

## ЭЛЕКТРОННЫЙ ТРАНСПОРТ В КОМПОЗИТЕ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ФТОРОПЛАСТА

Иванов Ю.В.<sup>1</sup>, Урюпин О.Н.<sup>1</sup>, Саклакова Е.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет технологии и  
дизайна, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [yu.ivanov@mail.ioffe.ru](mailto:yu.ivanov@mail.ioffe.ru)

В настоящее время идет активный поиск новых термоэлектрических материалов. Для практических применений кроме высокой термоэлектрической эффективности большое значение имеют механическая прочность, стабильность, нетоксичность и дешевизна материала. Всеми этими свойствами обладают углеродные нанотрубки (УНТ) и фторполимеры. Для УНТ характерны высокая электропроводность и относительно большие значения коэффициента Зеебека, которые в некоторых случаях измеряются сотнями мкВ/К [1]. К сожалению, УНТ имеют большую теплопроводность. В то же время полимеры имеют аномально низкую теплопроводность  $\sim 0,2-0,4$  Вт/(м·К). Поэтому в последнее время ведутся интенсивные исследования, направленные на создание новых термоэлектрических материалов на основе наноконкомпозитов УНТ/полимер [2-8].

Из-за малых размеров нанотрубок электронный транспорт в композитах на их основе в значительной степени определяется квантовыми процессами, например, туннелированием носителей заряда через потенциальные барьеры, образованные полимерными прослойками. Поэтому электронные свойства наноконкомпозита УНТ/полимер не могут быть определены простым усреднением соответствующих свойств исходных компонентов. Например, в некоторых случаях термоэдс композита оказывается больше термоэдс УНТ и полимера [4]. В результате этого термоэлектрическая эффективность наноконкомпозита может превышать эффективность исходных материалов.

В данной работе синтезирован наноконкомпозит на основе фторопласта Ф-2М и многослойных углеродных нанотрубок. Фторопласты являются изоляторами, поэтому по мере роста концентрации УНТ электропроводность композита увеличивается. В то же время с увеличением концентрации УНТ термоэдс композита может уменьшаться, а фактор мощности имеет максимум при концентрации УНТ  $\sim 5\%$  [5].

Поэтому для начала мы изготовили наноконкомпозит с указанной концентрацией нанотрубок.

В качестве исходных компонентов для получения композиционных материалов были выбраны следующие вещества: фторопласт марки Ф-2М (поливинилиденфторид); N,N-диметилформамид (ДМФА) – растворитель; углеродный наполнитель, состоящий из многослойных углеродных нанотрубок и нановолокон. Наполнитель представляет собой равномерный по дисперсности порошок без видимых крупных агломератов (рис. 1, а). Содержание углерода в нем превышает 98%. При увеличении в 1500–45000 раз хорошо различимы отдельные углеродные нанотрубки и более крупные протяженные образования (нановолокна), входящие в состав наноматериала (рис. 1, б-г). Эффект «склеенности» отсутствует. УНТ хорошо диспергируются в растворителях ДМФА и растворах полимеров. Диаметр углеродных нановолокон находится в пределах от 250 до 1 мкм, диаметр УНТ составляет 45–55 нм

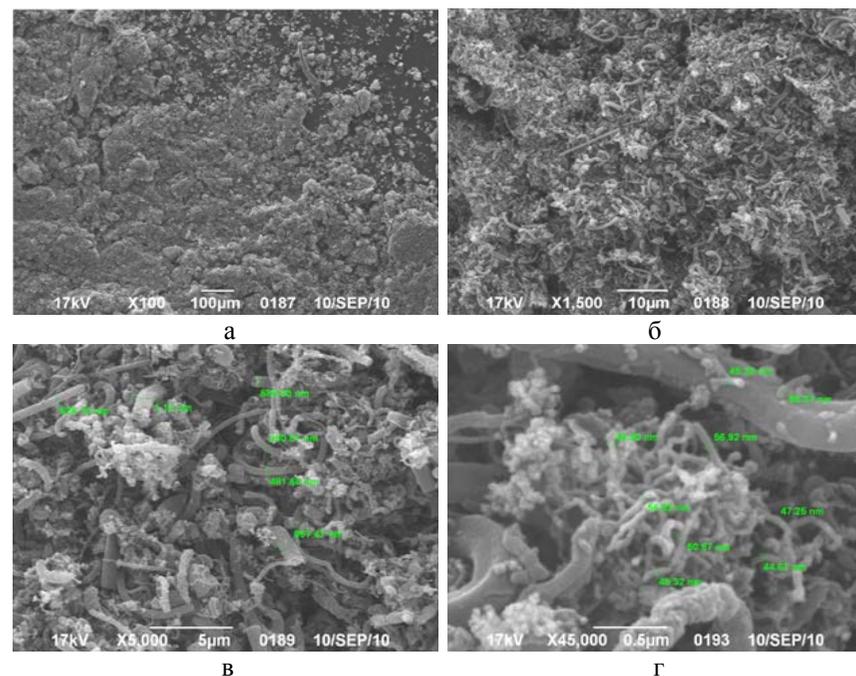


Рис. 1. Фотографии УНТ при увеличении 100 (а), 1500 (б), 5000 (в) и 45000 раз (г). Указаны размеры некоторых нановолокон (в) и УНТ (г).

(см. рис. 1, в, г). Необходимо отметить, что длина нанотрубок невелика и практически не превышает 0,5 мкм. Длина нановолокон доходит до нескольких микрометров. Используемые УНТ имеют насыпную плотность  $0,24 \pm 0,03 \text{ г/см}^3$ , удельную поверхность  $150 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$ , общий объем сорбционного пространства по парам толуола  $0,38 \pm 0,02 \text{ см}^3/\text{г}$ , удельное объемное электросопротивление  $120 \pm 4 \text{ МОм} \cdot \text{см}$ .

Процесс получения пленок на основе ненаполненного полимера состоял из следующих основных этапов: получение раствора полимера, формирование пленки путем отливки раствора на подложку, удаление растворителя (сушка). Навеску полимера растворяли в ДМФА при комнатной температуре в течение 10 минут при слабом механическом перемешивании. После этого раствор отливали на подготовленную стеклянную подложку и помещали в термошкаф для сушки. Сушку проводили при температуре  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  не менее 2 часов. Показано, что этого времени достаточно для полного удаления растворителя и формирования пленки. После сушки готовую пленку снимали с подложки.

Пленочные композиционные материалы (КМ) получали из исходных компонентов по схеме, представленной на рис. 2. При этом концентрация полимера в компаунде была 13 %.

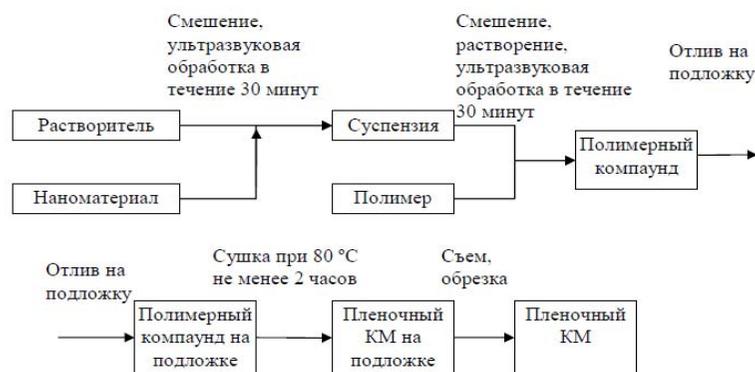


Рис. 2. Схема получения пленочного композиционного материала.

Были выполнены измерения коэффициента Зеебека и электрического кондактанса как нанокompозита УНТ/фторопласт, так и исходных УНТ. Следует отметить, что транспортные свойства УНТ сильно зависят от их структуры (свойства различны для однослойных и многослойных нанотрубок), хиральности (появляется металлическая или

полупроводниковая проводимость), условий их обработки и хранения (например, допирование атмосферным кислородом приводит к смене знака термоэдс). Поэтому литературные данные, характеризующие эти свойства, сильно различаются [9,10].

Температурные зависимости электрического кондактанса  $G$  и коэффициента термоэдс  $S$  исходных УНТ показаны соответственно на рис. 3, а и б. Рост кондактанса массива нанотрубок при увеличении температуры обусловлен прыжковым механизмом переноса носителей

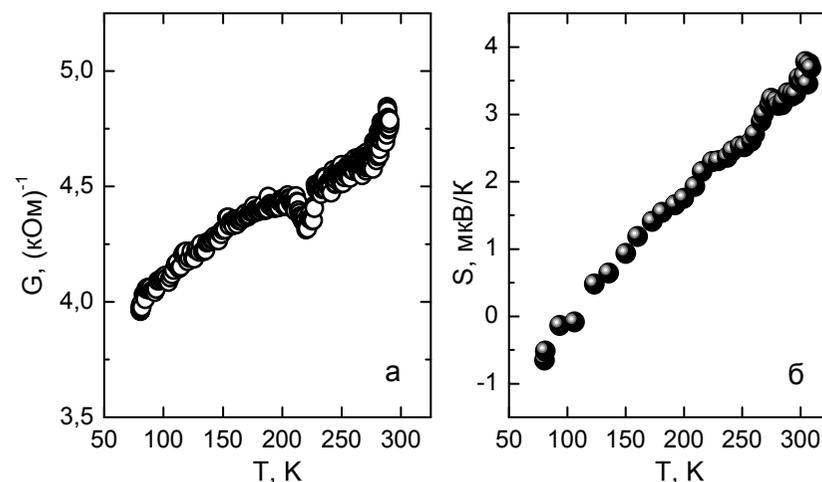


Рис. 3. Температурные зависимости электрического кондактанса (а) и коэффициента термоэдс (б) исходных УНТ.

заряда между соседними нанотрубками, а также туннелированием через разделяющие их потенциальные барьеры [11]. Температурная зависимость термоэдс, близкая к линейной, также не вызывает удивления. Перепад температуры на потенциальных барьерах невелик, поэтому основной вклад в термоэдс вносят сами многослойные нанотрубки, имеющие практически бесщелевой электронный спектр и металлический характер проводимости. Неожиданным оказалось изменение знака коэффициента Зеебека при температуре  $\sim 100 \text{ К}$ . Аналогичная зависимость со сменой знака термоэдс и ярко выраженным экстремумом при температуре около  $40 \text{ К}$  была получена в работе [12] для пленок упорядоченных многослойных УНТ. Похожий экстремум наблюдается и на температурной зависимости термоэдс графита [13]. В нашем случае эта особенность, по-

видимому, объясняется фононным увлечением электронов в углеродных нановолокнах.

В нанокompозите УНТ/фторопласт диспергированные нанотрубки покрыты слоем полимера, который приводит к увеличению потенциальных барьеров между УНТ и радикально изменяет транспортные свойства. Температурная зависимость кондактанса композита представлена на рис. 4. Более резкая зависимость кондактанса от температуры (по сравнению с соответствующей зависимостью для исходных нанотрубок) хорошо описывается флуктуационной моделью туннелирования носителей заряда через увеличенные потенциальные барьеры между УНТ [5,8,14]. Из-за малых размеров нанотрубок электрические емкости туннельных переходов очень малы. Поэтому даже

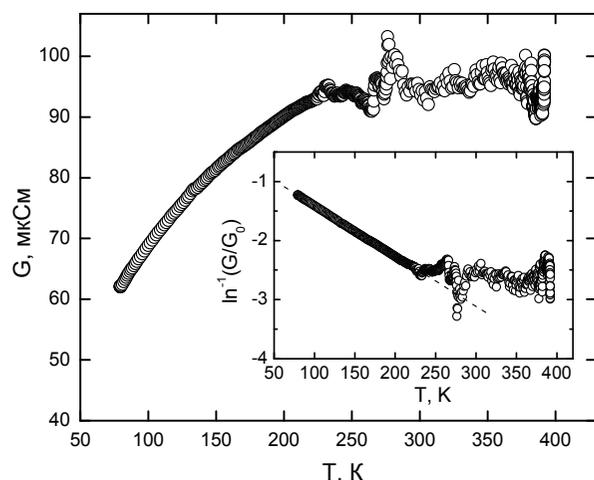


Рис. 4. Температурная зависимость электрического кондактанса нанокompозита УНТ/фторопласт. На вставке те же данные представлены в виде зависимости  $\ln^{-1}(G/G_0)$  от температуры ( $G_0=140$  мкСм).

небольшие тепловые флуктуации заряда приводят к значительным флуктуациям перепада напряжения на потенциальном барьере, что, в свою очередь, приводит к уменьшению высоты и ширины барьера и увеличению коэффициента прохождения. В рамках этой модели [14] температурная зависимость кондактанса описывается выражением

$$G(T) = G_0 \exp\left(-\frac{T_1}{T_0 + T}\right),$$

где параметр  $T_1$  определяет температуру, при которой начинает проявляться термоэлектронная эмиссия носителей заряда через потенциальные барьеры, а  $T_0$  – температуру, ниже которой преобладает обычное (не флуктуационное) туннелирование электронов. Нетрудно заметить, что для данной модели проводимости обратный логарифм отношения  $G/G_0$  должен быть линейной функцией температуры. На вставке к рис. 4 показана температурная зависимость именно такой комбинации параметров исследуемого композита. Представленный график в интервале температур 80-230 К очень хорошо описывается линейной функцией (с параметрами  $T_0 \approx 60$  К,  $T_1 \approx 120$  К), что является аргументом в пользу флуктуационной модели туннелирования носителей заряда в исследуемом композите.

Разброс точек на рис. 4 при температурах, близких к комнатной, по-видимому, обусловлен перколяционной проводимостью наших образцов. Концентрация УНТ в композите (5%) близка к порогу протекания [8]. Поэтому изменение свойств даже одного туннельного контакта (например, из-за термических деформаций) может привести к резкому изменению электросопротивления всего образца. Повысить стабильность электронных свойств композита можно за счет увеличения концентрации нанотрубок.

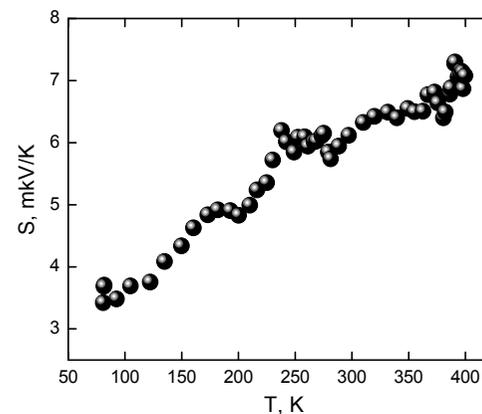


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента термоэдс нанокompозита УНТ/фторопласт.

Основной отличительной особенностью температурной зависимости коэффициента Зеебека композита, представленной на рис. 5, является примерно двукратное увеличение термоэдс вблизи комнатной температуры по сравнению с соответствующим значением этого параметра у исходных УНТ (см. рис. 3, б). Подобное резкое увеличение термоэдс наблюдалось и в других композитах [4] и обусловлено

изменением доминирующего механизма формирования термоэдс. Очень низкая теплопроводность полимеров, по-видимому, приводит к значительному увеличению перепада температуры на барьерах между нанотрубками. В результате этого туннелирование носителей заряда определяет не только электропроводность, но и термоэдс композита.

К сожалению, представленные на рис. 5 значения коэффициента Зеебека нанокompозита слишком малы для термоэлектрических применений. Более того, они малы по сравнению с имеющимися литературными данными [2-7]. В значительной степени это связано с использованием в данной работе многослойных УНТ, среди которых обнаружены углеродные нановолокна, имеющие низкий коэффициент термоэдс [13]. Коэффициент Зеебека нанокompозита можно увеличить в несколько раз, если в процессе синтеза использовать однослойные УНТ с полупроводниковым типом проводимости.

Таким образом, термоэлектрические свойства нанокompозитов УНТ/полимер существенно отличаются от свойств исходных компонентов. В частности, коэффициент термоэдс нанокompозита может значительно превышать соответствующий коэффициент УНТ. Для улучшения термоэлектрических свойств композитов необходим более тщательный подбор исходных компонентов и условий синтеза.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Yusuke Nakai, Kazuya Honda, et al., *Appl. Phys. Express*, **7**, 025103 (2014).
2. Dasaroyong Kim, Yeonseok Kim, et al., *ACS Nano*, **4**, 513 (2010).
3. Choongho Yu, Kyungwho Choi, et al., *ACS Nano*, **5**, 7885 (2011).
4. Chuizhou Meng, Canghong Liu, et al., *Adv. Mater.*, **22**, 535 (2010).
5. Hewitt C.A., Kaiser A.B., et al., *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 183110 (2011).
6. Qin Yao, Lidong Chen, et al., *ACS Nano*, **4**, 2445 (2010).
7. Choongho Yu, Yeon Seok Kim, et al., *Nano Lett.*, **8**, 4428 (2008).
8. Kymakis E., Amaratunga G.A.J., *J. Appl. Phys.*, **99**, 084302 (2006).
9. Елецкий А.В., *УФН*, **172**, 403 (2002).
10. Дьячков П.Н., Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. М.: Бином, 2006, 293с.
11. Zhongrui Li, Kandel H.R., et al., *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 053115 (2007).
12. Keqin Yang, Jian He, et al., *Carbon*, **48**, 756 (2010).
13. Takezawa T., Tsuzuku T., et al., *Philosophical Magazine*, **19**, 623 (1969).
14. Ping Sheng, *Phys. Rev. B*, **21**, 2180 (1980).