

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОННОГО ТРАНСПОРТА В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ МАТРИЦЫ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛА С НАНОЧАСТИЦАМИ ГРАФИТА

В.А. КУЗНЕЦОВ^{1,2,3*}, А.Н. ЛАВРОВ¹, Б.Ч. ХОЛХОЕВ⁴, В.Г. МАКОТЧЕНКО¹,
Е.Н. ТКАЧЕВ¹, В.Ф. БУРДУКОВСКИЙ⁴, А.И. РОМАНЕНКО¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия

³Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

⁴Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, Россия

*e-mail: vitalii.a.kuznetsov@gmail.com

(Поступила в редакцию 18 сентября 2019 г.)

В работе приводятся результаты экспериментального исследования электронного транспорта в композиционных образцах на основе диэлектрической матрицы полибензимидазола с наночастицами графита в качестве проводящей фазы. На основании качественного анализа температурных зависимостей электросопротивления образцов с различной концентрацией частиц наполнителя установлено, что электронный транспорт главным образом осуществляется туннелированием между частицами проводящей фазы, при этом при низких температурах имеет место прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка.

1. Введение

Интерес к исследованию электронных транспортных свойств композиционных материалов обусловлен в значительной мере тем, что понимание механизмов электронного транспорта в них может дать дополнительную информацию о морфологии и структуре таких материалов. Для создания электропроводящих композиционных материалов на основе полимерных диэлектрических матриц в последнее время хорошо зарекомендовали себя в качестве проводящих включений углеродные наноструктурированные материалы, такие как углеродные нанотрубки, графен, высокорасщепленные графиты, аморфный графит. В однофазных системах, состоящих из таких материалов, механизм электронного транспорта может иметь различный характер – от баллистического транспорта и обычной металлической проводимости до флуктуационно-индуцированного туннелирования, прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка и других механизмов [1]. В поликристаллических образцах и прессованных порошках наблюдается дополнительный вклад в электросопротивление материала от

контактного сопротивления, обусловленного возникающими между гранулами потенциальными барьерами. Параметры таких межгранульных контактов могут изменяться в процессе технологической обработки образцов, например, их отжига [2]. На поведение систем, состоящих из углеродных наночастиц, оказывает влияние наличие в них беспорядка [3, 4], причем увеличение степени беспорядка может приводить к изменению механизма проводимости. Так, в работе [5] продемонстрирован переход от механизма флуктуационно-индуцированной туннельной проводимости к туннельной прыжковой проводимости при изменении условий обработки образцов массивов одностенных углеродных нанотрубок. При включении диэлектрических прослоек между гранулами, например, в случае композитов, следует ожидать еще более существенные изменения электронных транспортных свойств. Следует отметить, что строгое описание наблюдаемых в эксперименте тех или иных механизмов электронного транспорта является возможным лишь в том случае, если объектом исследования является либо сплошная однородная среда, либо многофазная система с точно заданными пространственными характеристиками. В случае же реальных композиционных материалов применение соотношений, описывающих механизмы проводимости в сплошной однородной среде, к экспериментальным данным возможно лишь на качественном уровне, позволяя получить лишь качественное представление о механизме электронного транспорта.

Целью данной работы является изучение электронного транспорта в композитах на основе матрицы полибензимидазола с двумя различными наполнителями – графитовыми нанопластинами (ГНП) и малослойным графеном (МСГ), и получение информации об устройстве этих композитов как в плане реальной микроструктуры, так и в плане электронных свойств. С этой целью были проведены измерения и анализ температурных зависимостей сопротивления как композиционных образцов с различными концентрациями ГНП и МСГ, так и компонентов, использованных для получения композитов, по отдельности.

2. Образцы и методика измерения

В качестве матрицы был использован представитель полибензимидазолов – поли-2,2'-п-оксидифенилен-5,5'-бисдибензимидазолксид (ОПБИ). В качестве частиц проводящей фазы использовались ГНП и МСГ. По существу, данные наполнители являются наночастицами графита различной толщины – для МСГ характерная толщина частиц составляла порядка 3–4 нм, для ГНП – порядка 10 нм. Композиционные образцы были получены из дисперсий (здесь и далее под дисперсиями понимаются коллоидные системы) частиц наполнителей в 2-% растворе ОПБИ. Были исследованы серии образцов с концентрациями частиц наполнителей от 17 до 45% (масс.) для ГНП и от 0.25 до 2.00% (масс.) для МСГ.

Подробности синтеза ОПБИ, частиц ГНП и МСГ, а также композитов на их основе можно найти в работах [6–8]. Экспериментальные образцы представляли собой вырезанные из пленок композитов полоски размерами порядка $1 \times 7 \text{ мм}^2$, толщина образцов композитов была порядка 50 мкм. Температурные зависимости сопротивления композитов были измерены наряду с зависимостями для объемного образца МСГ, полученного прессованием пухообразного порошка МСГ в таблетку толщиной 0.12 мм при давлении порядка 0.5 ГПа. Электрические контакты к образцам выполнялись серебряной пастой Dotite D500. Измерение сопротивления осуществлялось с помощью четырехконтактного метода с использованием источника питания в режиме стабилизации напряжения.

3. Результаты и обсуждение

Температурные зависимости электросопротивления исследованных композитов и объемного образца МСГ, нормированные на значения при комнатной температуре, приведены на Рис. 1а. Объемный образец МСГ демонстрирует поведение сопротивления характерное для полуметаллического графита и различных углеродных структур [1, 9] (Рис. 1б). На вставке к Рис. 1б видно, что полученная зависимость спрямляется ниже 30 К в полулогарифмических координатах, что характерно для квантовых поправок к проводимости в углеродных структурах [10, 11]. Таким образом, частицы МСГ, которые использовались для создания композитов, по характеру электронного транспорта относятся к

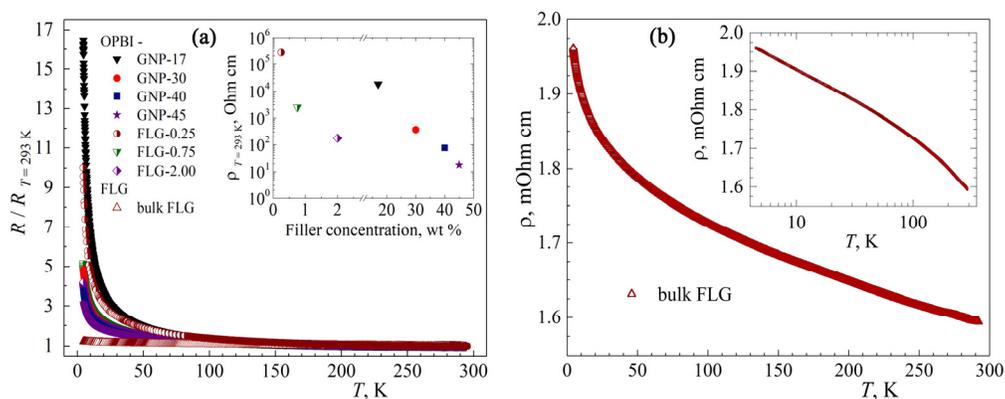


Рис.1. (а) Температурные зависимости электросопротивления, нормированного на значения при $T = 293 \text{ K}$, для композитов ОПБИ-МСГ-А (ОПБИ-FLG) и ОПБИ-ГНП-Б (ОПБИ-GNP) и объемного прессованного образца МСГ (FLG), где А и Б – массовые концентрации соответственно МСГ и ГНП, выраженные в %. На вставке приведены значения удельных сопротивлений композитов при комнатной температуре. (б) Температурная зависимость удельного сопротивления объемного образца МСГ; на вставке приведена эта же зависимость в полулогарифмическом масштабе.

полуметаллам. Для всех композиционных образцов электросопротивление растёт при понижении температуры сильнее, чем у чистого МСГ, однако видно, что этот рост в исследованном диапазоне температур, 4.2–295 К, все же относительно невелик (Рис. 1а). При этом, значения удельных сопротивлений композитов при комнатной температуре изменяются в зависимости от концентрации проводящей фазы более, чем на 3 порядка (вставка к Рис. 1а), и на 5–8 порядков превышают сопротивление объемного образца МСГ. Данное поведение весьма необычно: при очень большом удельном сопротивлении, которое может превышать 10^5 Ом×см при комнатной температуре, исследованные композиты сохраняют слабую температурную зависимость $\rho(T)$.

Исследуемые композиты представляют собой неупорядоченные частицы МСГ или ГНП, разделенные диэлектрическими прослойками полимера. В пользу этого говорит несколько факторов. Первое – это устойчивость дисперсий в течение длительного времени (месяц и более), что возможно только если частицы окружены раствором полимера. Соответственно, при высушивании полимер должен оставаться в промежутках между частицами. Второе – это отсутствие перколяции по проводящей фазе – удельные сопротивления композитов и образца МСГ отличаются более чем на 5–8 порядков, что невозможно объяснить без учета дополнительного вклада сопротивления диэлектрических прослоек. Более того, сопротивление композитов плавно меняется с концентрацией проводящей фазы, что исключает описание в терминах перколяционного перехода. В системах, где проводящие частицы разделены диэлектрическими прослойками, электронный транспорт может осуществляться надбарьерным прохождением носителей (имеются в виду потенциальные барьеры, образованные диэлектрическими прослойками) или туннелированием. Из зависимостей, приведенных на Рис. 2, можно заключить, что при любой температуре значения эффективной энергии активации $\Delta_{\text{eff}} \approx d(\ln R)/d(1/T)$ меньше соответствующей температуры. Это означает, что если бы проводимость определялась только надбарьерным прохождением носителей, то за счет выполнения при любой температуре $T > \Delta_{\text{eff}}$ термическая активация позволяла бы носителям заряда свободно преодолевать потенциальные барьеры. В таком случае сопротивление композитов ограничивалось бы сопротивлением частиц наполнителя и топологией перколяционной сетки, что не соответствует наблюдаемому поведению. Таким образом, можно заключить, что электронный транспорт осуществляется главным образом туннелированием между полуметаллическими частицами проводящей фазы через диэлектрические полимерные прослойки.

Увеличение сопротивления композитов при понижении температуры можно объяснить с точки зрения прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. Поскольку частицы МСГ и ГНП являются наноразмерными частицами

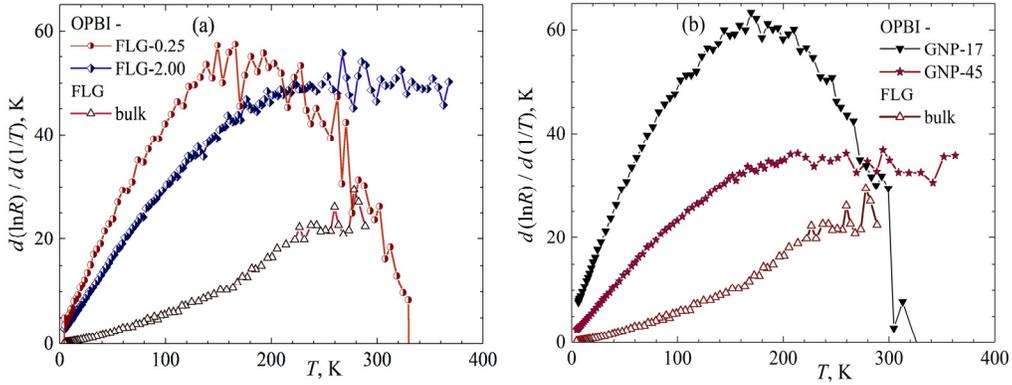


Рис.2. Температурная зависимость величины производной $d(\ln R)/d(1/T)$ для экспериментальных данных, приведенных на Рис.1а для образцов композитов с минимальными и максимальными концентрациями проводящей фазы: (а) ОПБИ-МСГ (ОПБИ-FLG) и (б) ОПБИ-ГНП (ОПБИ-GNP). Для сравнения приведена зависимость, полученная для объемного образца МСГ (FLG).

полуметаллического графита, для которого характерна достаточно малая плотность состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ (менее $5 \times 10^{20} \text{ (эВ} \cdot \text{см}^3)^{-1}$ [10–14]), то следует ожидать, что спектр разрешенных состояний в таких частицах будет дискретным. Так, для частицы диаметром 200 нм и толщиной 4 нм расстояние между разрешенными состояниями при $N(E_F) \sim 5 \times 10^{20} \text{ (эВ} \cdot \text{см}^3)^{-1}$ будет порядка 0.2 К. Вышеприведенная оценка для отдельной частицы дает при понижении

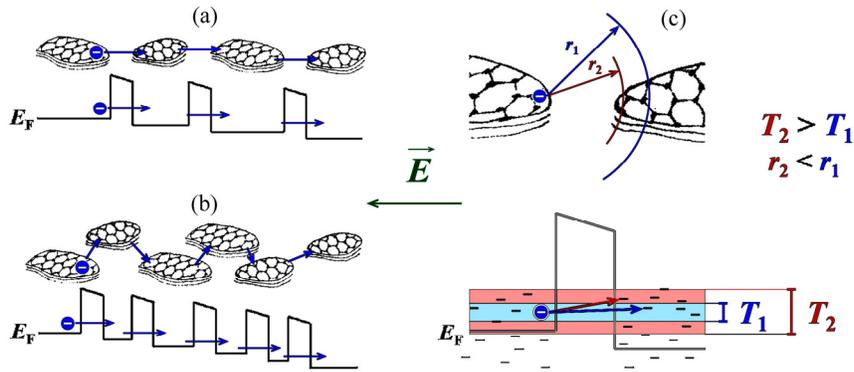


Рис.3. Иллюстрация прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка для композитов ОПБИ-МСГ и ОПБИ-ГНП: (а) и (б) – варианты образования цепочек проводящих частиц, разделенных полимерными прослойками, (с) – туннельный барьер. При достаточно высоких температурах носители заряда туннелируют на расстояние толщины диэлектрической полимерной прослойки. При понижении температуры имеет место прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка; длина прыжков увеличивается при понижении температуры.

температуры от 300 до 4.2 К уменьшение количества состояний на единицу $k_B T$ (k_B – постоянная Больцмана, T – температура) от $\sim 10^3$ до ~ 10 . При значении энергии Ферми в графите порядка сотых эВ [11, 14–16] и заведомого наличия в частицах ГНП и МСГ дефектов, следует ожидать локализации носителей заряда. Соответственно, электронный транспорт будет осуществляться прыжками между различными по энергии локализованными состояниями, причем при понижении температуры будет уменьшаться количество доступных по энергии состояний в системе. Схематически такой механизм электронного транспорта в области туннельного контакта, образованного двумя частицами наполнителя, разделенными диэлектрической прослойкой, показан на Рис. 3. Фактически, данный механизм является прыжковой проводимостью с переменной длиной прыжка.

Из Рис. 4а следует, что для всех композитов ниже 15 К наблюдается зависимость сопротивления, близкая к $R \propto \exp[T^{-1/2}]$, которая может быть описана, например, в рамках теории Эфроса-Шкловского [17], предсказывающей зависимость:

$$\rho = \rho_0 \cdot \exp[T_{ES}/T]^{1/2}, \quad (1)$$

где ρ_0 имеет слабую зависимость от температуры, $T_{ES} = C_{ES}\alpha^{-3}/k_B N(E_F)$, $C_{ES} = (2.8/4\pi)$, α – длина, на которой амплитуда волновой функции спадает в e раз, k_B – постоянная Больцмана.

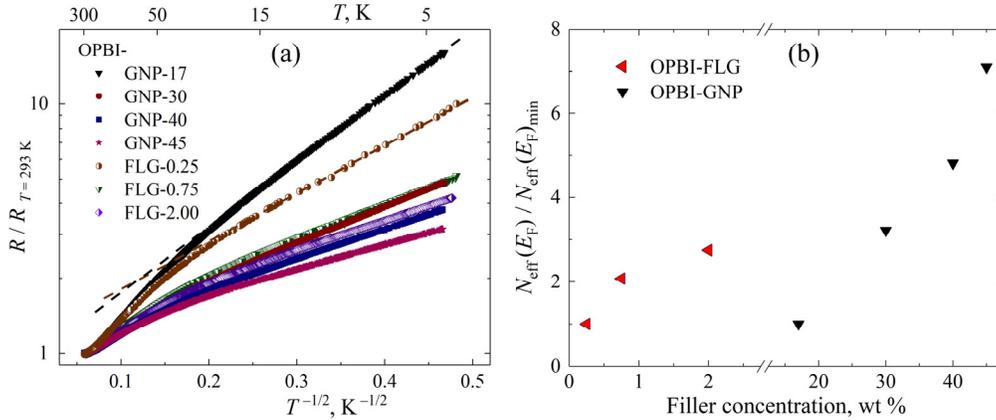


Рис.4. (а) Температурные зависимости электросопротивления, нормированного на значение при $T = 293$ К, композитов ОПБИ-МСГ (ОПБИ-FLG) и ОПБИ-ГНП (ОПБИ-GNP) в координатах прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. Пунктирные прямые иллюстрируют линейные зависимости в области низких температур. (б) Зависимость эффективной плотности состояний на уровне Ферми $N_{eff}(E_F)$, нормированной на $N_{eff}(E_F)_{min}$ для образцов с меньшей концентрацией МСГ и ГНП в композитах – $N_{eff}(E_F)_{min}$, от концентрации проводящей фазы в композитах. Значения $N_{eff}(E_F)$ оценивались из выражения (1) по углу наклона зависимостей на Рис. 4а (прямые линии ниже $T = 15$ К).

Для качественного описания экспериментальных данных были оценены изменения значений эффективной плотности состояний на уровне Ферми $N_{\text{eff}}(E_F)$ при увеличении концентрации проводящей фазы (Рис. 4b). Здесь стоит отметить, что на Рис. 3с приведено схематическое изображение туннельного контакта, и электронный транспорт наиболее вероятно осуществляется в области туннельных контактов, представляющих собой частицы, находящиеся друг над другом с некоторой площадью перекрытия (Рис. 3b), а не только друг против друга, как это показано на Рис. 3а и Рис. 3с. Наблюдаемое увеличение $N_{\text{eff}}(E_F)$, таким образом, может быть объяснено увеличением площади перекрытия частиц в области туннельных контактов при увеличении концентрации проводящей фазы, что приводит к увеличению количества доступных для туннелирования состояний.

4. Заключение

Изучены температурные зависимости электросопротивления композитов на основе полибензимидазола с наночастицами графита в качестве частиц проводящей фазы. На основе качественного анализа полученных экспериментальных данных показано, что электронный транспорт в композитах осуществляется главным образом туннелированием между частицами наполнителя через диэлектрические прослойки. Информация об установленном механизме электронного транспорта в исследуемых композитах может быть востребована для дальнейшего поиска практических применений данных материалов, а также с точки зрения интерпретации наблюдаемых эффектов изменения сопротивления композитов под действием внешних факторов, таких как температура, механические напряжения, влажность воздуха и др.

Работа выполнена в рамках государственных заданий ИХ СО РАН в области фундаментальных научных исследований (исследование электрофизических свойств новых функциональных материалов) и БИП СО РАН (получение функциональных полимерных композитов), при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 19-42-543018 (получение малослойного графена и композитов на основе полибензимидазола, измерение их электрофизических характеристик).

ЛИТЕРАТУРА

1. **A.B. Kaiser, V. Skakalova.** Chem. Soc. Rev, **40**, 3786 (2011).
2. **S. Ravi, A.B. Kaiser, C.W. Bumby.** Chemical Physics Letters, **496**, 80 (2010).
3. **M. Shiraishi, M. Ata.** Synthetic Metals, **128**, 235 (2002).
4. **T.M. Barnes, J.L. Blackburn, J. van de Lagemaat, T.J. Coutts, M.J. Heben.** ACS NANO, **2**, 1968 (2008).

5. **V. Skakalova, A.B. Kaiser, U. Dettlaff, K. Arstila, A.V. Krasheninnikov, J. Keinonen, S. Roth.** *Physica Status Solidi B*, **245**, 2280 (2008).
6. **B.Ch. Kholkhoev, E.N. Gorenskaya, S.A. Bal'zhinov, I.A. Farion, G.N. Batorova, A.V. Nomoev, P.S. Timashev, B.R. Radnaev, R.K. Chailakhyan, V.E. Fedorov, V.F. Burdukovskii.** *Russian Journal of Applied Chemistry*, **89**, 780 (2016).
7. **V.G. Makotchenko, E.D. Grayfer, A.S. Nazarov, S.-J. Kim, V.E. Fedorov.** *Carbon*, **49**, 3233 (2011).
8. **V.A. Kuznetsov, B.Ch. Kholkhoev, V.G. Makotchenko, A.N. Lavrov, Ye.N. Gorenskaya, A.S. Berdinsky, V.F. Burdukovskii, A.I. Romanenko, V.Ye. Fedorov.** *Nanoindustry*, **12**, 48 (2019).
9. **E.N. Tkachev, T.I. Buryakov, V.L. Kuznetsov, S.I. Moseenkov, I.N. Mazov, S.I. Popkov, K.A. Shaikhutdinov.** *J. Exp. Theor. Phys.*, **116**, 860 (2013).
10. **H. Gerischer, R. McIntyre, D. Scherson, W. Storck.** *Journal of Physical Chemistry*, **91**, 1930 (1987).
11. **J.W. McClure.** *Physical Review*, **108**, 612 (1957).
12. **R. Ahuja, S. Auluck, O. Eriksson, B. Johansson.** *Journal of Physics-Condensed Matter*, **9**, 9845 (1997).
13. **J.R. Dahn, J.N. Reimers, A.K. Sleigh, T. Tiedje.** *Physical Rev. B*, **45**, 3773 (1992).
14. **R.C. Tatar, S. Rabii.** *Physical Review B*, **25**, 4126 (1982).
15. **J.W. McClure.** *IBM Journal of Research and Development*, **8**, 255 (1964).
16. **E.J. Mele, J.J. Ritsko.** *Physical Review Letters*, **43**, 68 (1979).
17. **B.I. Shklovskii, A.L. Efros.** *Electronic Properties of Doped Semiconductors.* Berlin, Heidelberg. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1984.

ELECTRON TRANSPORT MECHANISM IN COMPOSITES BASED ON
POLYBENZIMIDAZOLE MATRIX WITH GRAPHITE NANOPARTICLES

V.A. KUZNETSOV, A.N. LAVROV, B.CH. KHOLKHOEV, V.G. MAKOTCHENKO,
E.N. TKACHEV, V.F. BURDUKOVSKII, A.I. ROMANENKO

In this paper we present an experimental study of the electron transport in composite samples based on an insulating matrix of polybenzimidazole with graphite nanoparticles as conducting filler. Based on a qualitative analysis of the temperature dependences of electrical resistance obtained for the samples with different filler concentrations, it was established that the electron transport occurred by tunneling between conducting filler particles, with the variable-range hopping conduction taking place at low temperatures.