

13

Характер поведения электрической проводимости графенового волокна мокрого формирования

© S. Dlimi¹, F. Elmourabit¹, F. Id Ouissaaden¹, A. Khoukh¹, L. Limouny², E. Baghaz³,
H. Elkhatat⁴, A. El kaaouachi⁵

¹ LSTIC, Physics Dept., Faculty of Sciences, Chouaib Doukkali University, El Jadida, Morocco

² ENIM, LSTI, Physics Dept., Faculty of Sciences and Technics, Errachidia, Moulay Ismail University, Meknes, Morocco

³ Physics Dept., Faculty of Sciences, Chouaib Doukkali University, El Jadida, Morocco

⁴ Electrical Engineering Department, National School of Applied Sciences, Tangier, Morocco

⁵ Physics Dept., Faculty of Sciences, Ibn Zohr University, Agadir, Morocco

E-mail: dlimi1975@gmail.com, dlimi.s@ucd.ac.ma

Поступило в Редакцию 9 февраля 2023 г.

В окончательной редакции 9 февраля 2023 г.

Принято к публикации 23 мая 2023 г.

Представлены результаты исследования поведения проводимости изолирующей фазы при нулевом магнитном поле. Проведено теоретическое исследование температурной зависимости электрической проводимости графенового волокна, сформированного мокрым методом, и его композитов. Зависимость электронной проводимости от температуры подчиняется закону $\sigma \sim \exp(E_0/E)^m$. Действительно, электронная проводимость в основном определяется одновременным действием двух механизмов: прыжкового механизма Эфроса–Шкловского с переменной длиной прыжка при $m = 1/2$ и активационного механизма при $m = 1$. С помощью двух разных методов, а именно численного метода, основанного на вычислении относительного отклонения Dev (%), и метода анализа графика производной проводимости, точнее, логарифмической производной $W = d \ln \sigma / d \ln E$, установлено, что значение показателя m близко к единице.

Ключевые слова: графен, электрическая проводимость, прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.15.55856.19526

Открытый недавно новый член семейства углеродных волокон — графеновая нить — имеет потенциальные приложения во многих областях техники и технологии (от накопления энергии до изготовления конструктивных элементов): в электронике и оптике, в физике электромагнитных явлений, в задачах теплопроводности и терморегулирования. Для объяснения явлений электронного транспорта в двумерных системах, в частности закономерностей изменения их электрической проводимости, привлекалось несколько различных теорий и моделей. В настоящей работе к объяснению поведения проводимости были привлечены две модели: модель термоактивированного транспорта, связанного с существованием в зонной структуре запрещенной зоны, и модель транспорта за счет прыжков электронов между локализованными электронными состояниями ближайших соседей [1–4]. Наиболее подходящей для описания рассматриваемой системы представляется теория прыжков электронов до ближайших соседей с переменной длиной прыжка (VRH). В модели VRH не учитывается межэлектронное взаимодействие, которое пренебрежимо мало при высоких температурах. С другой стороны, при низких температурах, когда соответствующими эффектами пренебрегать нельзя, наиболее адекватной является модель Эфроса–Шкловского (ES-VRH) [3,5,6]. В двумерных системах, когда вероятность прыжков

максимальна, проводимость в рамках VRH-механизма описывается следующей функцией [7,8]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-(E_0/E)^m), \quad (1)$$

где σ_0 — предэкспоненциальный множитель, который может как зависеть от температуры, так и не зависеть, а $m = 1/3$ в модели прыжков переменной длины Мотта (Mott-VRH). При более низких температурах или при низкой концентрации носителей заряда расталкивание электронов приводит к более высокой локализации волновых функций электронов. Уменьшение проводимости соответствует прыжковому механизму Эфроса–Шкловского с переменной длиной прыжка (ES-VRH), в рамках которого $m = 1/2$. При более высоких температурах действует активационный механизм, для которого $m = 1$. В настоящей работе был проведен повторный анализ данных, полученных в [9]. Механизмы электронного транспорта, определяющие поведение электрической проводимости, изучались на следующих образцах: графеновые нити, графен/PEDOT, графен/CNT и композитное волокно графен/PEDOT/CNT.

На рис. 1, а представлены зависимости электрической проводимости от энергии $E = k_B T$, где k_B — постоянная Больцмана, T — температура. Методом подгонки кривых проводимости было обнаружено следующее.

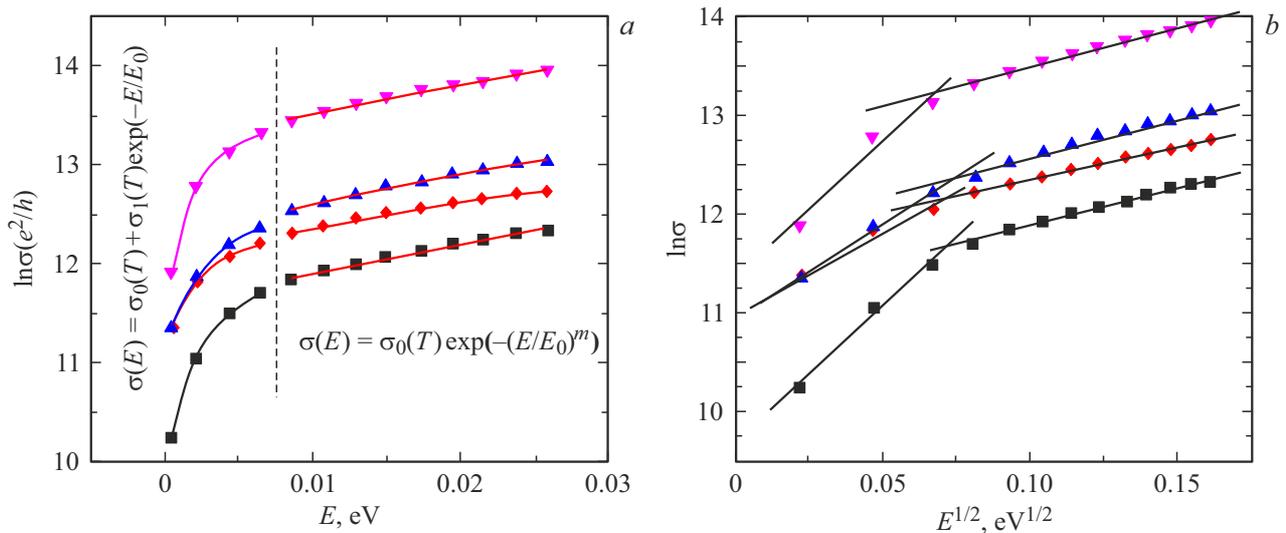


Рис. 1. *a* — зависимость электрической проводимости от энергии для различных образцов (сверху вниз: образец *A* — графеновые нити, образец *B* — графен/CNT, образец *C* — графен/PEDOT, образец *D* — графен/PEDOT/CNT); *b* — электрическая проводимость как функция квадратного корня энергии E для различных образцов (сверху вниз: образец *A* — графеновые нити, образец *B* — графен/CNT, образец *C* — графен/PEDOT, образец *D* — графен/PEDOT/CNT).

— В диапазоне температур $T < 50$ К поведение проводимости подчиняется закону $\sigma(E) = \sigma_0 + \sigma_1 \exp(-\frac{E}{E_0})$, где σ_0 и σ_1 — зависящие от температуры предэкспоненты, определяемые путем экстраполяции кривых к нулю: $\sigma(0) = \sigma_0 + \sigma_1$ [6].

— При $T > 50$ К проводимость изменяется в соответствии с VRH-моделью $\sigma(E) = \sigma_0 \exp(-(\frac{E_0}{E})^m)$ с зависящей от температуры предэкспонентой [10,11], $E_0 = \frac{C\beta}{4\pi\epsilon l}$ — характеристическая энергия Эфроса–Шкловского [12], где l — длина локализации, $\epsilon = \epsilon_0\epsilon_r$ — диэлектрическая проницаемость материала. В двумерном случае $\beta = 13.8$ и $C = 6.1$ [13].

В соответствии с моделью Мотта плотность состояний $N(E)$ вблизи уровня Ферми постоянна. Однако Эфросом и Шкловским было показано, что за счет взаимодействия носителей заряда плотность состояний $N(E)$ на уровне Ферми должна сходиться к нулю согласно формуле [12]:

$$N_c(E) = \frac{d}{\pi} \frac{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^d}{e^{2d}} |E - E_F|^{d-1}, \quad (2)$$

где E_F — энергия уровня Ферми, d — размерность материала.

В двумерном случае плотность состояний выражается как $N_c(E) \propto |E - E_F|$ и обращается в нуль только в одной точке, образуя мягкую зону, которая играет важную роль в наблюдаемом поведении электрической проводимости. Возникновение мягкой зоны объясняется дальним порядком межэлектронного взаимодействия. Наконец, следует отметить, что существование жесткой зоны на уровне Ферми, которая образуется из-за того, что плотность состояний исчезает не в единственной точке, а в некотором диапазоне энергий, приводит к тому, что

проводимость определяется активационным механизмом ($m = 1$). Для интерпретации некоторых экспериментов был предложен именно этот механизм.

В рамках механизма VRH носители заряда захватываются локализованными энергетическими состояниями, при этом под воздействием температуры или приложенного электрического поля возможно возникновение туннельного эффекта. Кроме того, при этом механизме барьеры, разделяющие локализованные состояния носителей, обеспечивают значительное сопротивление. Характеристическая проводимость может быть представлена в виде

$$\sigma_0 = e^2 N(E_F) R^2 v_{ph}, \quad (3)$$

где R — длина прыжка, e — элементарный заряд, E_F — энергия уровня Ферми, $v_{ph} \sim 10^{13}$ Hz — частота фонона в проводящих полимерах. Электрическая проводимость может возникать благодаря переходам носителей заряда между локализованными состояниями, при этом их туннелирование поддерживается фононами, эмиссией которых сопровождаются прыжки электронов. График логарифма проводимости $\sigma(E)$ как функции E^{-m} для различных образцов при $T > 50$ К имеет практически линейную форму. Из этих кривых по точке пересечения с осью ординат и углу наклона можно определить параметры E_0 и σ_0 . Однако более точно эти параметры можно определить одним из следующих двух методов: методом анализа производной кривой проводимости или методом численного определения относительного отклонения.

Чтобы протестировать правильность VRH-модели, для начала были построены кривые по формуле

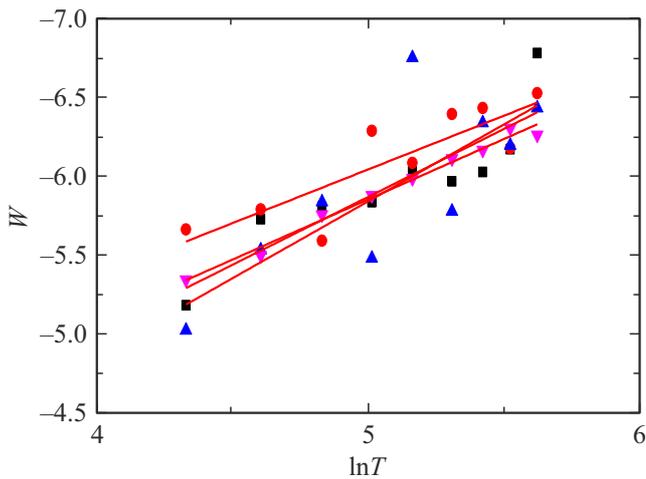


Рис. 2. Вариации функции $W(T)$ и ее аппроксимаций для различных образцов при $T > 50$ К.

$\ln \sigma \propto E^{1/2}$ (рис. 1, *b*), каждая со своим температурно-зависимым предэкспоненциальным множителем. Были также найдены графики линейной зависимости от $E^{1/3}$ и E^1 . Таким образом, выбрать среди трех рассматриваемых механизмов один доминирующий достаточно сложно. В попытке преодолеть эту трудность был применен метод анализа производной кривой проводимости, а именно из уравнения (1) была получена функция $\delta(T)$ в следующем виде [8,10]:

$$\delta(T) = -\frac{d(\ln[\sigma(T)])}{d \ln T} = m \left(\frac{E_0}{E}\right)^m. \quad (4)$$

Отсюда следует, что

$$\begin{aligned} W(T) &= \ln[\delta(T)] = \ln m + m \ln E_0 \\ -m \ln T &= A - m \ln T. \end{aligned} \quad (5)$$

Величину показателя m можно определить по углу наклона кривых, приведенных на рис. 2: $m = \frac{d(\ln[\delta(T)])}{d \ln T}$. Было обнаружено, что значения m стремятся к единице (табл. 1), что означает переход от режима ES-VRH к активационному режиму. При температурах $T < 50$ К прыжковые модели не работают, и изменение проводимости имеет неопределенный характер. При этом вид кривых типичен не для диэлектрика, а для металла. Наблюдаемое при высоких температурах поведение проводимости в соответствии с активационным механизмом может объясняться раскрытием жесткой зоны благодаря межэлектронному взаимодействию. Такая форма зоны может, в частности, характеризовать образование электронной фазы, сходной с электронной фазой в кристалле Вигнера, для которой можно с определенностью ожидать действия активационного механизма. Активационный механизм может также реализоваться благодаря электронному транспорту перколяционного типа. Действительно, если система состоит из островков металла,

Таблица 1. Значения параметра наклона кривой m , определенные путем линейной аппроксимации (*A* — графеновые нити, *B* — графен/CNT, *C* — графен/PEDOT, *D* — графен/PEDOT/CNT)

| Образец | Значение m |
|----------|--------------|
| <i>A</i> | 0.86 |
| <i>B</i> | 0.68 |
| <i>C</i> | 0.97 |
| <i>D</i> | 0.76 |

разделенных диэлектрическими зонами, транспорт носителей осуществляется путем активируемых прыжков от островка к островку. В продолжение исследования была протестирована возможность применения численного метода относительного отклонения Dev (%) для определения показателя наклона m , соответствующего минимальному отклонению. Этот метод заключается в варьировании величины m и аппроксимации экспериментальных кривых выражением $\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_0/E^m)$ путем подбора параметров σ_0 и E_0 . Наилучшее значение m получается путем минимизации относительного отклонения. Другими словами, метод относительного отклонения Dev (%) состоит в оценке отклонения данных измерений σ_i от соответствующего значения линейной регрессии (линейной аппроксимации величин σ) [14–18]:

$$Dev(\%) = \left[\frac{1}{p} \sum_{i=1}^{i=p} \frac{100}{\sigma_i} \left(\sigma_0 \exp\left(-\left(\frac{E_0}{E}\right)^m\right) - \sigma_i \right) \right]^{1/2}, \quad (6)$$

где p — число экспериментальных точек.

На рис. 3 приведена зависимость величины Dev (%) от показателя m из уравнения (5) для различных значений температуры. Полученные результаты приведены в табл. 2. Значения m , полученные таким методом, оказались ближе к значениям, соответствующим механизму Мотта (Mott-VRH). Результаты применения различных методов показывают, что при температурах $T > 50$ К в исследуемых образцах действуют одновременно три механизма электронного транспорта: Mott-VRH, ES-VRH и активационный механизм, причем последние два механизма доминируют. Кроме того, было отмечено, что при высоких температурах происходит переход от механизма электронного транспорта Эфроса–Шкловского к активационному механизму. При повышенных температурах поведение проводимости сохраняет универсальный вид. В диапазоне высоких температур не наблюдается отклонения экспериментальных данных от теоретической кривой. Точка перехода от высокотемпературного режима прыжков между ближайшими соседями к низкотемпературному режиму прыжков переменной длины соответствует значению температуры, при которой средняя длина прыжка, рассчитанная для режима прыжков переменной длины, оказывается равной расстоянию между ближайшими соседями [13]. В рамках теории прыжков

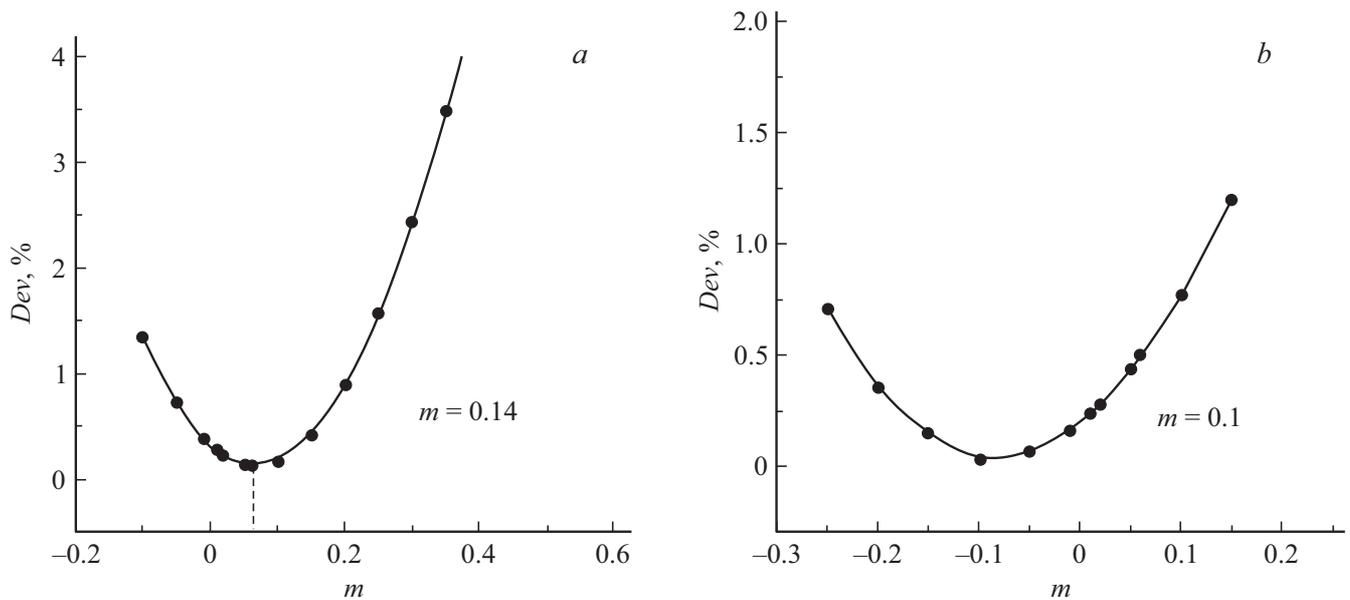


Рис. 3. *a* — зависимость относительного отклонения Dev от показателя m для образца графенового волокна при $T > 50$ К; *b* — зависимость относительного отклонения Dev от показателя m для образца графен/PEDOT при $T > 50$ К.

Таблица 2. Значения параметра наклона кривой m , определенные методом относительного отклонения (*A* — графеновые нити, *B* — графен/CNT, *C* — графен/PEDOT, *D* — графен/PEDOT/CNT)

| Образец | Значение m |
|----------|--------------|
| <i>A</i> | 0.14 |
| <i>B</i> | -0.1 |
| <i>C</i> | -0.1 |
| <i>D</i> | -0.1 |

переменной длины средняя длина прыжка определяется как

$$r_m(T) = l \left(\frac{T_{ES}}{T} \right)^{1/2}, \quad (7)$$

где l — длина локализации, а T_{ES} — характеристическая температура Эфроса–Шкловского. Длина прыжка является величиной, определяющей переход между режимами со значениями $m = 1$ и $1/2$.

Температурная зависимость электронной проводимости нитей графена мокрого формирования и его композитов подчиняется эмпирическому закону $\sigma(E) = \sigma_0 + \sigma_1 \exp(-\frac{E}{E_0})$ при $T < 50$ К и закону $\sigma \sim \exp(-(E_0/E)^m)$ при $T > 50$ К, когда электронная проводимость определяется в основном одновременным действием двух механизмов: механизма прыжков переменной длины Эфроса–Шкловского (ES-VRH) с $m = 1/2$ и активационного механизма с $m = 1$.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Park, W.C. Mitchel, S. Elhamri, T.C. Back, Appl. Phys. Lett., **100**, 133107 (2012). DOI: 10.1063/1.3697830
- [2] J. Park, W.C. Mitchel, S. Elhamri, L. Grazulis, I. Altfeder, Phys. Rev. B, **88**, 035419 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevB.88.035419
- [3] S. Dlimi, A. El kaaouachi, A. Narjis, L. Limouny, A. Sybous, M. Errai, J. Phys. Chem. Solids, **74**, 1349 (2013). DOI: 10.1016/j.jpccs.2013.05.004
- [4] S. Dlimi, A. El kaaouachi, R. Abdia, A. Narjis, G. Biskupski, J. Hemine, L. Limouny, S. Sybous, AIP Conf. Proc., **1435**, 385 (2012). DOI: 10.1063/1.4712120
- [5] P. Stallinga, Adv. Mater., **23**, 3356 (2011). DOI: 10.1002/adma.201101129
- [6] S. Dlimi, L. Limouny, J. Hemine, A. Echhelh, A. El kaaouachi, Lith. J. Phys., **60**, 167 (2020).
- [7] J.L. Dunford, Y. Sugauma, A.-A. Dhirani, B. Statt, Phys. Rev. B, **72**, 075441 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevB.72.075441
- [8] M. El Hassan, S. Dlimi, L. Limouny, A. El oujdi, A. Echhelh, A. El kaaouachi, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **726**, 82 (2022). DOI: 10.1080/15421406.2021.1935160
- [9] J. Foroughi, D. Antiohos, G.G. Wallace, RSC Adv., **6**, 46427 (2016). DOI: 10.1039/C6RA07226G
- [10] S. Dlimi, A. El kaaouachi, L. Limouny, B.A. Hammou, J. Semicond., **42**, 052001 (2021). DOI: 10.1088/1674-4926/42/5/052001
- [11] S. Dlimi, L. Limouny, A. El kaaouachi, Appl. Surf. Sci. Adv., **3**, 100045 (2021). DOI: 10.1016/j.japsadv.2020.100045
- [12] A.L. Efros, B.I. Shklovskii, J. Phys. C, **8**, L49 (1975). DOI: 10.1088/0022-3719/8/4/003

- [13] B.I. Shklovskii, A.L. Efros, *Electronic properties of doped semiconductors* (Springer-Verlag, 1984).
- [14] S. Dlimi, A. El kaaouachi, A. Narjis, *Physica E*, **54**, 181 (2013). DOI: 10.1016/j.physe.2013.07.001
- [15] S. Dlimi, A. El kaaouachi, *J. Korean Phys. Soc.*, **77**, 1218 (2020). DOI: 10.3938/jkps.77.1218
- [16] L. Limouny, S. Dlimi, A. El kaaouachi, *Bull. Mater. Sci.*, **44**, 210 (2021). DOI: 10.1007/s12034-021-02485-4
- [17] L. Limouny, A. El kaaouachi, R. Abdia, A. Narjis, G. Biskupski, J. Hemine, S. Sybous, S. Dlimi, *AIP Conf. Proc.*, **1435**, 401 (2012). DOI: 10.1063/1.4712122
- [18] S. Dlimi, A. El kaaouachi, L. Limouny, A. Narjis, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **23**, 457 (2022). DOI: 10.1007/s42341-021-00364-7