ \text{K}$ .
2. Обнаружены максимумы  $\rho$  при  $T = 340$  и  $420\ \text{K}$ , ответственные за структурные дефекты УМСНТ и депозита соответственно. Максимум  $\rho$  при  $T = 340\ \text{K}$  нестабилен.
3. Величиной  $\rho$  можно управлять, отжигая пленки композита при  $T > 300\ \text{K}$ .
4. Во всем интервале приложенных напряжений ВАХ носят чисто линейный характер, а измеренные наклоны кривых находятся в хорошей корреляции с температурными изменениями  $\rho$ .

## Список литературы

- [1] S. Ata, K. Kobashi, M. Yumura, K. Hata. *Nano Lett.* **12**, 2710 (2012).
- [2] Z.R. Li, H.R. Kandel, E. Dervishi, V. Saini, A.S. Biris, A.R. Biris. *Appl Phys Lett.* **91**, 053 115 (2007).
- [3] K. Koziol, J. Vilatela, A. Moisala, M. Motta, P. Cuniff, M. Sennett. *Science* **318**, 1892 (2007).
- [4] L. Zhang, G. Zhang, C.H. Liu, S.S. Fan. *Nano Lett.* **12**, 4848 (2012).
- [5] C. Li, E.T. Thostenson, T.W. Chou. *Compos Sci. Technol.* **68**, 1445 (2008).
- [6] Q.F. Cheng, J.W. Bao, J. Park, Z.Y. Liang, C. Zhang, B. Wang. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 3219 (2009).
- [7] M. Kaempgen, C.K. Chan, J. Ma, Y. Cui, G. Gruner. *Nano Lett.* **9**, 1872 (2009).
- [8] M.W. Rowell, M.A. Topinka, M.D. McGehee, H.J. Prall, G. Dennler, N.S. Sariciftci. *Appl Phys Lett.* **88**, 233 506 (2006).
- [9] C. Feng, K. Liu, J.S. Wu, L. Liu, J.S. Cheng, Y.Y. Zhang. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 885 (2010).
- [10] M. Zhang, S.L. Fang, A.A. Zakhidov, S.B. Lee, A.E. Aliev. *Science* **309**, 1215 (2005).
- [11] G. Chen, D.N. Futaba, S. Sakurai, M. Yumura, K. Hata. *Carbon* **67**, 318 (2014).
- [12] A.K. Filippov, M.A. Fedorov. 4th Int. Conf. Electromagnetic Processing of Materials. EPM, Lion, France (2003). P. 131.
- [13] A.K. Filippov, V.N. Pak. International Workshop on Fullerenes and Atomic Clusters. IWFAC, St. Petersburg, Russia (2007). P. 211.
- [14] Справочник ЗАО Фторопластовые технологии. fluoroplastcom.ru <http://www.plastpolymer.org/f.42.htm>.
- [15] А.А. Бабаев, П.П. Хохлачев, Ю.А. Николаев, Е.И. Теруков, А.Б. Фрейдин, Р.А. Фелиппов, А.К. Филиппов, Н.К. Манабаев. Перспективные материалы **13**, 846 (2011).
- [16] А.С. Котосонов, В.В. Атражев. Письма в ЖЭТФ **72**, 76 (2007).
- [17] D.N. Weldon, W.J. Blau, H.W. Zandbergen. *Chem. Phys. Lett.* **241**, 365 (1995).