

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ПРОВОДИМОСТИ В УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

*Умаров А.В., д.т.н., профессор (НамГУ)  
Мирсалихов Б.А., к.т.н., доцент (ТашиИИТ)*

Композиты, размеры одной из компонент которого хотя бы в одном направлении составляют менее 100 нм, называют нанокпозиционными материалами. Нанокпозиционные материалы, в состав которых в качестве наполнителя входят различные формы углеродных наноструктур (углеродные нанотрубки, фуллерены, нанодисперсный алмаз, «луковичные» углеродные структуры и т.д.) находят широкое применение в качестве упрочняющих покрытий, электромагнитных и антистатических экранов, химических, газовых и биологических сенсоров и т.д. В металлоуглеродных нанокпозициатах в качестве матрицы может использоваться аморфный углерод, а в качестве наполнителя – металлические наночастицы.

Металлоуглеродные нанокпозициаты с массивами нанокластеров из благородных металлов в качестве наполнителя могут использоваться в качестве одноэлектронных транзисторов. Углеродные нанокпозициаты, в которых в качестве наполнителя используются двумерные слои магнитных нанокластеров, являются перспективными для создания на их основе магнитных сред запоминания информации с высокой информационной емкостью. Использование кластеров магнитных металлов в устройствах магнитной памяти дает возможность существенно (на несколько порядков) повысить плотность записи информации по сравнению с существующими в настоящее время технологиями. В структурах, состоящих из нанокластеров магнитных металлов, наблюдаются эффекты гигантского магнитосопротивления, управляемого магнитным полем электронного туннелирования между кластерами, суперпарамагнетизма.

Одними из наиболее важных свойств для применений нанокпозиционных углеродных материалов в качестве сенсоров и функциональных элементов наноэлектроники являются свойства электронного транспорта заряда в них. Поэтому актуальной является задача исследования особенностей механизмов транспорта заряда в таких структурах. Измерение электрических и магнитотранспортных свойств нанокпозиционных углеродных материалов в широком интервале температур и магнитных полей позволяет определить механизмы рассеяния носителей заряда в них, а также оценить параметры, характеризующие процессы электрон-электронного и электрон-фононного взаимодействия в таких структурах.

Одними из самых перспективных наполнителей для изготовления нанокпозициатов являются углеродные нанотрубки. Нанотрубки обладают высокой прочностью, упругостью, электропроводностью, теплопроводностью. Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) могут проявлять как полупроводниковый, так и металлический характер проводимости в зависимости от их хиральной структуры (расположения в плоскости графена оси, относительно которой свернута нанотрубка).

Свойства, характерные для квантового транспорта заряда (одноэлектронное туннелирование, поведение, баллистический транспорт) наблюдались в одиночных однослойных углеродных нанотрубках. Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) представляют собой более сложную систему, они состоят из нескольких однослойных нанотрубок различного диаметра, вложенных друг в друга. В многослойных нанотрубках проводимость в основном определяется внешним слоем из-за большей площади его поверхности по отношению к внутренним слоям и они чаще всего проявляют металлическую проводимость. В большинстве экспериментов по исследованию электрических и магнитотранспортных свойств одиночных многослойных нанотрубок наблюдался диффузионный характер транспорта заряда.

Однако для создания функциональных элементов наноэлектроники, антистатических и упрочняющих композитных покрытий, электромагнитных экранов, а также химических, газовых и биологических датчиков на основе нанотрубок, сигнал с выхода которых зависит от их проводимости, используются массивы нанотрубок в различных морфологических формах (в виде пучков, сеток, пленок, волокон), а также нанокпозиционные материалы, в которых

в качестве материала «матрицы» применяются полимерные, керамические и другие материалы. Поэтому исследование электрических свойств массивов углеродных нанотрубок и нанокпозиционных углеродных материалов, в состав которых входят нанотрубки, установления взаимосвязи со свойствами одиночных нанотрубок и роли контактных барьеров между отдельными нанотрубками, является очень важной задачей.

Электрические свойства массивов нанотрубок определяются не только хиральной структурой одиночных нанотрубок, из которых они состоят, они также зависят от качества контактов между отдельными нанотрубками и наличия контактных барьеров между ними, длины нанотрубок, контактной геометрии и т.д. Поэтому в массивах нанотрубок могут проявляться различные механизмы транспорта заряда: металлическая проводимость, диффузионный транспорт носителей заряда, прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка, флуктуационно-индуцированное туннелирование. Возможно также наблюдение нескольких различных механизмов проводимости в одной системе.

Измерение температурной зависимости сопротивления и зависимости сопротивления от магнитного поля являются одними из наиболее распространенных и надежных методов исследования различных материалов с целью установления механизмов транспорта заряда, определяющих проводимость различных систем.

В случае малого объемного содержания углеродных нанотрубок в композите, неупорядоченном расположении нанотрубок в массиве, наличии структурных дефектов и т.д. в наноккомпозитах или массивах нанотрубок механизмом проводимости может быть прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка. Температурная зависимость сопротивления для этого механизма описывается следующей зависимостью:

$$R(T) = R_0 \exp\left(\frac{T_M}{T}\right)^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

где  $T_M$  – постоянная, зависящая от радиуса локализации и плотности локализованных состояний в системе,  $n=1+d$ ,  $d$  – размерность системы. Для определения размерности системы из экспериментальных данных по измерению температурной зависимости сопротивления, их анализ может проводиться как методом спрямления в масштабе  $\ln R$  ( $T^{-1/n}$ ) (где  $n=2,3,4$ ), так и при помощи нелинейной аппроксимации программными средствами.

В случае, когда основной вклад в сопротивление наноккомпозитов с углеродными нанотрубками в качестве наполнителя либо массивов углеродных нанотрубок, дают контактные барьеры между отдельными нанотрубками, в системе может проявляться механизм флуктуационно-индуцированного туннелирования носителей заряда. Температурная зависимость сопротивления для этого механизма описывается законом

$$R(T) = R_0 \exp\left(\frac{T_1}{T + T_0}\right) \quad (2)$$

где параметры  $T_0$  и  $T_1$  определяются следующими выражениями:

$$T_0 = \frac{16\varepsilon_0 \eta A V_0^{3/2}}{\pi e^2 k_B (2m_e)^{1/2} w^2} \quad (3)$$

$$T_1 = \frac{8\varepsilon_0 A V_0^2}{e^2 k_B w} \quad (4)$$

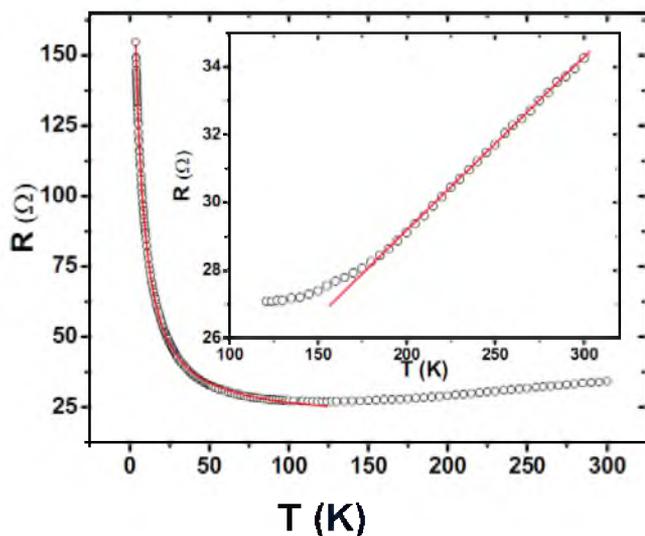
где  $w$  – ширина туннельного барьера,  $A$  – площадь туннельного барьера,  $V_0$  – высота барьера.

Модель для флуктуационно-индуцированного туннелирования была предложена для разупорядоченных гетерогенных систем, таких, например, как композиты диэлектрик-металл, гранулированные металлы, разупорядоченные полупроводники. Согласно предложенной модели в таких системах транспорт заряда в основном определяется переносом носителей заряда по большим в атомарном масштабе участкам с хорошей электрической проводимостью, которые разделены небольшими туннельными барьерами. На участках с хорошей проводимостью носители заряда делокализованы и могут перемещаться на сравнительно большие расстояния по сравнению с атомными размерами. В результате теплового движения электронов вблизи туннельных барьеров возникают флуктуации напряжения, которые в силу малых размеров этих барьеров могут существенно изменить вероятность туннелирования электронов. Различные типы массивов углеродных нанотрубок также могут быть рассмотрены в качестве гетерогенных разупорядоченных систем, в которых хорошо проводящие отдельные нанотрубки разделены контактными барьерами.

Поэтому эта модель может быть использована для описания механизмов транспорта заряда в массивах углеродных нанотрубок и углеродных нанокомпозитах с большой объемной долей нанотрубок.

Для массивов металлических углеродных нанотрубок или композитов, в состав которых входят металлические нанотрубки, зависимость сопротивления от температуры  $R(T)$ , может быть описана в рамках гетерогенной модели проводимости, для которой наблюдаются различные механизмы проводимости в разных температурных интервалах:

$$R = \alpha T + R_0 \exp\left(\frac{T_1}{T + T_0}\right) \tag{5}$$



**Рисунок 1. Температурная зависимость проводимости массивов однослойных углеродных нанотрубок**

Линией показана аппроксимация зависимости  $R(T)$  в области низких температур законом (2), характерным для модели флуктуационно-индуцированного туннелирования носителей заряда. На вставке показана характерная для металлов зависимость  $R(T)$  в области высоких температур.

где  $\alpha$  - температурный коэффициент сопротивления, характеризующий металлическую проводимость, а второе слагаемое описывает низкотемпературную проводимость системы в рамках модели флуктуационно-индуцированного туннелирования носителей заряда. Эта модель основана на предположении, что процесс переноса заряда в массивах нанотрубок и нанокомпозитах при высоких температурах определяется нанотрубками, имеющими металлическую проводимость. Однако наличие электрических барьеров (в контактных областях между различными нанотрубками, а также в областях изгибов нанотрубок и структурных дефектов внутри самих нанотрубок) приводит к проявлению эффектов локализации носителей заряда при низких температурах.

На рисунке 1 показана зависимость сопротивления от температуры массивов однослойных углеродных нанотрубок, которая может быть описана в рамках гетерогенной модели проводимости формулой (5).



Рисунок 2. Общий вид установки для проведения измерений

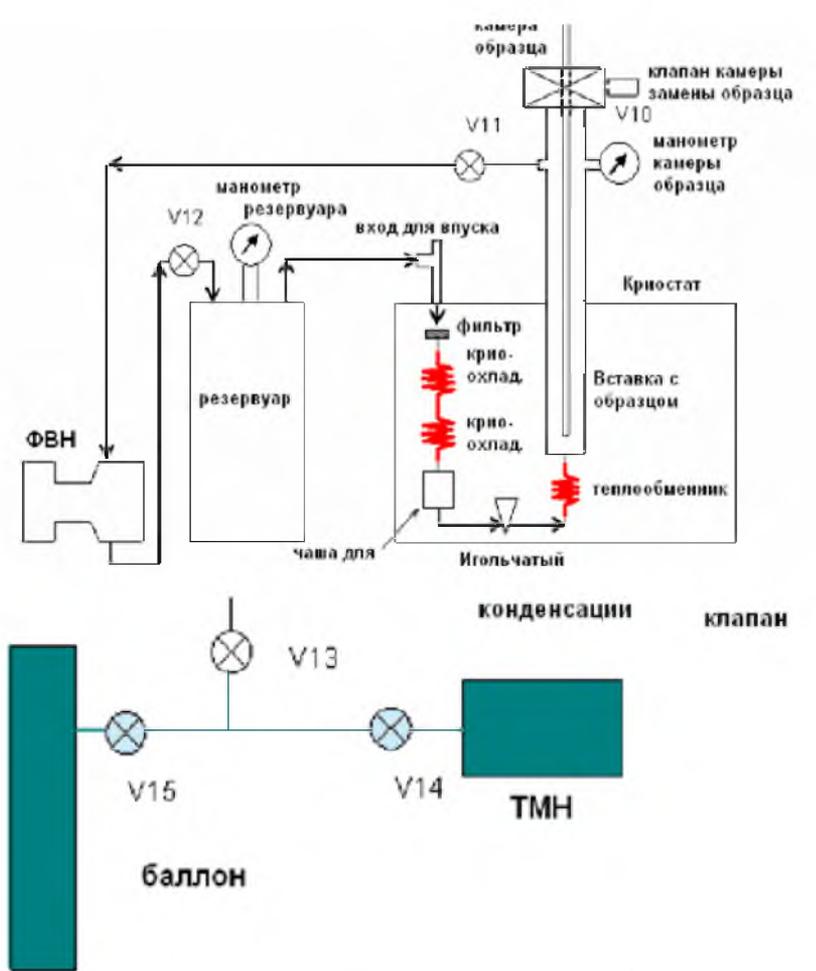


Рисунок 3. Схема установки для проведения измерений  
(ФВН – форвакуумный насос, ТМН – турбомолекулярный насос)

Криостат представляет собой вакуумную камеру, в которой находится вставка с образцом и сверхпроводящий магнит (соленоид из сверхпроводящего NbTi провода). Охлаждение образца производится в результате подачи охлажденного газообразного N<sub>2</sub> через игольчатый клапан.

Для возможности регулировки температуры используются 2 нагревателя (один расположен непосредственно на держателе образца, второй – в теплообменнике, находящимся между игольчатым клапаном и держателем образца).

#### *Литература*

1. Елецкий А.В. Транспортные свойства углеродных нанотрубок//Успехи физических наук.– 2009.– Т. 179, №3.– С. 225.
2. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников.- Москва: Наука, 1979.- 416с.

#### *Summary*

This paper discusses the study of the electrical properties of carbon nanocomposite materials, methods of measurement and analysis; definition of the conduction mechanisms in the material.