

УДК 538.97; 539.216.2; 539.23

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ МАГНЕТРОННОМ РАСПЫЛЕНИИ ГРАФИТА С ПОМОЩЬЮ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

А.А. Аскарова¹, Б.А. Байтимбетова¹, В.Э. Никулин²

Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева¹, Алматы,

Казахский национальный университет им. аль-Фараби², Алматы

Аннотация

В статье анализируется зависимость проводимости углеродных нанотрубок от их радиуса полученных при простейшем, экологическом чистом, реактивном магнетронном распылении графита в атмосфере возгоняемых паров ароматических углеводородов. На основании анализа проводимость углеродных нанотрубок растет с увеличением ее радиуса. Особое внимание уделено, что при увеличении радиуса углеродных нанотрубок растет число атомов в плоскости, которая образует нанотрубку, соответственно площадь для протекания тока становится больше и проводимость увеличивается.

Ключевые слова

Магнетронное распыление графита, ароматический углеводород, углеродные нанотрубки и проводимость.

Введение

В последние годы нанотрубки стали одним из самых обсуждаемых материалов для применения в различных областях науки и техники [1,2]. Нанотрубки демонстрируют целый ряд неожиданных электрических, магнитных и оптических свойств. В зависимости от типа сворачивания графитовой плоскости углеродные нанотрубки могут являться как полупроводниками, так и проводниками или полуметаллами. Также у однослойных углеродных нанотрубок (УНТ) с диаметром 1 нм наблюдается переход в сверхпроводящее состояние при $T_c \sim 1^\circ\text{K}$ [3] и при $T_c \sim 16^\circ\text{K}$ для нанотрубок с диаметром 0,4 нм [4]. Что касается механических свойств, то нанотрубки оказались весьма прочными структурами как на растяжение, так и на изгиб. Так, результаты эксперимента и численного моделирования показывают, что модуль Юнга однослойной нанотрубки достигает величин порядка 1-5 ТПа, а при достижении критических механических напряжений, они не рвутся и не ломаются, а перестраивают свою

структуру. Эти и другие свойства определяют разнообразие областей применения таких объектов. Обладая ею в той или иной степени материал может использоваться в качестве различных элементов в микро и нанoeлектронных устройствах [5].

Одним из важных электрических свойств любого материала можно считать проводимость. В то время как проводимость индивидуальных УНТ определяется в первую очередь их геометрической структурой и наличием дефектов, проводимость материала, составленного из УНТ, в значительной степени зависит от степени контакта между соседними трубками, а также от наличия и состава примесей. Тем самым как абсолютные значения, так и характер температурной зависимости проводимости подобных материалов определяются не только методом, используемым при получении нанотрубок, но и степенью их очистки.

Прямые измерения проводимости индивидуальных нанотрубок представляют собой технически трудную задачу. Это связано, с одной стороны, миниатюрными размерами нанотрубок, затрудняющими выполнение надежных измерений, а с другой – с чрезвычайно низким сопротивлением индивидуальной нанотрубки, которое часто оказывается значительно ниже сопротивления подводящих контактов [6].

Целью статьи является анализ исследования проводимости углеродных нанотрубок, полученных при магнетронном распылении графита с помощью ароматических углеводородов.

Методика эксперимента

Углеродные нанотрубки получены простейшим, экологическим чистым, модифицированным методом магнетронного реактивного распыления графита в возгоняемых парах ароматических углеводородов [7]. При наличии ароматических углеводородов давление в камере составляло $5 \cdot 10^{-3}$ Торр, после напуска аргона давление в рабочей камере установили $6 \cdot 10^{-2}$ Торр, распыление материала производилось при токе 150мА и напряжении 200-300В (рис.1).

В качестве подложек использовался нержавеющая сталь X18H10T. Подложки крепились на дюралевом столике, на расстоянии 3–

5 см над мишенью. Напыление проводилось в течение 40 минут. Микроскопические исследования выполнены на сканирующем атомно-силовом микроскопе (АСМ) MT-MDT Integra Prima.

Результаты и обсуждение

Проведен анализ зависимости проводимости углеродных нанотрубок от их радиуса на основе полученных нами экспериментальных данных (рис.1). На рисунке 1 видны углеродные нанотрубки образующие в процессе напыления пленки. Отчетливо видны углеродные трубки длиной около 80нм, диаметром от 10 нм и выше. Плотность упаковки нанотрубок на поверхности образца составляет около 4-5 нанотрубок на 1 мк. Микрографические изображения представляет собой лес нанотрубок строго вертикальными к поверхности подложки.

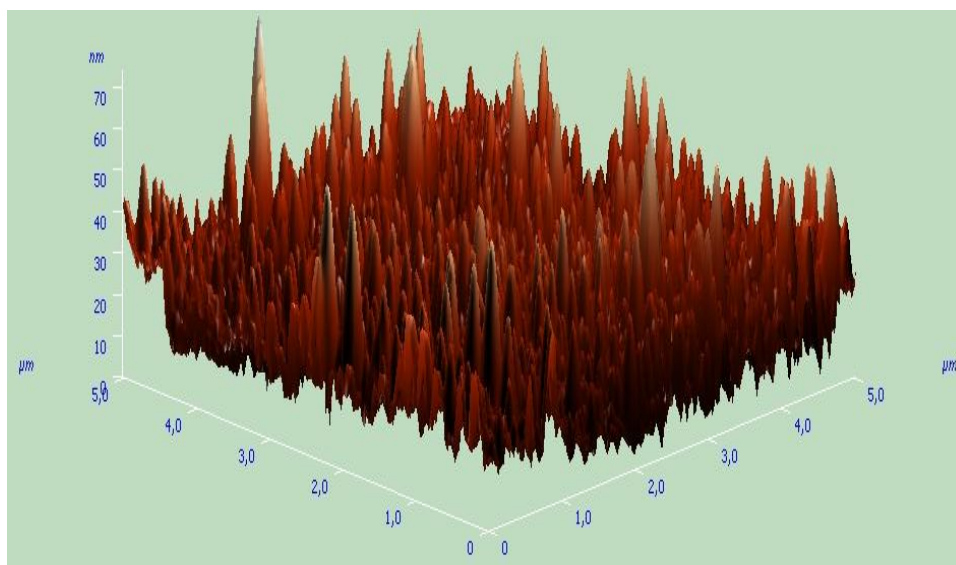


Рис. 1 – АСМ изображения углеродных нанотрубок, полученных методом магнетронного распыления графита на подложке из нержавеющей стали

Исходя из теоретических предпосылок по оценки электрической проводимости нанотрубок были получены расчетные формулы [8].

Для реализации такого анализа рассмотрены, как радиус влияет на внутреннее электронное строение нанотрубок. В случае, когда есть только один дискретный уро-

вень (одна подзона), условие для определения квазиимпульса Ферми r_F продольного движения электрона внутри нанотрубки радиуса R и длины L можно записать так [9]:

$$\frac{2P_F L}{\pi \hbar} = \pi R^2 L \rho, \quad (1)$$

где ρ - плотность электронов проводимости.

Тогда при размещении электронов только в первой подзоне квазиимпульс Ферми определяется по формуле:

$$P_F = \frac{\pi^2 \hbar \rho R^2}{2}, \quad (2)$$

Так что условие заполнения электронами только одной подзоны ($E_F < \hbar\omega$) имеет вид:

$$\frac{\pi^4 \hbar^2 \rho^2 R^4}{8 m_0} < \hbar\omega, \quad (3)$$

Из-за одномерного характера движения электронов вдоль нанотрубки их значения квазиимпульсов в первой подзоне принадлежат отрезку $[-p_F; p_F]$, а поверхность Ферми вырождается в две изолированные точки $E_F(p_F)$ и $E_F(-p_F)$. Для уровня Ферми, находящегося посередине между первым и вторым уровнями поперечного движения, имеем:

$$E_F = \frac{P_F^2}{2m_0} = \hbar\omega/2, \quad (4)$$

Максимальное значение квазиволнового вектора акустического фона q в одномерной цепочке из атомов углерода с периодом трансляции $3a_0 = 0,426\text{ нм}$ и равно $q = \pi/3a_0 \approx 7,38\text{ нм}^{-1}$.

Поскольку $q < 2k_F$, то процессы переброса, по крайней мере, при $T \rightarrow 0$ и размещении электронов только в первой подзоне не могут реализоваться. Это приводит к тому, что при низких температурах вероятность неупругого рассеяния электронов на акустических фонах мала. По этой же причине мала и вероятность электрон-электронного рассеяния, что позволяет использовать для описания электронов внутри нанотрубки одноэлектронное приближение.

С изменением радиуса нанотрубки и (или) концентрации электронов проводимости, электроны начинают размещаться и во второй подзоне, число состояний увеличивается на $(2pz - (\sqrt{2m_0\hbar\omega})L/\pi\hbar)$ и усло-

вие для определения квазиимпульса Ферми принимает вид:

$$\frac{\pi^2 \hbar \rho R^2}{2} = P_F + 2(P_F - \sqrt{2m_0\hbar\omega}), \quad (5)$$

где множитель 2 в правой части равенства учитывает двукратное вырождение второго осцилляторного уровня. Тогда квазиимпульс Ферми в первой подзоне с учетом размещения электронов в двух подзонах есть:

$$P_F = \frac{\pi^2 \hbar \rho R^2}{6} + \frac{2}{3} \sqrt{2m_0\hbar\omega} \quad (6)$$

Обобщая рассуждения с формулами (2) и (6), на случай произвольного числа подзон $N(R)$, в которых размещены электроны, находим, что зависимость $N(R)$ и квазиимпульса Ферми $p_F(R)$ в первой подзоне от радиуса нанотрубки R определяется из двух уравнений:

$$P_F = \frac{\pi^2 \hbar \rho R^2}{N(N+1)} + \frac{2\sqrt{2m_0\hbar\omega}}{N(N+1)} \cdot \sum_{j=0}^{N-1} (j+1)\sqrt{j}, \quad (7)$$

$$\frac{P_F^2}{2m_0} = N\hbar\omega, \quad (8)$$

$$\omega^2 \approx \frac{0.967 e^2}{m_0 a_0^2 R}; \quad a_0 = 0,142 \text{ нм}.$$

В соответствии с теорией Ландауэра [10] проводимость внутренней части нанотрубки в единицах кванта проводимости $2e^2/h$ на постоянном токе при $T \rightarrow 0$ равна числу открытых бездиссипативных каналов переноса электронов. В нашем случае число открытых каналов равно числу подзон, в которых размещены электроны, с учетом кратности вырождения подзоны, равной ее номеру $N(R)$. Число каналов переноса электронов есть $N(R)[N(R)+1]/2$.

Тогда электропроводность легированной нанотрубки радиуса R принимает вид:

$$\sigma(R) = \frac{2e^2}{h} \cdot \frac{N(R)[N(R)+1]}{2}, \quad (9)$$

В выражении (8) $N(R)$ запишем через p_F исходя из соотношения (7), получим:

$$N = \frac{p_F^3}{2m_0\hbar\omega} \quad (10)$$

Тогда уравнение (9) примет следующий вид:

$$\sigma(R) = \frac{2e^2}{h} \cdot \frac{\frac{p_F^3}{2m_0\hbar\omega} \left[\frac{p_F^3}{2m_0\hbar\omega} + 1 \right]}{2}. \quad (11)$$

Проведен расчет зависимости проводимости углеродных нанотрубок от их радиуса, используя формулы (4) и (8). По полученным результатам построены график зависимости проводимости углеродной нанотрубки от ее радиуса на подложке из нержавеющей стали рисунок 2.

Заключение

Проводимость углеродных нанотрубок растет с увеличением ее радиуса. Это связано с тем, что при увеличении радиуса УНТ растет число атомов в плоскости, которая образует нанотрубку, соответственно площадь для протекания тока становится больше и проводимость увеличивается.

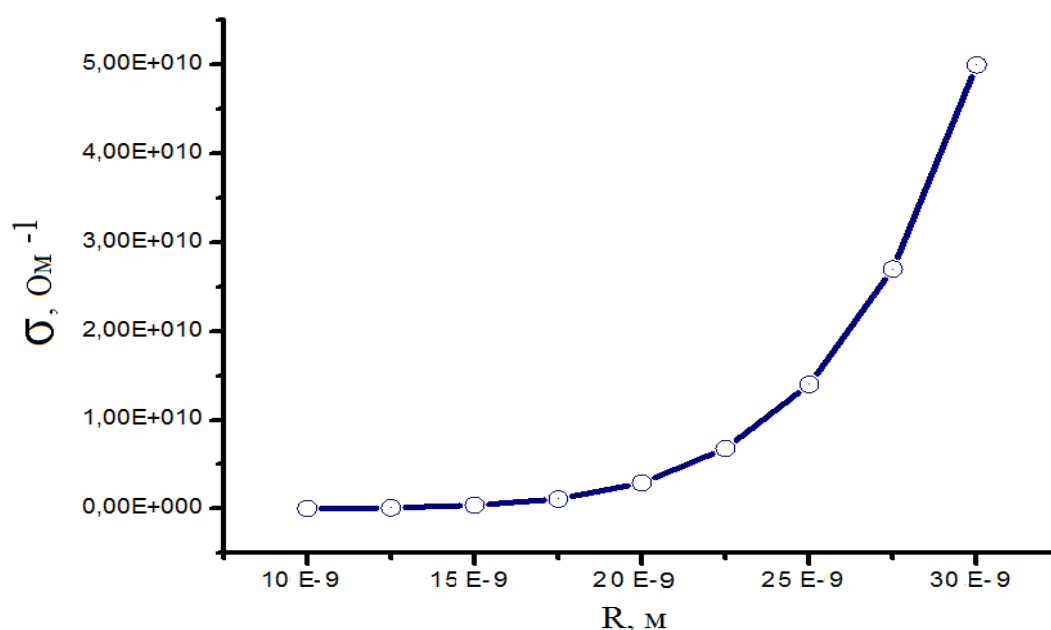


Рис. 2 – Зависимость проводимости УНТ от ее радиуса, полученных при магнетронном распылении графита

Анализируя данную зависимость можно сказать, что нанотрубки с различной проводимостью можно использовать в электронике в качестве самых различных элементов. Подобно остальным материалам нанотрубки можно разделить так же на проводящие, полупроводниковые и диэлектрики. Прямые измерения проводимости индивидуальных нанотрубок представляют собой технически трудную задачу. Описанное свойство нанотрубок может

быть положено в основу нового класса сверхминиатюрных преобразователей механического сигнала в электрический и обратно. Механическое усилие, зависящее от времени, подается на включенную в электрическую цепь однослойную нанотрубку, что приводит к ее изгибу и соответствующему изменению проводимости. Это приводит к изменению величины падения напряжения на соответствующем участке нанотрубки, которое после стандартной

процедуры усиления может быть использовано в качестве датчика мельчайших механических перемещений, а также основы для миниатюрного микрофона.

Литература

1. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки // УФН -1997 -V.167. -N.9. -P.945-972.
2. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. // М.:БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. -293с.
3. Kosiak M. et al. Superconductivity in ropes of single-walled carbon nanotubes. // Phys. Rev. Lett. -2001. -V.86. -P. 2416-2419.
4. Tang Z.K. et al. Ultra-small single walled carbon nanotubes and their superconductivity properties. // Synthetic Met. -2003. -V.133-134. -P.689-693.
5. Елецкий А.В. // Перспективы применения углеродных нанотрубок. Российские нанотехнологии. – Т.2. – № 5-6. – 2007. – С. 6-17.
6. Миронов П.С. Углеродные нанотрубки. Учебное пособие. –Пенза, -2006. –с.31.
7. Байтимбетова Б.А., Верменичев Б.М. Способ получения углеродных наноструктур путем магнетронного реактивного распыления графита в возгоняемых парах ароматических углеводородов //Патент 2013/0803.1.
8. Поклонский Н.А., Кисляков Е.Ф., Федерук Г.Г., Вырко С.А. Модель электронной структуры наполненной металлом углеродной нанотрубки. //Модель электронной структуры наполненной металлом углеродной нанотрубки. Т.42., Вып. 12, -2000. –С.1911-1916
9. Kittel C. Introduction to solid state physics, 7-th ed. Wiley, N.Y. -1995.
10. Landauer R. Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction //IBM J. Res. Develop. 32, 3, 308-316 (1988).

INVESTIGATION OF THE CONDUCTIVITY OF CARBON NANOTUBES OBTAINED BY MAGNETRON SPUTTERING GRAPHITE USING AROMATICS HYDROCARBONS

A.A.Askarova¹, B.A.Baitimbetova¹, V.E.Nykulin²

¹ K.I.Satpayev Kazakh national technical university, Almaty

² al-Farabi Kazakh national university, Almaty

Abstract

The article analyses the dependence of the conductivity of carbon nanotubes on their radius obtained by simple, organic, reactive magnetron sputtering of graphite in an atmosphere of sublime steam aromatic hydrocarbons. Based on the analysis of the conductivity of the carbon nanotube grows with its radius. The results of this investigation show that is increasing the radius of carbon nanotubes grows the number of atoms in a plane which forms a nanotube according to the current flow area becomes larger and the conductivity increases.

АРОМАТТЫ КӨМІРТЕК КӨМЕГІМЕН МАГНИТРОНМЕН ГРАФИТТІ ШАШЫРАТУ АРҚЫЛЫ АЛЫНҒАН КӨМІРТЕК НАНОТҮТІГІНІҢ ЭЛЕКТР ӨТКІЗГІШТІГІН ЗЕРТТЕУ

¹А.А. Аскарова, ¹Б.А. Байтимбетова, ²В.Э.Никулин

Қ.И. Сатбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университеті, Алматы,
аль-Фараби атындағы ҚазҰУ, Алматы,

Аннотация

Мақалада хош иісті көмірсутектердің буларының атмосферада графитті бүркеу арқылы қарапайым, экологиялық таза, реактивті магнетронда алынған олардың радиусы бойынша көміртегі нанотүтікшелердің өткізгіштігінің тәуелділігін зерттеу. Көміртегі нанотүтікшелер өткізгіштігінің талдау негізінде оның радиусы өседі. Ерекше назар аударатын нәрсе – ол болып ағымдағы ағыны ауданы бойынша нанотүтікше көміртегі нанотүтікше радиусы өскен сайын қалыптастырады жазықтықта атомдар санының арттады және өткізгіштік өседі.