

Электрофизические свойства низкоразмерных углеродных структур, интеркалированных бромом

Т.И. Буряков^{1,2}, А.И. Романенко^{1,2}, О.Б. Аникеева^{1,2}, А.В. Окотруб¹,
Н.Ф. Юданов¹, А.С. Котосонов³

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, 630090, Россия

²Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, г. Новосибирск, 630090, Россия
E-mail: factorial@gorodok.net

³ФГУП «НИИГрафит», ул. Электродная, 2, г. Москва, 111524, Россия

Статья поступила в редакцию 7 сентября 2006 г.

В интервале температур 4,2–700 К измерены температурные зависимости удельного электросопротивления ρ бромированного материала, содержащего многослойные углеродные нанотрубки, а также бромированных кристаллического и пиролитического графитов. Температурные зависимости электросопротивления исследованы при различных скоростях нагрева и охлаждения в двух газовых средах — воздух и гелий. Проведено сравнение $\rho(T)$ для исходных и бромированных материалов. Для бромированных материалов выявлено необычное поведение $\rho(T)$ при температурах выше 390 К. Выдвинуто предположение, описывающее данные зависимости.

В інтервалі температур 4,2–700 К виміряно температурні залежності питомого електроопору ρ бромованого матеріалу, що містить багатопарові вуглецеві нанотрубки, а також бромованих кристалічного й піролітичного графітів. Температурні залежності електроопору досліджено при різних швидкостях нагрівання й охолодження у двох газових середовищах — повітря й гелій. Проведено порівняння $\rho(T)$ для вихідних і бромованих матеріалів. Для бромованих матеріалів виявлено незвичайне поведіння $\rho(T)$ при температурах вище 390 К. Висунуто припущення, що описує дані залежності.

PACS: **73.63.-b** Электронный перенос в наномасштабных материалах и структурах;
68.43.Mn Кинетика адсорбции и десорбции.

Ключевые слова: электросопротивление, углеродные нанотрубки, графиты.

Введение

Исследование углеродных материалов, в том числе углеродных нанотрубок, представляет как фундаментальный, так и практический интерес, который обусловлен возможностью создания материалов с необычными физико-химическими свойствами. Один из способов улучшения электрофизических свойств углеродных материалов — внедрение донорных или акцепторных примесей. Наиболее интересным акцептором для углеродных материалов является бром. В отличие от хлора и фтора, бром не организует сильных химических связей с графено-

вой плоскостью. Йод слабо взаимодействует с графеновой плоскостью. Таким образом, бромирование приводит к изменению концентрации носителей тока в углеродных материалах без организации сильных связей между «гостем» и «хозяином», что, в свою очередь, влияет на электрофизические свойства углеродных материалов.

Цель настоящей работы — исследование в интервале температур 4,2–700 К температурной зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ бромированного материала, содержащего многослойные углеродные нанотрубки, и сравнение полученных результатов с результатами, полученными

на бромированных кристаллическом и пиролитическом графитах. В процессе исследования было выдвинуто предположение, описывающее полученные зависимости.

Эксперимент

В интервале температур 4,2–300 К измерение температуры проводилось железо-родиевым термометром сопротивления, от 300 до 750 К температуру измеряли платиновым термометром сопротивления. Экспериментальная установка обеспечивала относительные погрешности измерения: температуры 0,03% ($\pm 0,1$ К), напряжения 0,01% (~ 1 мкВ). Исследования проводили в атмосфере воздуха и гелия с различными скоростями нагрева и охлаждения.

Подготовку образцов проводили следующим образом. Материал, содержащий не менее 50% многослойных углеродных нанотрубок (со средним диаметром $D \sim 14$ нм и длиной $L \sim 1$ мкм), был получен электродуговым методом. Бромирование исследуемого материала, а также пиролитического и кристаллического графитов проводилось в насыщенных парах Br_2 в течение недели. Далее материал закупоривали в ампулу и выдерживали в течение месяца для полного и однородного его насыщения бромом. Из исходного и бромированного материалов вырезали образцы следующих размеров: длина ~ 3 –10 мм, ширина $\sim 0,1$ –0,9 мм, толщина $\sim 0,01$ –0,1 мм. Контакты к образцам крепили серебряной пастой, содержащей мелкодисперсное серебро и органическое связующее, испаряющееся на воздухе. Измерения электросопротивления образцов проводили четырехконтактным методом.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости $\rho(T)$ для исходного и бромированного материалов, содержащих многослойные углеродные нанотрубки. Как видно на рис. 1, для небромированного материала с увеличением температуры происходит падение удельного электросопротивления, причем зависимости $\rho(T)$, полученные при нагреве и охлаждении, совпадают. Для бромированного материала наблюдается совершенно иной вид зависимости $\rho(T)$. Во-первых, бромирование привело к падению удельного электросопротивления приблизительно в 10 раз при температуре 300 К (для различных образцов падение составило 7–12 раз). Во-вторых, изменился характер зависимости $\rho(T)$, т.е. для бромированного материала с ростом температуры величина удельного электросопротивления возрастала. В-третьих, кривые нагрева и охлаждения для бромированного материала выше температуры 390 К не совпадают.

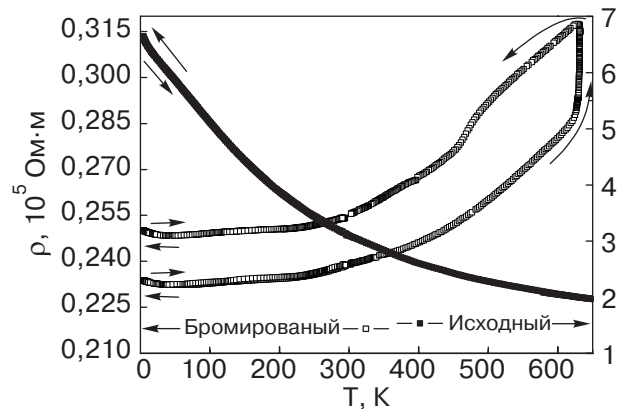


Рис. 1. Температурные зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ для материала, содержащего многослойные углеродные нанотрубки. Скорость нагрева и охлаждения ~ 240 К/ч.

Рассмотрим более подробно полный цикл измерения зависимости $\rho(T)$ для исследуемого бромированного материала, содержащего многослойные углеродные нанотрубки. Исходная температура эксперимента составляла 300 К, скорость нагрева и охлаждения 240 К/ч. При охлаждении образцов от 300 до 4,2 К и последующем нагреве до 300 К зависимости $\rho(T)$ совпадали. По мере увеличения температуры от 300 до 390 К наблюдался линейный рост удельного электросопротивления. Выше температуры 390 К рост $\rho(T)$ имел нелинейный характер с увеличением температуры. Максимальная температура эксперимента ограничивалась величиной ~ 700 К, так как выше этой температуры происходило необратимое разрушение образцов. При достижении максимальной температуры нагрева образец выдерживали в изотермическом режиме ~ 30 мин с целью усиления различий между кривыми нагрева и охлаждения. В этом режиме с течением времени происходил рост удельного сопротивления бромированного материала. При охлаждении в интервале температур 530–390 К наблюдалось резкое нелинейное падение величины $\rho(T)$. В последующем, при охлаждении от 390 до 300 К, зависимость $\rho(T)$ снова имела линейный характер. При охлаждении от 300 до 4,2 К и последующем нагреве до 300 К зависимости $\rho(T)$ совпадали. На рис. 2 показаны аналогичные зависимости для кристаллического и пиролитического графитов. Как видно на рис. 1 и 2, характер зависимостей $\rho(T)$ для всех трех образцов аналогичен.

Кроме исследований зависимости $\rho(T)$ для бромированного материала на воздухе, были проведены эксперименты в атмосфере гелия. Результаты измерений в различных газовых средах оказались одинаковыми. Из этого был сделан вывод, что падение удельного электросопротивления в интервале температур 550–390 К на кривой охлаждения связа-

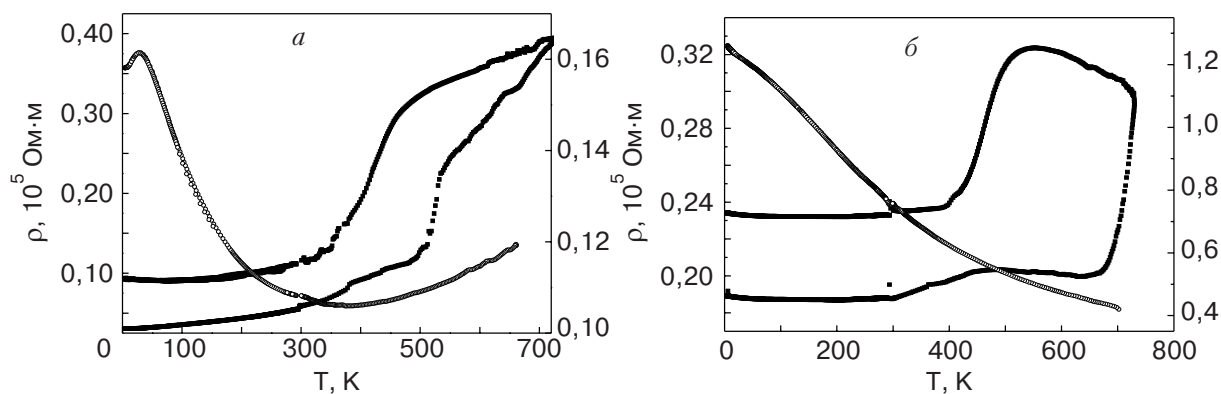


Рис. 2. Температурные зависимости $\rho(T)$: кристаллический графит (а), пиролитический графит (б), (\square) – бромированные (левая шкала), (\blacksquare) – исходные (правая шкала).

но только с бромом, заключенным в образцах. В процессе охлаждения при температурах 530–390 К были произведены нагревы на 10–20 К. Результат этих измерений приведен на рис. 3,а. Видно, что после небольшого нагрева и охлаждения кривая возвращается в ту же самую точку на участке падения удельного электросопротивления зависимости $\rho(T)$. На рис. 3,б показано быстрое охлаждение бромированного образца (скорость охлаждения 1500 К/ч). На графике видно, что характер падения удельного электросопротивления при изменении скорости охлаждения в 6 раз не изменяется.

Из работы [1] известно, что количество носителей тока в бромированных углеродных материалах, содержащих многослойные углеродные нанотрубки, в несколько раз выше, чем в исходных. Это связано с тем, что в процессе бромирования молекулы брома, адсорбируясь на поверхности графеновых слоев нанотрубок и графитовых частиц, локализуют

вблизи себя электроны, в результате концентрация дырочных носителей тока в углеродном материале возрастает, следовательно, удельное электросопротивление падает (см. рис. 1, 2). В работе [2] показано, что на поверхности графеновых слоев адсорбируется именно молекулярный бром.

Характер зависимости $\rho(T)$ в исходном материале можно объяснить при помощи двухзонной (валентная зона и зона проводимости) модели графита, так как и нанотрубки [3], и графитовые частицы, присутствующие в образце, можно считать квазидвумерным графитом. При нулевой температуре функция распределения Ферми имеет вид «ступеньки», что соответствует заданному количеству дырочных и электронных носителей тока в валентной зоне и зоне проводимости соответственно. При повышении температуры происходит размытие функции распределения Ферми, что соответствует переходу электронов из валентной зоны в зону

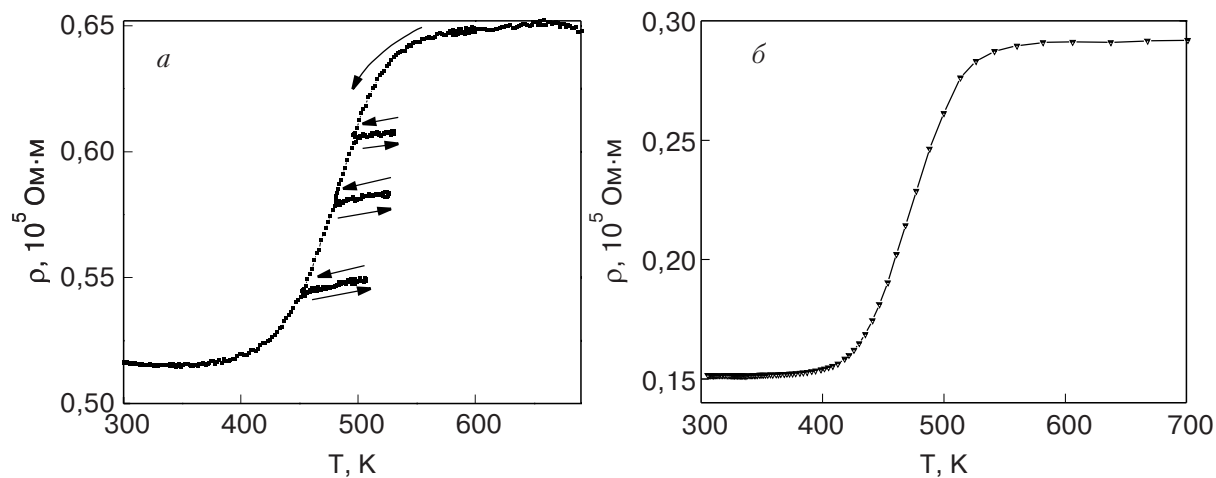


Рис. 3. Зависимости $\rho(T)$ для бромированного материала, содержащего многослойные углеродные нанотрубки: (а) в процессе охлаждения в интервале температур 530–390 К со скоростью 240 К/ч (на кривой показаны дополнительные нагревы и охлаждения на 10–20 К), (б) — процесс охлаждения со скоростью 1500 К/ч.

проводимости и, следовательно, увеличению концентрации электронных носителей тока в зоне проводимости и дырочных носителей тока в валентной зоне. Таким образом, в исходном графите падение удельного электросопротивления при увеличении температуры связано с тем, что с ростом температуры увеличивается количество носителей тока (электронных в зоне проводимости, дырочных в валентной зоне). Бромирование в двухзонной модели соответствует смещению уровня Ферми в глубь валентной зоны. Если количество адсорбированного брома велико, то уровень Ферми смещается настолько, что размытие функции распределения приводит к незначительному изменению концентрации электронов в зоне проводимости, а основной вклад в электросопротивление вносит увеличение рассеяния носителей тока на фонах с ростом температуры. На рис. 1 и 2 это соответствует увеличению удельного электросопротивления с ростом температуры.

На основе полученных экспериментальных данных было выдвинуто предположение, описывающее поведение зависимости $\rho(T)$ при температурах выше 300 К для исследованного бромированного материала, содержащего многослойные углеродные нанотрубки. Согласно этому предположению, при температурах от 300 до 390 К в процессе нагрева (охлаждения) происходит линейный рост (падение) удельного электросопротивления с увеличением (уменьшением) температуры, связанный с рассеянием носителей тока на фонах. Выше 390 К в процессе нагрева происходит нелинейное возрастание $\rho(T)$, что связано с десорбцией брома с поверхности многослойных углеродных нанотрубок и графитовых частиц, также содержащихся в исследуемом материале. Поскольку бром, являясь акцептором, увеличивает количество дырочных носителей тока, то при десорбции брома с поверхности графеновых слоев, входящих в состав исследуемого материала (будь то нанотрубки или частицы графита), количество дырочных носителей тока уменьшается, следовательно, удельное электросопротивление возрастает, что и демонстрируют рис. 1, 2. В процессе охлаждения бром адсорбируется обратно на поверхность графеновых слоев, что приводит к падению удельного электросопротивления образца.

Из результатов экспериментов следует, что процесс десорбции обратим и десорбция происходит в интервале температур 390–700 К, а процесс адсорбции — в интервале 390–530 К. Обратимость процесса десорбции можно объяснить десорбцией брома в межслоевое пространство внутри графитовых частиц и нанотрубок. В работах [4,5] показано, что нанотрубки, полученные электродуговым методом, имеют в основном форму «свитка», что может при-

вести к интеркаляции брома не только на поверхность, но и внутрь трубок. Следовательно, десорбция с поверхности нанотрубок приводит к уменьшению удельного электросопротивления образца и этот процесс необратим, но в то же время интеркалированный в трубки бром десорбируется в замкнутые области внутри нанотрубок, что аналогично процессу десорбции в графитовых частицах, и этот процесс является обратимым. Косвенно интеркаляция внутрь трубки подтверждается тем, что после цикла нагрев — охлаждение изменение удельного электросопротивления при комнатной температуре в исследуемом материале аналогично изменению, полученному на пиролитическом графите (см. рис. 1 и 2,б). Смещение вниз по температуре процесса адсорбции относительно процесса десорбции следует из того, что бром в процессе десорбции будет совершать работу против ван-дер-ваальсовых сил, связывающих графеновые плоскости в частицах графита и нанотрубках, и сил упругости графеновых плоскостей в процессе нагрева. В процессе охлаждения давление брома удерживает изгиб графеновых плоскостей, так как ван-дер-ваальсовы связи между плоскостями ослаблены из-за увеличения расстояния между слоями, что приводит к адсорбции брома на поверхность при более низких температурах (390–530 К). Таким образом, смещение процесса адсорбции относительно десорбции вниз по температурной шкале объясняется эффектом избыточной десорбции брома в процессе нагрева за счет необходимости работы газа против ван-дер-ваальсовых связей между графеновыми плоскостями в частицах графита и нанотрубках. Величина удельного электросопротивления при комнатной температуре изменяется после нагрева выше 390 К и охлаждения до 300 К, так как небольшая часть брома десорбируется в атмосферу с поверхности нанотрубок, а также из межслоевого пространства графитовых частиц.

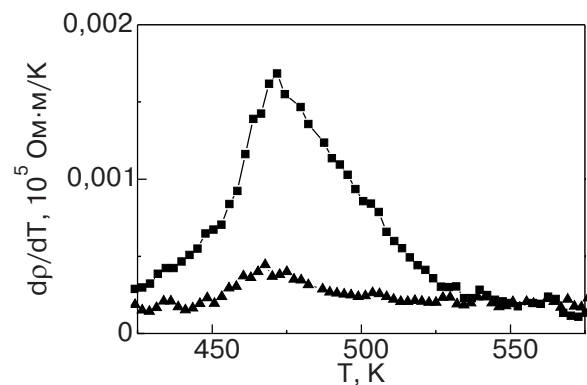


Рис. 4. Температурные зависимости производной по температуре удельного электросопротивления $\rho(T)$ для бромированных углеродных материалов: с максимальной температурой нагрева 650 (▲) и 700 К (■).

Но в случае десорбции брома в атмосферу из графитовых частиц десорбция происходит только с края графитовых частиц и при температурах вблизи 400 К, когда полость, содержащая бром, еще не сформировалась, так как в процессе организации полости края слоев сближаются, не давая возможности молекулам брома десорбировать в атмосферу.

По максимуму производной удельного электросопротивления по температуре $d\rho(T)/dT$ была определена характерная температура адсорбции молекул брома (рис. 4) на поверхность графеновых слоев для исследуемых материалов, равная 470 К.

Заключение

Бромирование графитов и материалов, содержащих многослойные углеродные нанотрубки, приводит к падению удельного электросопротивления примерно в 10 раз при комнатной температуре. Это связано с тем, что молекулы брома, адсорбируясь на поверхности нанотрубок и графеновых слоев углеродных частиц и перетягивая на себя часть электронной плотности, увеличивают концентрацию дырочных носителей тока. Бромирование изменяет характер зависимости $\rho(T)$ для углеродных материалов. При увеличении температуры в интеркалированных бромом образцах удельное электросопротивление увеличивается, что описывается в рамках двухзонной модели графита смещением уровня Ферми в глубь валентной зоны при бромировании. В результате в этих образцах преобладает вклад в электросопротивление, связанный с рассеянием носителей тока на фонах, по сравнению с вкладом, вызванным ростом количества электронов в зоне проводимости с увеличением температуры.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что десорбция молекул брома с поверхности углеродных структур начинается при температуре ~ 390 К. В силу того, что материал получен электродуговым методом, кроме десорбции, наблюдается также процесс адсорбции. Зависимости удельного электросопротивления от температуры для бромированных углеродных материалов можно описать следующим образом. В процессе нагрева бром, десорбируясь с поверхности нанотрубок в атмосферу и с поверхности графитовых частиц в замкнутые полости между графеновыми слоями в графитовых частицах и нанотрубках, уменьшает концентрацию дырочных носителей тока (удельное электросопротивление увеличивается). В процессе же охлаждения, адсорбируясь обратно из замкнутых полостей на поверхность графитовых частиц, увеличивает концентрацию дырочных носителей тока (удельное электросопротивление уменьшается). Смещение по

температуре процесса адсорбции (390–530 К) относительно процесса десорбции (390–700 К) связано с ослаблением вследствие изгиба графеновых плоскостей ван-дер-ваальсовых связей между графеновыми плоскостями в графитовых частицах. Выявлено, что на адсорбцию и десорбцию брома в графитовых частицах не влияют изменение окружающей среды атмосферы с воздуха на гелий и изменение скорости нагрева и охлаждения. По максимуму производной $d\rho(T)/dT$ определена характерная температура адсорбции на поверхность графеновых слоев, равная 470 К.

Работа выполнена при поддержке грантов Минобрнауки и науки РНП.2.1.1.1604 и президента РФ № НШ-4419.2006.3.

1. А.И. Романенко, О.Б. Аникеева, А.В. Окотруб, Л.Г. Бульшева, Н.Ф. Юданов, С. Dong and Y. Ni, *ФТТ* **44**, 634 (2002).
2. Y.J. Chen, M.L.H. Green, J.L. Griffin, J. Hammer, R.M. Lago, and S.C. Tsang, *Adv. Mater.* **8**, 1012 (1996).
3. А.С. Котосонов, В.В. Атражев, *Письма в ЖЭТФ* **72**, 76 (2000).
4. V.Z. Mordkovich, M. Baxendale, R.P.H. Chang, and S. Yoshimura, *Carbon* **34**, 1301 (1996).
5. M. Baxendale, V.Z. Mordkovich, S. Yoshimura, and R.P.H. Chang, *Phys. Rev.* **B56**, 2161 (1997).

Electrophysical properties of low-dimensional brominated carbon structures

T.I. Buryakov, A.I. Romanenko, O.B. Anikeeva, A.V. Okotrub, N.F. Yudanov, and A.S. Kotosonov

The temperature dependences of resistivity ρ of a brominated material, which contains multi-walled carbon nanotubes, and brominated crystalline and pyrolytic graphites are investigated in the range of 4.2 to 700 K. The results are compared with $\rho(T)$ of initial materials. The temperature dependences $\rho(T)$ are investigated at different velocities of heating and cooling in helium and air atmospheres. It is found that the temperature dependences of brominated materials have unusual behaviors at temperatures above 390 K. An assumption, describing $\rho(T)$ is proposed.

PACS: **73.63.-b** Electronic transport in nanoscale materials and structures ;
68.43.Mn Adsorption/desorption kinetics.

Keywords: resistivity, carbon nanotubes, graphities.