

## مطالعه رسانندگی و مگنتومقاومت در کلاف های ترکیب پلی پیرول و نانولوله های کربنی

قنبری<sup>۱</sup>، رضا<sup>۱</sup>؛ قربانی، شعبان رضا<sup>۱</sup>؛ عربی، هادی<sup>۱</sup>؛ فروغی، جواد<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>گروه فیزیک دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

<sup>۲</sup>انستیتو تحقیقاتی پلیمرهای هوشمند، دانشگاه ولونگانگ، ولونگانگ، استرالیا

### چکیده

پلیمرهای رسانا در حالت عادی عایق بوده ولی با آرایش از خود خواص رسانندگی نشان می دهند. پلیمرهای رسانا بسته به شرایط می توانند ساختار بلوری یا بی نظم داشته باشند به طوریکه رسانندگی آنها در محدوده  $10^{-3} - 10^4$  S/cm می باشد. برای بهبود خواص الکتریکی و مغناطیسی این پلیمرها، افزودن مواد کربنی اهمیت زیادی دارند. در این پژوهش پیرول را با استفاده از روش های شیمیایی و الکتروشیمیایی بر کلاف های نانولوله های کربنی پلیمریزه کرده و در نهایت کلاف های ترکیب نانولوله کربنی و پلی پیرول بدست آمده است. برای دماهای کمتر از  $100$  K، وابستگی رسانندگی این ترکیبات به دما با قانون مات برای جهش در سه بعد (3D Mott-VRH) تطبیق خوبی دارند. همچنین یک مگنتومقاومت مثبت نیز در میدان های کم مشاهده شد که با مجذور میدان مغناطیسی،  $H^2$ ، تغییر می کند. نتایج نشان می دهد که با افزایش میدان مغناطیسی، پارامتر طول جایگزیدگی کوچک شده و چگالی حالت ها در تراز فرمی افزایش میابد، بنابراین طول متوسط جهش کاهش یافته که نهایتاً باعث افزایش مقاومت الکتریکی می شود.

## The Study of Conductivity and Magnetoresistance in Polypyrrole and Carbon Nano Tubes Composite Yarns

Ghanbari, Reza<sup>1</sup>; Ghorbani, Shaban Reza<sup>1</sup>; Arabi, Hadi<sup>1</sup>; Foroughi, Javad<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics, Ferdowsi university of Mashhad, Mashhad

<sup>2</sup> ARC Centre of Excellence for Electromaterials Science, Intelligent Polymer Research Institute, University of Wollongong, Wollongong, NSW2519, Australia

### Abstract

Conductive polymers are normally insulators, while they are shown conductivity properties when doped. The conductive polymers depends on their conditions can be either crystalline and disorder structures and therefore theirs conductivity are in the range of  $10^{-3} - 10^4$  S/cm. For improving the electrical and magnetic properties of theirs polymers, the addition of carbonaceous materials to them are very important. The PPy/CNT composite yarn was prepared by electrochemical and chemical polymerization of the pyrrole on the surface of the CNT. For temperature below  $100$  K, the the dependence of conductivity on temperature for these composite are in good agreement with a 3D variable range hopping model. Also, it can be observed the positive Magnetoresistance are changed with  $H^2$  for low magnetic fields. Results show that the localization length was reduced and the  $N(E_F)$  was increased by increasing the magnetic field. Therefore, the average length of hopping reduces, which finally results increasing the electrical resistance.

PACS No. 71.20, 72.20

پلیمرهای رسانا دسته ای از مواد هستند که با قرارگرفتن یک پیوند یگانه در بین پیوندهای دوگانه متناوباً تکرار می شوند. در این پلیمرها ۳ تا ۴ تا الکترون های لایه خارجی کربن در یک هیبرید  $sp^2$  شرکت می کنند. از همپوشانی ارییتال های هیبریدی  $sp^2$  با هم

### مقدمه

رسانندگی الکتریکی فلزات با کاهش دما به دلیل کاهش پراکندگی ها افزایش میابد. اما در نیمه رساناها با کاهش دما انرژی کمتری در اختیار الکترون ها قرار گرفته و بنابراین رسانندگی کاهش میابد.

تونلزی می کند). در این مواد رسانندگی به خوبی با قانون مات برای جهش با محدوده قابل تغییر (Mott-VRH)<sup>۲</sup> توصیف و با رابطه زیر داده می شود [۱]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-(\frac{T_0}{T})^\gamma] \quad (۱)$$

که در آن  $\gamma = 1/(1+d)$  و  $d = ۳, ۱, ۲$  ابعاد جهش می باشد.  $T_0$  دمای مشخصه مات به صورت

$$T_0 = \frac{24}{\pi k_B N(E_F) \xi^3} \quad (۲)$$

است که در آن  $N(E_F)$  چگالی حالت های جایگزیده در تراز فرمی و  $\xi$  طول جایگزیدگی می باشد. فاصله متوسط جهش نیز به صورت زیر داده می شود:

$$R_{hop} = (3/8)(T_0/T)^\gamma \xi \quad (۳)$$

با اعمال میدان مغناطیسی،  $H$ ، به این مواد رسانندگی یا مقاومت الکتریکی آنها تغییر می کند که به آن مگنتومقاومت (MR)<sup>۳</sup> گویند. مگنتومقاومت الکتریکی بر حسب درصد به صورت زیر تعریف می شود:

$$MR \% = \frac{\rho(H, T) - \rho(0, T)}{\rho(0, T)} * 100 \quad (۴)$$

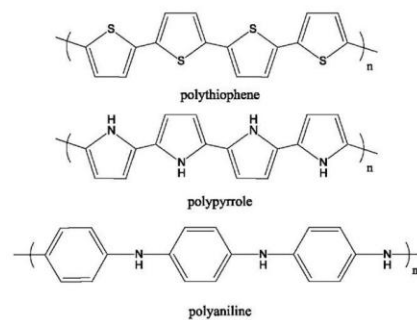
که در آن  $\rho(H, T)$  و  $\rho(0, T)$  به ترتیب مقاومت ویژه الکتریکی در غیاب و حضور میدان مغناطیسی می باشد.

برای توصیف مگنتومقاومت معمولاً از مدل انقباض تابع موج<sup>۴</sup> استفاده می شود [۳]. به طور کلی برای موادی که در سمت عایق گذار فلز- عایق قرار دارند، ویژگی مشخصه سازوکار جهش در رسانش، حضور یک MR مثبت می باشد که به صورت نمایی با میدان مغناطیسی تغییر می کند. این پدیده می تواند ناشی از فشرده شدن تابع موج الکترون های ناخالصی در جهت عمود بر میدان مغناطیسی باشد که باعث کاهش شدید همپوشانی توابع موج هر زوج ناخالصی همسایه شده و بنابراین مقاومت با میدان افزایش می یابد. برای میدان های مغناطیسی ضعیف نسبت مقاومت ها به شکل زیر داده می شود [۳]:

$$\ln(\frac{\rho(H, T)}{\rho(0, T)}) \propto \frac{e^2 \xi^4}{\hbar^2} H^2 [\frac{T_0}{T}]^3 \quad (۵)$$

یک پیوند یگانه سیگما  $\sigma$ ، تشکیل می شود. تک الکترون دیگر در اربیتال  $p$  قرار می گیرد و از هم پوشانی ابر الکترونی الکترون های اربیتال  $p$  یک پیوند پای  $\pi$ ، تشکیل می شود.

این پلیمرها در حالت عادی عایق بوده ولی با آرایش از خود خواص رسانندگی نشان می دهند [۱]. پلیمرهای رسانا در بین مواد بلوری و بی نظم دسته بندی می شوند، بنابراین درک پدیده های فیزیکی در این نوع مواد مشکل می شود. محققین نشان دادند که اندازه ی بلورک ها (حوزه های منظم در مواد) در این مواد نقش مهمی را بازی می کند. زیرا یکی از مبهم ترین مسائل در رسانایی این پلیمرها زمانی روی می دهد که حامل های بار به لبه ی یکی از حوزه های منظم رسیده تا به حوزه ی دیگر جهش کنند. رسانایی این مواد با افزودنی های مختلف به بیش از  $10^4$  S/cm رسیده است. در شکل ۱ ساختار شیمیایی برخی از این پلیمرها نمایش داده شده است.



شکل (۱): نمونه ای از پلیمرهای رسانا [۱]

پلیمرهای رسانا با توجه به رسانایی الکتریکی، استحکام بالا، زیست سازگاری زیاد و فراوانی همواره یکی از گزینه های بسیار مناسب برای کاربرد در صنایع الکترونیکی (از قبیل دیودها، ترانزیستورها و ...)، حسگرها، پزشکی و ... بوده اند.

بسیاری از مفاهیم به کار برده شده برای رساناهای قدیمی تر مانند گذار فلز- نیمه رسانا، رسانش جهشی<sup>۱</sup> و رسانش تونلی هم برای این دسته از مواد نیز بکار گرفته شده است [۱].

برای بسیاری از نیمه رساناهای بی نظم که با یک گذار فلز- نیمه رسانا همراه هستند و حالت های جایگزیده در نوار گاف وجود دارد، رسانش توسط جهش اتفاق می افتد (یعنی الکترون بین حالت های جایگزیده در مکان های مختلف به کمک فونون ها

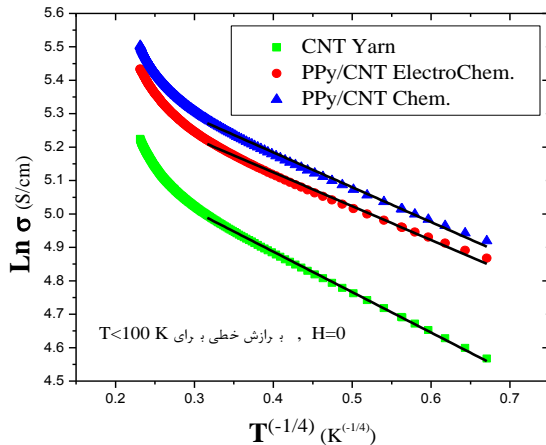
<sup>۲</sup> Mott Variable-rang hopping

<sup>۳</sup> Magnetoresistance

<sup>۴</sup> Wave Function Shrinkage Model

<sup>۱</sup> Hopping Conduction

تطبيق برای  $d = 3$  بدست آمد. برای دماهای کمتر از  $100\text{ K}$  منحنی با تقریب خوبی خطی است. بنابراین جهش الکترون در سه بعد خواهد بود و سازوکار رسانش به صورت 3D Mott-VRH می باشد.



شکل (۲): لگاریتم رسانندگی بر حسب  $T^{-1/4}$ . خطوط، برازش خطی منحنی ها را در دماهای کمتر از  $100\text{ K}$  نشان می دهد.

دمای مشخصه مات  $T_0$ ، و  $\sigma_0$  از روی برازش داده های تجربی به معادله ۱ بدست آمده و در جدول ۱ آورده شده است.

جدول (۱): پارامترهای رسانندگی در غیاب میدان مغناطیسی و دماهای کمتر از  $100\text{ K}$  مربوط به برازش در شکل ۲

نمونه	$T_0(\text{K})$	$\sigma_0(\text{S/cm})$
CNT Yarn	۲,۱۴	۲۱۵,۱۰
PPy/CNT Electrochem. Yarn	۱,۰۵	۲۵۲,۰۳
PPy/CNT Chem. Yarn	۱,۱۸	۲۷۰,۷۹

MR مثبت برای هر سه نمونه در دمای  $5\text{ K}$  بر حسب  $H^2$  که در شکل ۳ رسم شده است.

همان طور مشاهده می شود، در این ناحیه MR متناسب با  $H^2$  است، لذا می توان آنرا با معادله ۵ توصیف نمود.

در این کار تغییرات رسانندگی بر حسب دما در ترکیب پلی پیرول<sup>۵</sup> و نانو لوله کربنی به صورت تابعی از دما و میدان مغناطیسی بررسی شده است.

### روش های آزمایشگاهی و تحلیل داده های تجربی

نمونه های اولیه با بافته شدن تارهای نانولوله های کربنی چند دیواره به هم و ایجاد کلاف های نانو لوله های کربنی در دانشگاه ولانگانگ<sup>۶</sup> استرالیا تهیه شدند. سپس پیرول (Py) را با استفاده از روش های شیمیایی و الکتروشیمیایی در سطح نانو لوله های کربنی پلیمریزه کرده و در نهایت کلاف های ترکیب پلی پیرول و نانو لوله کربنی (PPy/CNT Yarn) بدست آمد. در آماده سازی به روش شیمیایی کلاف های CNT به مدت ۱۰ دقیقه در محلول اسید تتراسولفونیک فتالوسیانین آهن<sup>۷</sup> (Fe.pTS) به عنوان اکسید کننده قرار گرفته و سپس در دمای  $60^\circ\text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه خشک شده است. در مرحله بعد کلاف ها در مخزن حاوی مونومرهای پیرول بخار به مدت ۱۲ ساعت قرار گرفته و در نهایت پس از شست و شو با متیلن و خشک شدن در دمای اتاق، نمونه ها آماده شدند. همچنین برای آماده سازی به روش الکتروشیمیایی کلاف های CNT با قرار گرفتن در چارچوب آندی یک سلول الکترولیتی حاوی  $0.1\text{ M}$  از Fe.pTS و  $0.1\text{ M}$  پیرول و آب اکسایش میابند. کاند سلول یک صفحه فولاد زنگ نزن انتخاب شد و جریان ثابت  $0.1\text{ mA/cm}^2$  به مدت ۶ ساعت در دمای  $0^\circ\text{C}$  اعمال شده است.

ترابرد الکتریکی با روش استاندارد ۴ سنجه (با چهار سیم طلا و چسب نقره) انجام شده است. وابستگی رسانندگی به دما با روبش دمایی با آهنگ  $3\text{ K/min}$  بین  $350\text{ K}$ – $5\text{ K}$  اندازه گیری شده است. اندازه گیری ها توسط دستگاه Quantum Design PPMS در دانشگاه ولانگانگ استرالیا توسط یکی از همکاران انجام گردید.

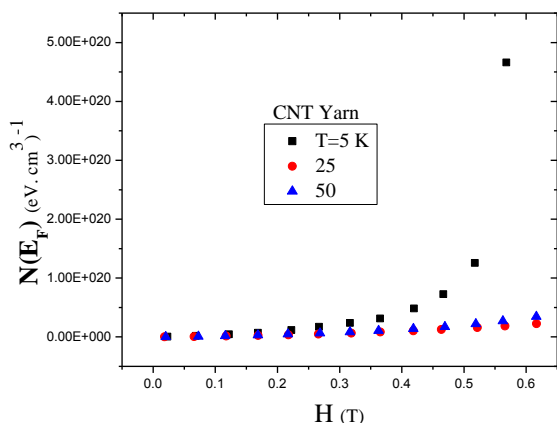
نتایج اندازه گیری رسانندگی بر حسب  $T^{-1/d}$  در شکل ۲ نشان داده شده است. همان طور که در شکل ۲ مشاهده می شود، بهترین

<sup>۵</sup> Polypyrrole

<sup>۶</sup> Wollongong

<sup>۷</sup> Iron-phthalocyanine tetrasulfonic acid

مشاهده می شود که با افزایش میدان، چگالی حالت ها در تراز فرمی افزایش میابد.



شکل (۴): چگالی حالت های تراز فرمی بر حسب میدان مغناطیسی برای دماهای مختلف

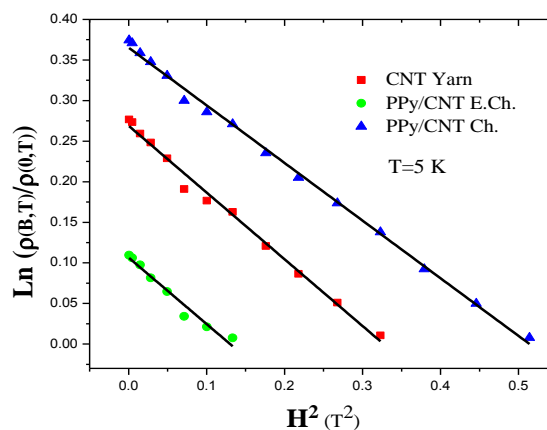
به طور کلی نتایج بدست آمده نشان می دهد که با افزایش میدان مغناطیسی، طول جایگزیدگی کوچک شده و چگالی حالت ها در تراز فرمی افزایش میابد، افزایش چگالی حالت ها به معنی افزایش احتمال جهش با طول های کوتاه تر می باشد، بنابراین طول متوسط جهش کاهش یافته و در نتیجه مقاومت افزایش میابد و یک MR مثبت نتیجه می شود.

### نتیجه گیری

در نمونه ی کلاف های ترکیب پلی پیروول و نانو لوله کربنی، با افزودن نانو لوله کربنی به پلی پیروول رسانندگی افزایش یافته و وابستگی رسانندگی به دما، برای دماهای کمتر از ۱۰۰ K با قانون 3D Mott-VRH به خوبی توصیف می شود. همچنین مگنتومقاومت مثبت نیز با  $H^2$  متناسب است. با افزایش میدان مغناطیسی، طول جایگزیدگی کوچک شده و چگالی حالت ها در تراز فرمی افزایش میابد، بنابراین طول متوسط جهش کاهش یافته و در نتیجه مقاومت افزایش میابد و یک MR مثبت نتیجه می شود.

### مرجع ها

[1] A. B. Kaiser, "Electronic transport properties of conducting polymers and carbon nanotubes," *Rep. Prog. Phys.* **64**, 1-49 (2001).  
 [2] Javad Foroughi, Shaban Reza Ghorbani et. al. "Effect of conducting polypyrrole on the transport properties of carbon nanotube yam" *Thin Solid Films* **520** (2012) 7049-7053  
 [3] B. I. Shklovskii and A. L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors* Springer-Verlag, Berlin, 1984, p. 202.



شکل (۳): MR مثبت برای سه نمونه در دمای ۵ K بر حسب  $H^2$ ، خطوط رابطه خطی با  $H^2$  را نشان می دهد.

با دانستن دمای مشخصه  $T_0$  و MR مثبت، با توجه به رابطه ۵ میتوان طول جایگزیدگی  $\xi$  را به صورت زیر بدست آورد:

$$\xi^4 \propto \left( \ln \left( \frac{\rho(H,T)}{\rho(0,T)} \right) \right) H^{-2} \left[ \frac{T_0}{T} \right]^{\frac{3}{4}} \quad (۶)$$

با استفاده از مقادیر تعیین شده برای  $T_0$  در جدول ۱ و مقادیر MR مثبت (رابطه ۴)، طول جایگزیدگی  $\xi$  (از رابطه ۶) بر حسب میدان مغناطیسی تعیین گردید. همچنین با استفاده از روابط ۲ و ۳ و مقادیر طول جایگزیدگی، طول متوسط جهش،  $R_{hop}$ ، به دست آمد. این مقادیر برای نمونه CNT Yarn در میدان های مختلف در جدول ۲ آورده شده است.

جدول (۲): مقادیر بدست آمده برای طول همدوسی، طول متوسط جهش در دمای ۵ K برای نمونه CNT Yarn

H (T)	$\xi$ (nm)	$R_{hop}$ (nm)
۰٫۱	۲۰۰	۶۰
۰٫۳	۱۲۰	۳۸
۰٫۵	۷۰	۲۰

همان طور که در جدول ۲ مشاهده می شود، طول جایگزیدگی با افزایش میدان مغناطیسی کاهش میابد. لذا با اعمال میدان مغناطیسی، تابع موج حامل های بار منقبض شده و در نتیجه طول متوسط جهش کاهش میابد.

چگالی حالت ها در تراز فرمی  $N(E_F)$  نیز با توجه به رابطه ۲ تعیین و در شکل ۴ بر حسب میدان مغناطیسی رسم شده است.