

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 537.312.6; 537.312.7

ХО ВЬЕТ

**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

по специальности 01.04.10 — физика полупроводников

МИНСК, 2018

Работа выполнена в Белорусском государственном университете.

Научный руководитель — **Ксенович Виталий Казимирович**,
кандидат физико-математических наук,
заведующий НИЛ физики электронных
материалов кафедры физики полупроводников
и наноэлектроники Белорусского
государственного университета.

Официальные оппоненты: **Пилипенко Владимир Александрович**,
доктор технических наук, профессор,
член-корреспондент НАН Беларуси,
заместитель директора по научному развитию
Государственного центра «Белмикрoанализ»
ОАО «ИНТЕГРАЛ»;

Петров Александр Владимирович,
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник
отдела криогенных исследований
ГНПО «Научно-практический центр
НАН Беларуси по материаловедению».

Оппонирующая организация — УО «Белорусский государственный
университет информатики и
радиоэлектроники».

Защита состоится 22 июня 2018 г. в 16:00 часов на заседании совета по за-
щите диссертаций Д 02.01.16 при Белорусском государственном универси-
тете по адресу: г. Минск, ул. Ленинградская, 8 (корпус юридического фа-
культета), ауд. 407; телефон ученого секретаря (017) 209-57-09.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке
Белорусского государственного университета.

Автореферат разослан 21 мая 2018 г.

Ученый секретарь совета
по защите диссертаций
доктор физико-математических наук
профессор

А.К. Федотов

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее перспективных направлений использования уникальных механических, электрических, оптических и тепловых свойств углеродных наноматериалов (углеродных нанотрубок, фуллеренов, графена и т.д.) является разработка на их основе нанокомпозитов для дальнейшего их применения в качестве функциональных и конструкционных материалов, сенсоров и приборных структур¹. Углеродные нанотрубки (УНТ) в силу высокого аспектного отношения (значительно большей длины по отношению к диаметру) обладают существенными преимуществами по сравнению со многими другими наполнителями, используемыми при создании нанокомпозитов для улучшения их механических характеристик, увеличения электро- и теплопроводности, достижения необходимых величин коэффициентов поглощения и пропускания в различных диапазонах электромагнитного спектра. Для получения нанокомпозитов на основе углеродных нанотрубок в качестве матрицы используются различные материалы: полимеры, керамика, цементы и т.д. Недавно была продемонстрирована возможность создания нового типа нанокомпозитов на основе УНТ, в которых в качестве матрицы использовались стеклянные микроволокна, причем такие композиты характеризовались более высокой величиной электропроводности по сравнению с полимерными нанокомпозитами с наполнителем из углеродных нанотрубок². В отличие от обычных нанокомпозитных материалов, в которых объемная и массовая доля наполнителя существенно ниже доли матрицы, в таких композитах (гибридных структурах) содержание обеих компонент (органической и неорганической) может быть близким по порядку величины объема либо массы³.

В данной работе предложено использовать в качестве такого нового класса композитных материалов гибридные пленки, состоящие из углеродных нанотрубок и неорганических нанотрубок дисульфида вольфрама WS_2 . Метод получения нанотрубок WS_2 и фуллереноподобных наночастиц WS_2 был разработан вскоре после открытия углеродных нанотрубок. Таким образом, было продемонстрировано, что возможность образования нанотрубок и наночастиц не является уникальным свойством только лишь углерода. В настоящее время получены нанотрубки из большого количества неорганических материалов, таких как WS_2 , MoS_2 , $MoSe_2$, WSe_2 , GaN и многих других. Для прогнозирования возможности получения новых неорганических наноструктур используются методы компьютерного моделирования.

¹ Carbon nanotubes: present and future commercial applications / M.F.L. De Volder [et al.] // Science. – 2013. – Vol. 339, № 6119. – P. 535–539.

² Impedance spectroscopy study of carbon nanotube–glass microfiber composites / I. Volkov [et al.] // Orient J. Chem. – 2016. – Vol. 32, № 6. – P. 2857–2861.

³ Eder, D. Carbon nanotube–inorganic hybrids / D. Eder // Chem. Rev. – 2010. – Vol. 110, № 3. – P. 1348–1385.

Несмотря на большое количество возможных применений гибридных структур из углеродных и неорганических монослоев, нанотрубок и наночастиц в различных областях, практическая реализация приборов и устройств на их основе требует дальнейшей отработки технологического процесса для получения пленок с заданными свойствами. Создание гибридных материалов, состоящих из характеризующихся высокой электропроводностью УНТ и неорганических нанотрубок, обладающих высоким электрическим сопротивлением, даст возможность управлять их электрическими и электромагнитными параметрами, изменяя соотношение между органической и неорганической компонентами.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с научными программами (проектами) и темами

Тема диссертационной работы соответствует приоритетным направлениям научных исследований Республики Беларусь на 2016–2020 годы (постановление Совета Министров Республики Беларусь от 12.03.2015 г. № 190, п. 6. Электроника и фотоника, п. 8. Многофункциональные материалы и технологии, п. 12. Междисциплинарные исследования), а также приоритетным направлениям научно-технической деятельности в Республике Беларусь на 2016–2020 годы (указ № 166 Президента Республики Беларусь от 22.04.2015 г., п. 6. Био- и наноиндустрия: нанотехнологии).

В диссертации представлены результаты исследований, выполненных в рамках научно-исследовательских работ: 1) «Исследование механических и электрических свойств углеродных нанотрубок с учетом особенностей взаимодействия с подложкой и матрицей в композиционных материалах» (ГПНИ «Функциональные и композиционные материалы, наноматериалы», подпрограмма «Наноматериалы и нанотехнологии», № гос. регистрации 20141136, срок выполнения 2014–2015 гг.); 2) «Исследование электрических, оптических и магнитных свойств наноструктурированных углеродных материалов и гибридных пленок на основе углеродных и неорганических нанотрубок и фуллеренов для разработки элементов устройств преобразования и аккумуляции энергии» (ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Наноматериалы и нанотехнологии», № гос. регистрации 20161840, срок выполнения 2016–2018 гг.).

Цель и задачи исследования

Цель работы состояла в установлении особенностей переноса заряда на постоянном и переменном токе в новом типе композитных материалов – гибридных пленках из углеродных нанотрубок и неорганических нанотрубок (наночастиц) дисульфида вольфрама.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи: 1) реализовать методику получения гибридных пленок из углеродных нанотрубок и не-

органических нанотрубок (наночастиц) дисульфида вольфрама с управляемо варьируемой величиной электропроводности; 2) исследовать электропроводность на постоянном токе в пленках из однослойных и многослойных углеродных нанотрубок и в гибридных пленках с различным содержанием в них углеродной и неорганической компонент, установить основные механизмы переноса заряда в них; 3) изучить электрические свойства пленок из углеродных нанотрубок и гибридных пленок на переменном токе, установить влияние изменения соотношения между углеродными и неорганическими нанотрубками в гибридных пленках на частотные зависимости их импеданса; 4) исследовать электропроводность на постоянном и переменном токе полимерных композитов с наполнителем из однослойных углеродных нанотрубок; изучить нелинейные электрические свойства металлоуглеродных композитов, установить механизмы нелинейной электропроводности в них; проанализировать особенности переноса заряда в полимерных и металлоуглеродных композитах по сравнению с гибридными пленками.

Объект исследования – пленки из углеродных нанотрубок, гибридные пленки из углеродных нанотрубок и нанотрубок (наночастиц) дисульфида вольфрама, полимерные композиты с наполнителем из углеродных нанотрубок, металлоуглеродные композиты.

Предмет исследования – электропроводность на постоянном и переменном токе пленок из углеродных нанотрубок, гибридных пленок из углеродных нанотрубок и нанотрубок (наночастиц) дисульфида вольфрама, а также полимерных композитов с наполнителем из углеродных нанотрубок и металлоуглеродных композитов, частотные зависимости импеданса, температурные зависимости сопротивления и вольт-амперные характеристики (ВАХ) структур.

Выбор предмета и объекта исследования обусловлен необходимостью характеристики электропроводности на постоянном и переменном токе нового типа композитных материалов – гибридных пленок из углеродных нанотрубок и нанотрубок (наночастиц) дисульфида вольфрама – для дальнейшего создания на их основе сред с заданными электрическими свойствами и электромагнитными параметрами, а также необходимостью сопоставления электрических свойств гибридных пленок со свойствами пленок из углеродных нанотрубок и известных типов нанокомпозитов (эпоксидной смолы с наполнителем из углеродных нанотрубок и металлоуглеродных композитов).

Научная новизна

Работа содержит следующие новые результаты, относящиеся к физике переноса заряда в полупроводниках, низкоразмерных и неупорядоченных структурах: 1) реализована методика получения гибридных пленок из многослойных и однослойных углеродных нанотрубок и неорганических нанотрубок (фуллереноподобных наночастиц) дисульфида вольфрама, показана возможность

управляемого изменения величины их электропроводности посредством варьирования в них соотношения между проводящими углеродными нанотрубками и полуизолирующими нанотрубками дисульфида вольфрама; 2) установлено, что основным механизмом переноса заряда является флуктуационно-индуцированное туннелирование электронов через контактные барьеры между углеродными нанотрубками; 3) установлено, что в гибридных пленках из многослойных углеродных нанотрубок и наночастиц дисульфида вольфрама активная часть импеданса существенно превышает реактивную во всем исследованном диапазоне температур (2-300 К); 4) предложены эквивалентные схемы замещения, описывающие электропроводность на переменном токе гибридных пленок из однослойных углеродных нанотрубок и многослойных нанотрубок дисульфида вольфрама, а также полимерных композитов на основе эпоксидной смолы с наполнителем из углеродных нанотрубок, учитывающие наличие активной и реактивной составляющей импеданса УНТ и контактных барьеров между ними; 5) установлено, что нелинейные электрические свойства металлоуглеродных композитов определяются эффектами слабой локализации и электрон-электронного взаимодействия в отличие от гибридных пленок, в которых нелинейная электропроводность вызвана наличием контактных барьеров между углеродными нанотрубками.

Положения, выносимые на защиту

1. Методика получения гибридных пленок из углеродных нанотрубок и нанотрубок (наночастиц) дисульфида вольфрама, заключающаяся в фильтрации через пористые мембраны суспензий, содержащих углеродные нанотрубки и неорганические нанотрубки (наночастицы) дисульфида вольфрама, и позволяющая получать структуры с управляемо варьируемой величиной электропроводности посредством изменения соотношения между проводящими углеродными нанотрубками и обладающими диэлектрическими свойствами неорганическими нанотрубками (наночастицами) дисульфида вольфрама.

2. Установленные закономерности переноса заряда в гибридных пленках из углеродных нанотрубок и неорганических нанотрубок дисульфида вольфрама в интервале температур 2-300 К, согласно которым: основным механизмом электропроводности является флуктуационно-индуцированное туннелирование носителей заряда; нелинейные электрические свойства гибридных пленок определяются контактными барьерами между обладающими высокой электропроводностью углеродными нанотрубками; коэффициент нелинейности вольт-амперных характеристик увеличивается при понижении температуры; роль полуизолирующих нанотрубок (наночастиц) дисульфида вольфрама связана с уменьшением величины электропроводности гибридных пленок в силу уменьшения числа проводящих участков между электродами.

3. Эквивалентные схемы замещения, описывающие электропроводность гибридных пленок из углеродных нанотрубок и неорганических нанотрубок дисульфида вольфрама на переменном токе в диапазоне частот от 20 Гц до 1 МГц в области низких температур, согласно которым импеданс пленок определяется емкостью и сопротивлением барьеров между углеродными нанотрубками, а также реактивной и активной составляющими импеданса самих нанотрубок.

Личный вклад соискателя

Представленные в диссертации основные результаты получены лично соискателем. Работа выполнялась под руководством кандидата физико-математических наук В.К. Ксеневиича, которым были сформулированы научная идея, цель и задачи исследования. Соавторы приведенных публикаций участвовали в получении образцов, проведении отдельных измерений и обсуждении их результатов. А. Zak и R. Tenne синтезировали неорганические нанотрубки дисульфида вольфрама, S. Bellucci – полимерные композиты, М.В. Шуба, О.Г. Поддубская и Д.И. Юко участвовали в получении гибридных пленок и пленок из углеродных нанотрубок. Н.И. Горбачук и П.П. Кужир участвовали в измерении электропроводности образцов на переменном токе и обсуждении полученных результатов. G. Valusis, A.D. Wieseck и С.А. Максименко участвовали в обсуждении электропроводности гибридных пленок на переменном токе. В.А. Доросинец участвовал в измерении электрических свойств металлоуглеродных композитов и обсуждении особенностей их электропроводности. Кроме того, P. Karlsen, М.В. Шуба, Д.И. Юко, П.П. Кужир, С.А. Максименко, С. Beckerleg, A.G. Nasibulin и E. Hendry проводили исследования спектров электропроводности пленок из углеродных нанотрубок и гибридных пленок в терагерцовом диапазоне частот (данные результаты не вошли в диссертацию).

Апробация результатов диссертации

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: VI Международной научной конференции «Материалы и структуры современной электроники» (Минск, Беларусь, 8–9 октября 2014 г.); IV Республиканской научной конференции студентов, магистрантов и аспирантов «Актуальные вопросы физики и техники» (Гомель, Беларусь, 15 апреля 2015 г.); International Conference on Physics, Chemistry and Application of Nanostructures «Nanomeeting-2015» (Minsk, Belarus, May, 26–29, 2015); 12-th International conference «Advanced Carbon nanostructures» – ACNS'2015 (St.-Petersburg, Russia, June, 29 – July, 3, 2015); VII Международной научной конференции «Материалы и структуры современной электроники» (Минск, Беларусь, 12–13 октября 2016 г.); V Международной научной конференции «Наноструктурные материалы 2016: Беларусь–Россия–Украина» – НАНО-2016

(Минск, Беларусь, 22–25 ноября 2016 г.); XXV Международной научно-практической конференции аспирантов, магистрантов и студентов «Физика конденсированного состояния» – ФКС-XXV (Гродно, Беларусь, 20 апреля 2017 г.); 13-th International conference «Advanced Carbon Nanostructures» – ACNS'2017 (St.-Petersburg, Russia, July, 3–7, 2017).

Опубликованность результатов диссертации

Результаты диссертации опубликованы в 13 научных работах: 5 статьях в рецензируемых научных журналах в соответствии с п. 18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь (общим объемом 3.8 авторского листа), 7 статьях в сборниках материалов конференций и 1 тезисах доклада на конференции.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из перечня сокращений и условных обозначений, введения, общей характеристики работы, пяти глав основной части, заключения и библиографического списка. Полный объем диссертации составляет 101 страницу. Работа содержит 52 рисунка (на 23 страницах), 3 таблицы (на 2 страницах). Библиографический список содержит 140 наименований, включая 13 собственных публикаций автора.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе 1 приведен аналитический обзор литературы по тематике диссертационной работы. Описаны структура и свойства углеродных и неорганических наноматериалов, а также морфология и методы получения различных типов композиционных материалов на их основе. Приведены результаты исследования электропроводности композитов на основе углеродных нанотрубок и металлоуглеродных нанокомпозитов. Рассмотрены основные механизмы переноса заряда в нанокомпозитах. Приведены примеры практического применения нанокомпозиционных материалов.

В главе 2 описана методика получения гибридных пленок из углеродных нанотрубок и нанотрубок (наночастиц) дисульфида вольфрама. Гибридные пленки были получены в процессе фильтрации подвергнутых предварительной ультразвуковой обработке в водном растворе додецилсульфата натрия (с содержанием 1 масс. %) суспензий из УНТ и неорганических нанотрубок (наночастиц) WS_2 через целлюлозный мембранный фильтр (Millipore, размер пор 0,22 мкм). Суспензии УНТ и неорганических нанотрубок либо наночастиц WS_2 смешивались в фильтрационной камере в соотношении 1:1. Были получены гибридные пленки из однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и многослойных нанотрубок (НТ) WS_2 , а также из многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) и многослойных наночастиц (НЧ) WS_2 . Полученное методом ска-

нирующей электронной микроскопии (СЭМ) изображение пленки ОУНТ/WS₂-НТ показано на рисунке 1.

Для определения влияния неорганических нанотрубок (наночастиц) на электрические свойства пленок изготавливались пленки из ОУНТ и МУНТ с помощью описанной процедуры фильтрования. Для получения образцов с различным соотношением между ОУНТ и WS₂-НТ также использовался метод фильтрации через пористые мембраны суспензий, содержащих смеси ОУНТ и WS₂-НТ в различных соотношениях: (1 мл ОУНТ : 10 мл WS₂-НТ; 2 мл ОУНТ : 10 мл WS₂-НТ и 5 мл ОУНТ : 10 мл WS₂-НТ). Далее эти гибридные пленки обозначены как ГП1-10, ГП2-10 и ГП5-10 соответственно.

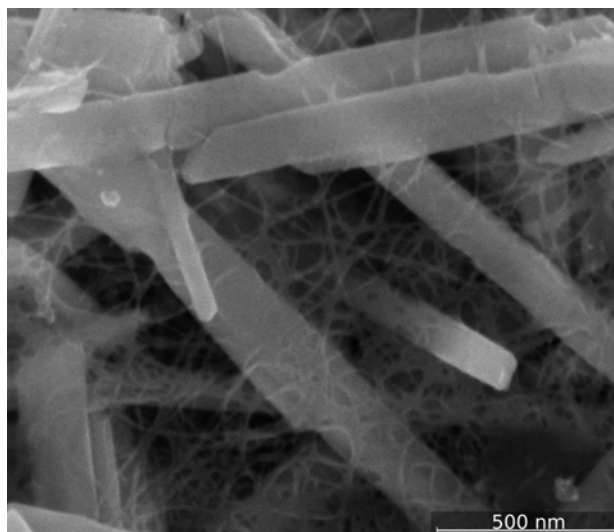
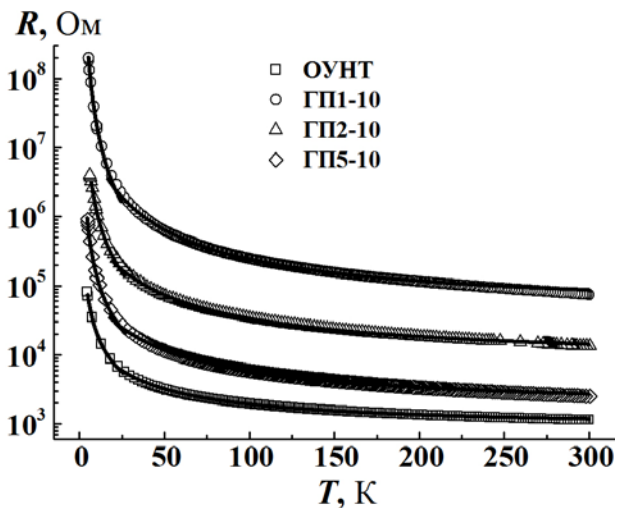


Рисунок 1. – СЭМ-изображение гибридной пленки ОУНТ/WS₂-НТ, масштаб 500 нм

Описаны также методики получения полимерных композитов с многослойными УНТ в качестве наполнителя и металлоуглеродных композитов. Массовая доля наполнителей УНТ в полимерных композитах варьировалась в диапазоне 0,25-1 масс. %. Металлоуглеродные композитные материалы, представляющие собой углеродные волокна с внедренными наночастицами кобальта, были синтезированы путем термоконверсии в вакууме при температуре 900 °С допированных катионами кобальта волокон трикарбоксилцеллюлозы.

Представлены результаты исследования гибридных пленок из ОУНТ и WS₂-НТ методом комбинационного рассеяния света (КРС). В спектрах гибридных пленок обнаружены основные пики, характерные как для ОУНТ, так и для WS₂-НТ. Был обнаружен пик вблизи 1339 см⁻¹, свидетельствующий о наличии дефектов в ОУНТ.

Описаны методики проведения измерений электропроводности образцов на постоянном и переменном токе. Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) и температурных зависимостей сопротивления $R(T)$ проводились в интервале температур 2-300 К в гелиевом криостате с замкнутым циклом охлаждения Cryogenics. Для исследования малых отклонений от линейности ВАХ металлоуглеродных композитов был применен метод смешивания частот в нелинейных системах. Измерения импеданса $Z = Z' + iZ''$ образцов в диапазоне частот f от 20 Гц до 1 МГц проводились измерителями LCR Agilent 4284 и E4980A. Измерения проводились при комнатной температуре и при температурах 77 и 4,2 К. Моделирование эквивалентными схемами проводилось с использованием программы EIS Spectrum Analyser 1.0.



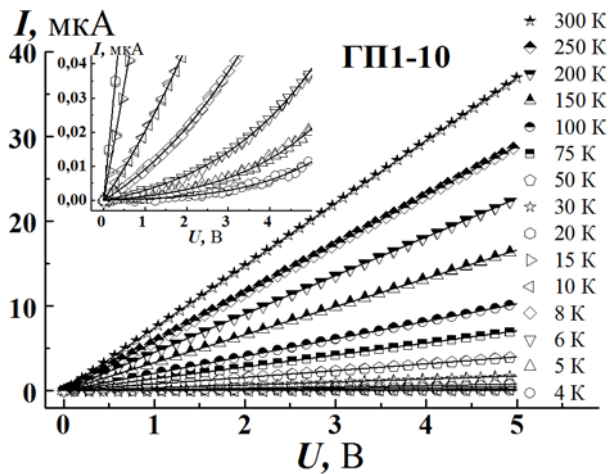
Сплошные линии в высокотемпературной области – результат аппроксимации по механизму флуктуационно-индуцированного туннелирования, в низкотемпературной области – по механизму прыжковой проводимости

Рисунок 2. – Температурные зависимости сопротивления $R(T)$ (в логарифмическом масштабе) пленки ОУНТ и гибридных пленок ОУНТ/ WS_2 -НТ с различным соотношением между ОУНТ и WS_2 -НТ

цированного туннелирования, где T_1 – температура, ниже которой доминирует проводимость посредством туннелирования электронов через барьер, T_0 – температура, выше которой начинают проявляться флуктуационные эффекты. Для установления влияния процентного соотношения между обладающими высокой электропроводностью УНТ и WS_2 -НТ в гибридных пленках были измерены температурные зависимости сопротивления полученных методом фильтрации пленок из ОУНТ и гибридных пленок с различным содержанием в них ОУНТ и нанотрубок дисульфида вольфрама. Полученные зависимости $R(T)$ представлены на рисунке 2.

Как видно из рисунка 2, в области высоких температур зависимости $R(T)$ как для пленок ОУНТ, так и для всех гибридных пленок могут быть описаны характерным для модели флуктуационно-индуцированного туннелирования законом, а в низкотемпературной области – законом, характерным для механизма прыжковой проводимости. Возможность прыжкового механизма проводимости в области низких температур подтверждается анализом спектров КРС пленок ОУНТ и гибридных пленок, которые показали наличие структурных дефектов в углеродных нанотрубках.

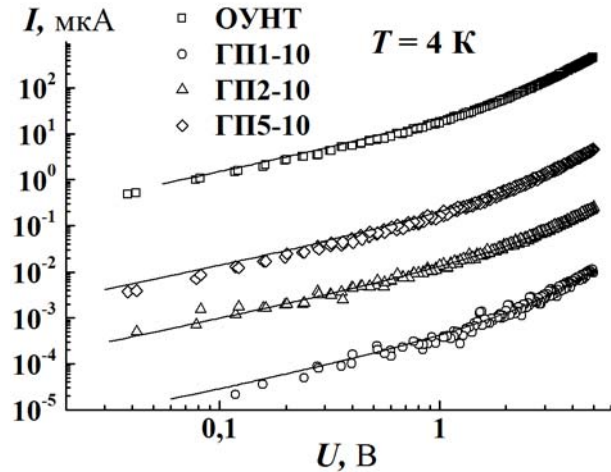
В главе 3 представлены результаты исследований электропроводности на постоянном токе гибридных пленок. Обнаружено, что гибридные пленки имеют схожие зависимости $R(T)$ с пленками из УНТ и характеризуется отрицательным температурным коэффициентом сопротивления ($dR/dT < 0$) во всем исследованном интервале температур (2-300 К). Гибридные пленки имеют более высокое значение удельного сопротивления по сравнению с пленками из ОУНТ и пленками из МУНТ. Разница в проводимости пленки из УНТ и гибридных пленок увеличивается при уменьшении температуры. Было установлено, что в области высоких температур зависимости $R(T)$ могут быть аппроксимированы по формуле $R = R_0 \exp(T_1/(T + T_0))$ в рамках характерной для неупорядоченных систем модели флуктуационно-инду-



Сплошные линии – результат аппроксимации в рамках модели флуктуационно-индуцированного туннелирования

На вставке показаны участки ВАХ в диапазоне токов 0-0,04 мкА

Рисунок 3. – ВАХ гибридной пленки ГП1-10, измеренные в интервале температур $T = 4-300$ К



Сплошные линии – результат аппроксимации в рамках модели флуктуационно-индуцированного туннелирования

Рисунок 4. – ВАХ пленки из ОУНТ и гибридных пленок с различным содержанием в них ОУНТ, измеренные при температуре $T = 4$ К

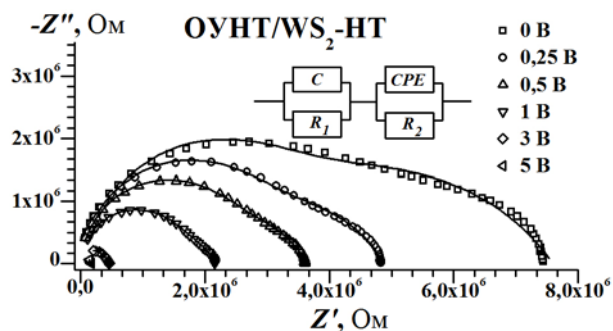
Преимущественная роль контактных барьеров между проводящими УНТ при переносе заряда в пленках была подтверждена результатами измерений вольт-амперных характеристик. Нелинейные ВАХ наблюдались как для пленок ОУНТ и МУНТ, так и для гибридных пленок. При этом ВАХ для всех типов образцов могли быть аппроксимированы в рамках модели для флуктуационно-индуцированного туннелирования в соответствии с выражением $I = G_0 U \exp(U/U_0)$, где G_0 – зависящая от температуры проводимость в слабом электрическом поле, U_0 – масштабный коэффициент напряжения, который зависит от величины энергетического барьера. Было обнаружено, что при увеличении температуры ВАХ проявляют тенденцию к линейаризации. Измеренные в температурном диапазоне $T = 2-300$ К ВАХ гибридных пленок ГП1-10 показаны на рисунке 3. На рисунке 4 показаны ВАХ пленок из ОУНТ и гибридных пленок с различным содержанием ОУНТ в них, измеренные при температуре 4 К.

Было обнаружено, что увеличение содержания проводящих углеродных нанотрубок в гибридных пленках приводит к уменьшению абсолютной величины их сопротивления в силу образования дополнительных перколяционных путей. При этом ток, протекающий по пленкам, ограничен контактными барьерами между УНТ. Поэтому нелинейные ВАХ аппроксимируются одним и тем же выражением как для пленок из ОУНТ, так и для всех гибридных пленок, в которых содержание проводящих УНТ существенно различается. Кроме того, коли-

ческие значения коэффициента нелинейности $\alpha = (dI/dU)(U/I)$, рассчитанные для всех образцов при одних и тех же температурах и одних и тех же приложенных напряжениях, различаются несущественно, как видно из рисунка 4.

Таким образом, основной вклад в сопротивление пленок из УНТ и гибридных пленок дают контактные барьеры между проводящими углеродными нанотрубками. Гибридные пленки, состоящие из характеризующихся высокой электропроводностью УНТ и высокоомных неорганических НТ (НЧ) WS_2 , обладают более высоким сопротивлением по сравнению с пленками из УНТ в силу уменьшения числа проводящих перколяционных путей в образцах. Однако основной вклад в их сопротивление дают контактные барьеры между наиболее проводящими (металлическими) углеродными нанотрубками.

В главе 4 представлены результаты исследований электропроводности на переменном токе гибридных пленок. Были проведены измерения частотных зависимостей импеданса как пленок из ОУНТ и МУНТ, так и гибридных пленок ОУНТ/ WS_2 -НТ и МУНТ/ WS_2 -НЧ. Было установлено, что в области температур 4,2-300 К пленки из ОУНТ и МУНТ проявляют свойства, присущие структурам с преобладающей активной частью комплексного сопротивления. Включение нанотрубок дисульфида вольфрама в пленки ОУНТ и наночастиц дисульфида вольфрама в пленки МУНТ приводит к существенному изменению электрических свойств гибридных пленок на переменном токе. Анализ зависимостей $Z'(f)$ и $Z''(f)$ гибридных пленок ОУНТ/ WS_2 -НТ наглядно демонстрирует рост вклада реактивной части комплексного сопротивления при понижении температуры. Кроме того, для пленок ОУНТ при комнатной температуре мнимая составляющая импеданса пленок намного меньше действительной составляющей



Сплошные линии – аппроксимация экспериментальных данных эквивалентной схемой, показанной на вставке

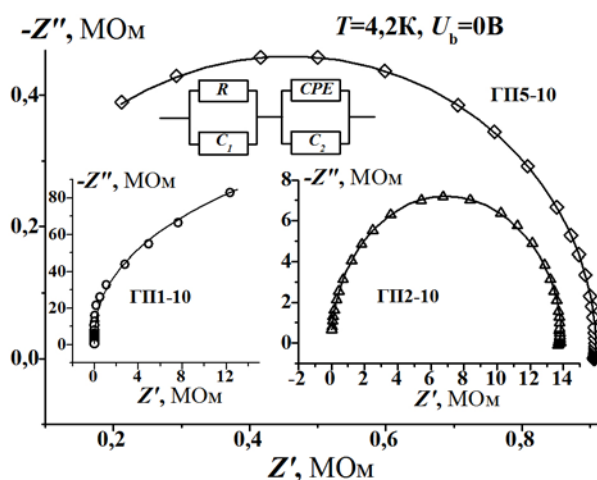
Рисунок 5. – Годографы импеданса гибридной пленки ОУНТ/ WS_2 -НТ, построенные из частотных зависимостей импеданса, измеренных при температуре 4,2 К при различных напряжениях постоянного смещения

(активного сопротивления). Для гибридных пленок, состоящих из ОУНТ и нанотрубок WS_2 , мнимая составляющая импеданса в области высоких частот наблюдалась уже при комнатной температуре. Годографы импеданса гибридных пленок ОУНТ/ WS_2 -НТ, построенные из зависимостей $Z'(f)$ и $Z''(f)$, измеренных при температуре 4,2 К, показаны на рисунке 5.

Было установлено, что при всех температурах измерений (4,2, 77 и 300 К) зависимость импеданса гибридных пленок ОУНТ/ WS_2 -НТ от частоты аппроксимируется с использованием эквивалентной схемы, состоящей

из соединенных между собой последовательно и параллельно: сопротивления R_1 , емкости C , сопротивления R_2 и элемента постоянной фазы CPE . Импеданс элемента CPE определяется формулой $Z_{CPE} = 1/(Q(i\omega)^n)$, где Q – фактор пропорциональности, n – показатель степени, определяющий характер частотной зависимости ($-1 \leq n \leq 1$), i – мнимая единица. Из-за низкой проводимости нанотрубок WS_2 по сравнению с ОУНТ мы предполагаем, что в эквивалентной схеме, показанной на вставке к рисунку 5, которая аппроксимирует электрический отклик гибридной пленки, сопротивление R_1 и емкость C соответствуют средним значениям сопротивления и емкости углеродных нанотрубок. Сопротивление R_2 моделирует омическое сопротивление контактных областей между ОУНТ. Элемент CPE учитывает разброс в значениях сопротивления и емкости межтрубочных контактных барьеров. Вследствие большого значения импеданса пленок, полученных только из неорганических нанотрубок WS_2 , превышавшего пределы измерения Agilent 4284A, можно сделать вывод, что в гибридных пленках перенос заряда в основном происходит по углеродным нанотрубкам. Для установления количественных характеристик влияния соотношения между ОУНТ и неорганическими НТ в гибридных пленках нами был исследован импеданс пленок с различным содержанием ОУНТ в них.

В результате проведенных исследований и анализа экспериментальных результатов было установлено, что при комнатной температуре величина активной части импеданса гибридных пленок значительно превышала величину реактивной части. При этом в отличие от пленок из ОУНТ, в которых величина реактивной части импеданса $Z''(f)$ была незначительной по сравнению с активной его частью $Z'(f)$ во всем диапазоне частот (20 Гц – 1 МГц) и при всех температурах, в гибридных пленках наблюдалось возрастание вклада реактивной части импеданса в области высоких частот, а также при уменьшении температуры. Годографы импеданса для гибридных пленок с различным содержанием в них УНТ, построенные из измеренных при температуре 4,2 К зависимостей $Z'(f)$ и $Z''(f)$, показаны на рисунке 6. Отметим, что величина реактивного импеданса



Сплошные линии – аппроксимация экспериментальных данных эквивалентной схемой, показанной на вставке к рисунку. Измерения выполнены при температуре 4,2 К

Рисунок 6. – Годографы импеданса гибридных пленок, полученных из суспензий, содержащих смеси ОУНТ и WS_2 -НТ в различных соотношениях (1 мл ОУНТ : 10 мл WS_2 -НТ, 2 мл ОУНТ : 10 мл WS_2 -НТ, 5 мл ОУНТ : 10 мл WS_2 -НТ)

гибридных пленок существенно возрастает при низких температурах.

Несмотря на разницу в величинах Z' и Z'' для гибридных пленок с различным содержанием в них ОУНТ, было установлено, что при температуре 4,2 К импеданс гибридных пленок ОУНТ/ WS_2 -НТ аппроксимируется при помощи показанной на вставке к рисунку 6 одной и той же эквивалентной схемы замещения, состоящей из двух последовательно соединенных контуров. Первый из этих контуров состоит из параллельно соединенных резистора R и конденсатора C_1 , а второй – из параллельно соединенных конденсатора C_2 и элемента постоянной фазы CPE . Приложение напряжения постоянного смещения в диапазоне от 1 до 5 В приводит к существенному уменьшению величины импеданса пленок при температуре 4,2 К, а также к уменьшению полученного в результате моделирования значения сопротивления резистора R . Таким образом, можно сделать вывод, что резистор R и конденсатор C_1 моделируют эффективные значения сопротивления и емкости контактных барьеров между проводящими углеродными нанотрубками, а параллельно соединенные конденсатор C_2 и элемент постоянной фазы CPE – емкость и электропроводность самих ОУНТ. При этом использование элемента постоянной фазы CPE позволяет учесть разброс в значениях активной и реактивной (индуктивной) части импеданса пленок. Для подтверждения природы нелинейного поведения электропроводности были проведены измерения зависимостей импеданса пленок из УНТ и гибридных пленок от напряжения постоянного смещения при температурах 4,2, 77 и 300 К. Как и для измерений на постоянном токе, было обнаружено, что в области высоких температур наблюдаются слабые отклонения от линейного поведения зависимостей действительной части электропроводности G (величины, обратной действительной части импеданса Z') от напряжения постоянного смещения U_b . Понижение температуры приводило к увеличению «крутизны» зависимости действительной части электропроводности от приложенного напряжения постоянного смещения $G(U_b)$.

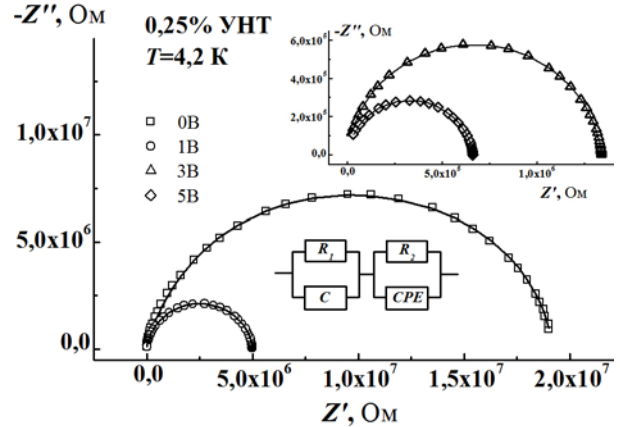
В главе 5 представлены результаты исследований электрических свойств композитов двух принципиально иных типов: 1) полимерной матрицы из эпоксидной смолы с наполнителем из УНТ (с весовым содержанием в диапазоне 0,25–1 %); 2) металлоуглеродных композитов, состоящих из углеродной матрицы, в которой преобладает sp^2 -гибридизация электронов, с включениями кобальта, использовавшегося в качестве металла-катализатора, способствовавшего структурированию углеродной матрицы.

Обнаружено, что при комнатной температуре действительная составляющая импеданса для композитов с весовым содержанием УНТ 0,25 % примерно на один порядок по величине больше, чем значение Z' для композитов с 1 % весовым содержанием УНТ. Однако качественно зависимости $Z'(f)$ и $Z''(f)$ для композитов с различным весовым содержанием УНТ имеют схожее поведение.

Установлено, что экспериментальные данные для всех образцов могут быть смоделированы с использованием одной и той же эквивалентной схемы, характеризующейся наличием двух каналов проводимости, включенных параллельно: первый из них моделируется сопротивлением R , а второй – элементом постоянной фазы CPE . В этой эквивалентной схеме элемент R моделирует дающее основной вклад в импеданс композитов омическое сопротивление контактов между углеродными нанотрубками, а элемент CPE учитывает распределение значений сопротивления и емкости контактных барьеров между нанотрубками. Однако более точные результаты аппроксимации дает моделирование экспериментальных данных при помощи эквивалентной схемы замещения, показанной на вставке к рисунку 7, на котором показан годограф импеданса, измеренного для композита с весовым содержанием УНТ 0,25% при температуре $T = 4,2$ К.

Эта эквивалентная схема состоит из двух контуров, один из которых содержит элементы C_1 и R_1 , а другой – элементы CPE и R_2 . Элементы C_1 и R_1 соответствуют ёмкости и сопротивлению нанотрубок, а элементы CPE и R_2 – характеризуют разброс значений ёмкостей и сопротивлений барьеров между нанотрубками и сопротивление контактов между УНТ соответственно. Значения параметра n элемента CPE для всех образцов при разных напряжениях постоянного смещения и разных температурах находятся в диапазоне $n = 0,82–0,93$, что означает преобладание емкостных свойств.

Исследованные нами металлоуглеродные композиты $C(Co)$ представляют собой углеродную матрицу с турбостратной структурой, содержащую изолированные наночастицы кобальта, причем электропроводность образцов определяется матрицей, а не туннелированием электронов между металлическими наночастицами. Анализ зависимостей сопротивления образцов от температуры позволил сделать вывод об одновременном проявлении эффектов слабой локализации и электрон-электронного взаимодействия в области низких температур. Были исследованы нелинейные ВАХ для образцов $C(Co)$, которые характеризуются отрицательным значением температурного коэффициента сопротивле-



Сплошные линии – аппроксимация экспериментальных данных эквивалентной схемой, показанной на вставке

Рисунок 7. – Годографы импеданса для композита УНТ/эпоксидная смола с содержанием УНТ-наполнителя 0,25 масс. %, построенные из зависимостей $Z'(f)$ и $Z''(f)$, измеренных при температуре 4,2 К и различных значениях приложенного напряжения постоянного смещения

ния при умеренных температурах и положительным значением при низких. Вследствие этого в случае разогрева образца при приложении измерительных сигналов ВАХ образца должна была иметь суперлинейный характер для низких температур и сублинейный для высоких. Обнаруженный суперлинейный характер рассчитанных ВАХ во всем представляющем интерес интервале температур $4 \text{ K} \leq T \leq 60 \text{ K}$ исключает разогрев образцов для предложенного метода исследования нелинейности. Следовательно, наблюдаемая нелинейность ВАХ в образце $\text{C}(\text{Co})$ вблизи перехода металл-диэлектрик связана непосредственно с влиянием электрического поля на проявление эффектов слабой локализации и электрон-электронного взаимодействия. В частности, разогрев электронной системы в электрическом поле сказывается и на проявлении эффекта слабой локализации за счет изменения электрон-фононного взаимодействия. Следствием разогрева электронов является уширение электронных уровней и их смещение, уменьшение времени неупругого рассеяния носителей заряда, что приводит к уменьшению величины квантовой поправки к сопротивлению.

Таким образом, исследования методом импедансной спектроскопии электропроводности полимерных композитов с наполнителем из УНТ также показали, что электрические свойства образцов с различным содержанием УНТ-наполнителя имеют в основном количественные различия и могут быть смоделированы с использованием одной и той же эквивалентной схемы замещения. Полученные результаты позволяют утверждать об однородном распределении нанотрубок в композите, чему способствует функционализация УНТ. В полимерных композитах, в отличие от гибридных пленок из УНТ и неорганических НТ (НЧ), влияние контактных барьеров между УНТ начинает проявляться при более высоких температурах. Показано, что нелинейность ВАХ металлоуглеродных композитов обусловлена влиянием электрического поля на эффекты слабой локализации и электрон-электронного взаимодействия. Полученные результаты позволяют рассматривать металлоуглеродные композиты как материал, более перспективный для исследования эффектов слабой локализации и электрон-электронного взаимодействия по сравнению с гибридными пленками и полимерными композитами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Реализована методика формирования гибридных композиционных материалов, представляющих собой смесь углеродных нанотрубок (УНТ) и неорганических нанотрубок (наночастиц) дисульфида вольфрама, без использования связующего. Для получения гибридных пленок использовался процесс фильтрации через пористые мембраны суспензий, содержащих углеродные и неорганические наноструктуры. Получены гибридные пленки с различным содержа-

нием в них углеродной и неорганической компонент (в соотношении от 1:1 до 1:10). Методика позволяет формировать гибридные пленки, обладающие механической прочностью, достаточной для проведения экспериментов и создания элементов функциональной электроники [1, 5, 11].

2. Исследована электропроводность пленок из углеродных нанотрубок и гибридных пленок в интервале температур 2-300 К. Показана возможность управляемого варьирования электропроводности гибридных пленок посредством изменения соотношения в них углеродной и неорганической компонент. Установлено, что при уменьшении содержания неорганической компоненты в композитных наноматериалах, состоящих из однослойных углеродных нанотрубок и нанотрубок из дисульфида вольфрама, наблюдается увеличение температурного коэффициента сопротивления и уменьшение вклада емкостной компоненты в импеданс нанокомпозитов [2, 10, 11, 12].

3. Установлено, что в диапазоне температур $77 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ гибридные пленки из однослойных углеродных нанотрубок и многослойных нанотрубок дисульфида вольфрама проявляют резистивные свойства (активная часть импеданса существенно превышает реактивную) в отличие от полимерных композитов с наполнителем из углеродных нанотрубок, в которых реактивная (емкостная) составляющая импеданса проявляется даже при комнатной температуре. Увеличение концентрации неорганических нанотрубок в гибридных пленках приводит к повышению роли контактных барьеров между характеризующимися высокой электропроводностью углеродными нанотрубками. Показано, что при низких температурах импеданс пленок определяется емкостью и сопротивлением барьеров между углеродными нанотрубками, а также емкостью и сопротивлением самих нанотрубок [1, 2, 6, 8, 9, 13].

4. Установлено, что нелинейные электрические свойства пленок из углеродных нанотрубок и гибридных пленок, состоящих из углеродных нанотрубок и нанотрубок (наночастиц) дисульфида вольфрама, могут быть описаны в рамках модели флуктуационно-индуцированного туннелирования, предполагающей, что основной вклад в сопротивление образцов дают туннельные контактные барьеры между проводящими углеродными нанотрубками. Внедрение полуизолирующих нанотрубок (наночастиц) дисульфида вольфрама в массивы однослойных и многослойных УНТ приводит к уменьшению величины их электропроводности в силу уменьшения числа проводящих участков между электродами. Нелинейные электрические свойства обоих типов образцов (пленок из УНТ и гибридных пленок) определяются контактными барьерами между углеродными нанотрубками. В металлоуглеродных композитах, в отличие от гибридных пленок и пленок из углеродных нанотрубок, основным механизмом нелинейности вольт-амперных характеристик (ВАХ) является повышение температуры электронной системы относительно температуры фононной системы уг-

леродной матрицы, что приводит к изменению вклада в электропроводность одновременно двух типов квантовых поправок, вызванных слабой локализацией и электрон-электронным взаимодействием [3, 4, 7, 8].

5. Установлено, что вольт-амперные характеристики как пленок из углеродных нанотрубок, так и гибридных пленок из углеродных и неорганических нанотрубок (наночастиц) дисульфида вольфрама имеют нелинейный вид, при этом для всех образцов коэффициент нелинейности ВАХ уменьшается при возрастании температуры до величины, близкой к 1 [4].

6. Установлено, что частотные зависимости импеданса гибридных пленок из однослойных углеродных нанотрубок и многослойных нанотрубок дисульфида вольфрама в диапазоне температур $T = 4,2-77$ К и частот f от 20 Гц до 1 МГц могут описаны при помощи эквивалентной схемы замещения, состоящей из двух контуров. Сопротивление и емкость контактных барьеров между углеродными нанотрубками моделируются параллельно соединенными резистором R и конденсатором C (либо элементом постоянной фазы CPE). Электрические параметры углеродных нанотрубок моделируются на эквивалентных схемах параллельно соединенными резистором R (либо элементом постоянной фазы CPE) и конденсатором C [1, 2, 4, 8, 9, 11, 12].

Рекомендации по практическому использованию результатов

1. Показанная возможность создания гибридных пленок из углеродных нанотрубок и неорганических нанотрубок дисульфида вольфрама с управляемо варьируемой электропроводностью посредством изменения содержания в них органической и неорганической компонент может быть использована при создании структур, характеризующихся различными коэффициентами пропускания и поглощения электромагнитного излучения в СВЧ и терагерцовом диапазонах частот.

2. Обнаруженная возможность изменения температурного коэффициента сопротивления гибридных пленок при варьировании содержания в них углеродных нанотрубок и неорганических нанотрубок дисульфида вольфрама может быть использована при создании датчиков температуры, функционирующих в широком температурном интервале (вплоть до криогенных температур).

3. Результаты исследований могут использоваться в курсах лекций по дисциплинам «Методы создания наноструктур и наноматериалов» и «Введение в физику наноструктур» для студентов специальности «Физика наноматериалов и нанотехнологий», читаемых на физическом факультете Белорусского государственного университета, а также в учебном процессе естественнонаучных факультетов других университетов.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

Статьи в рецензируемых научных журналах

1. Electrical properties of carbon nanotubes/WS₂ nanotubes (nanoparticles) hybrid films / V.K. Ksenevich, N.I. Gorbachuk, Ho Viet, M.V. Shuba, P.P. Kuzhir, S.A. Maksimenko, A.G. Paddubskaya, G. Valusis, A.D. Wieck, A. Zak, R. Tenne // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. – 2016. – Vol. 7, № 1. – P. 37–43.
2. Электропроводность на переменном токе гибридных пленок из углеродных и WS₂-нанотрубок / В.К. Ксеневиц, Н.И. Горбачук, Хо Вьет, М.В. Шуба, О.Г. Поддубская, Д.И. Юко // *Журн. Белорус. гос. ун-та. Физика*. – 2017. – № 3. – С. 111–119.
3. Доросинец, В.А. Влияние электрического поля на квантовые поправки к электропроводности углеродных материалов / В.А. Доросинец, Хо Вьет // *Журн. Белорус. гос. ун-та. Физика*. – 2017. – № 3. – С. 74–78.
4. Non-linear electrical conductivity of carbon nanotubes/WS₂ nanotubes (nanoparticles) hybrid films / V.K. Ksenevich, N.I. Gorbachuk, Ho Viet, M.V. Shuba, A.G. Paddubskaya, A.D. Wieck // *Nonlinear Phenomena in Complex Systems*. – 2017. – Vol. 20, № 4. – P. 360–367.
5. Influence of nanotube length and density on the plasmonic terahertz response of single-walled carbon nanotubes / P. Karlsen, M.V. Shuba, C. Beckerleg, D.I. Yuko, P.P. Kuzhir, S.A. Maksimenko, V. Ksenevich, Ho Viet, A.G. Nasibulin, R. Tenne, E. Hendry // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2018. – Vol. 51. – P. 014003 (9 pp.).

Статьи в сборниках материалов научных конференций

6. Impedance of functionalized CNT/Epoxy resin composites / V.K. Ksenevich, N.I. Gorbachuk, Ho Viet, A.D. Wieck, P.P. Kuzhir, S. Bellucci // *Материалы и структуры современной электроники: сб. науч. тр. VI Междунар. науч. конф., Минск, 8–9 окт. 2014 г. / редкол.: В.Б. Оджаев (отв. ред.) [и др.]*. – Минск: БГУ, 2014. – С. 161–164.
7. Доросинец, В.А. Соотношение квантовых поправок к проводимости в металло-углеродных материалах / В.А. Доросинец, Хо Вьет // *Материалы и структуры современной электроники: сб. науч. тр. VI Междунар. науч. конф., Минск, 8–9 окт. 2014 г. / редкол.: В.Б. Оджаев (отв. ред.) [и др.]*. – Минск: БГУ, 2014. – С. 181–184.
8. Impedance characterization of SWCNT/WS₂-NT hybrid films / V.K. Ksenevich, N.I. Gorbachuk, Ho Viet, A. Paddubskaya, A.D. Wieck, A. Zak, R. Tenne // *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Proc. Int. Conf. Nanomeeting-2015, Minsk, 26–29 May, 2015*. – Singapore: World Scientific, 2015. – P. 196–199.

9. Хо Вьет. Электрические свойства гибридных пленок из углеродных и неорганических нанотрубок / Хо Вьет // Актуальные вопросы физики и техники: Материалы IV Респ. науч. конф. студ. магистр. асп., Гомель, 15 апреля, 2015 г. – Гомель: ГГУ, 2015. – Ч. 1. – С. 114–116.

10. Электропроводность гибридных пленок из углеродных и неорганических WS_2 -нанотрубок / В.К. Ксеневиц, Н.И. Горбачук, Хо Вьет, М.В. Шуба, П.П. Кужир, С.А. Максименко, О.Г. Поддубская, A.D. Wieck, A. Zak, R. Tenne // Материалы и структуры современной электроники: сб. науч. тр. VII междунар. науч. конф., посвящ. 50-летию каф. физики полупроводников и нанoeлектроники, Минск, 12–13 окт. 2016 г. / редкол.: В.Б. Оджаев (отв. ред.) [и др.]. – Минск: БГУ, 2016. – С. 314–317.

11. Формирование и электропроводность гибридных пленок из однослойных углеродных и многослойных WS_2 -нанотрубок / В.К. Ксеневиц, Н.И. Горбачук, Хо Вьет, М.В. Шуба, О.Г. Поддубская, П.П. Кужир, С.А. Максименко, A.D. Wieck, A. Zak, R. Tenne // Наноструктурные материалы 2016: Беларусь–Россия–Украина: НАНО-2016: материалы V междунар. науч. конф., Минск, 22–25 ноября, 2016 г. / ред. совет : П.А. Витязь (пред.) [и др.]. – Минск: Беларуская навука, 2016. – С. 153–155.

12. Хо Вьет. Импеданс гибридных пленок из углеродных и неорганических нанотрубок / Хо Вьет // Физика конденсированного состояния: материалы XXV междунар. науч.-практ. конф. аспир., магистр. и студ., Гродно, 20 апреля, 2017 г. / ГрГУ им. Я. Купалы, физ.-техн. фак.; редкол.: В.Г. Барсуков (гл. ред.) [и др.]. – Гродно: ГрГУ, 2017. – С. 107–110.

Тезисы докладов конференций

13. Carbon nanotubes based epoxy resin composites: characterization by impedance spectroscopy / V.K. Ksenevich, N.I. Gorbachuk, Ho Viet, A.D. Wieck // Advanced Carbon nanostructures: Book of Abstracts of 13-th International conference «Advanced Carbon Nanostructures» – ACNS'2017, St.-Petersburg, July 3–7, 2017. – St.-Petersburg, 2017. – P. 276.

РЕЗЮМЕ

Хо Вьет

**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, неорганические нанотрубки, гибридные пленки, композиты, электропроводность, импеданс.

Цель работы – установить особенности переноса заряда на постоянном и переменном токе в новом типе композитных материалов – гибридных пленках из углеродных нанотрубок и неорганических нанотрубок (наночастиц) дисульфида вольфрама.

Методы исследования: измерение вольт-амперных характеристик, температурных зависимостей сопротивления, импедансная спектроскопия. Измерения проводились на следующей аппаратуре: источник-измеритель Keithley 6430, нановольтметр Keithley 2182/2182A, измерители импеданса Agilent 4284A, E4980A.

Получены следующие новые результаты: 1) реализована методика формирования гибридных пленок из углеродных нанотрубок и неорганических нанотрубок (наночастиц) дисульфида вольфрама, показана возможность изменения величины их электропроводности посредством варьирования соотношения между проводящими углеродными нанотрубками и полуизолирующими нанотрубками дисульфида вольфрама; 2) установлено, что основным механизмом переноса заряда в гибридных пленках является флуктуационно-индуцированное туннелирование электронов через контактные барьеры между углеродными нанотрубками; 3) предложены эквивалентные схемы замещения, описывающие электропроводность на переменном токе гибридных пленок из однослойных углеродных нанотрубок и многослойных нанотрубок дисульфида вольфрама, а также полимерных композитов на основе эпоксидной смолы с наполнителем из углеродных нанотрубок, учитывающие импеданс углеродных нанотрубок и контактных барьеров между ними; 4) установлено, что нелинейные электрические свойства гибридных пленок определяются туннелированием носителей заряда через контактные барьеры между углеродными нанотрубками, а металлоуглеродных композитов – эффектами слабой локализации и электрон-электронного взаимодействия.

Результаты могут использоваться при создании материалов, характеризующихся различными коэффициентами пропускания и поглощения электромагнитного излучения в СВЧ и терагерцовом диапазонах частот, датчиков температуры, а также в учебном процессе физических факультетов университетов.

ЭЛЕКТРАПРАВОНАСЦЬ КАМПАЗИТНЫХ МАТЭРЫЯЛАЎ НА АСНОВЕ ВУГЛЯРОДНЫХ НАНАТРУБАК

Ключавыя словы: вугляродныя нанатрубкі, неарганічныя нанатрубкі, гібрыдныя плёнкі, кампазіты, электраправоднасць, імпеданс.

Мэта працы – выявіць асаблівасці пераносу зараду на пастаянным і пераменным току ў новым тыпе кампазітных матэрыялаў – гібрыдных плёнках з вугляродных нанатрубак і неарганічных нанатрубак (наначасцінак) дысульфіду вальфраму.

Метады даследавання: вымярэнне вольт-амперных характарыстык, тэмпературных залежнасцяў супраціўлення, імпедансная спектраскапія. Вымярэнні праводзіліся на наступнай апаратуры: крыніца-вымяральнік Keithley 6430, на-навальтметр Keithley 2182/2182A, вымяральнікі імпедансу Agilent 4284A, E4980A.

Атрыманы наступныя новыя вынікі: 1) рэалізавана метадыка фарміравання гібрыдных плёнак з вугляродных нанатрубак і неарганічных нанатрубак (наначасцінак) дысульфіду вальфраму, паказана магчымасць змянення велічыні іх электраправоднасці пасродкам вар’іравання суадносін паміж праводзячымі ток вугляроднымі нанатрубкамі і паўізалюючымі нанатрубкамі дысульфіду вальфраму; 2) выяўлена, што асноўным механізмам пераносу зараду ў гібрыдных плёнках з’яўляецца флуктуацыйна-індуцыраванае тунэляванне электронаў праз кантактныя бар’еры паміж вугляроднымі нанатрубкамі; 3) прапанаваны эквівалентныя схемы замяшчэння, якія апісваюць электраправоднасць на пераменным току гібрыдных плёнак з аднаслойных вугляродных нанатрубак і мнагаслойных нанатрубак дысульфіду вальфраму, а таксама палімерных кампазітаў на аснове эпаксіднай смалы з напайняльнікам з вугляродных нанатрубак, якія ўлічваюць імпеданс вугляродных нанатрубак і кантактных бар’ераў паміж імі; 4) выяўлена, што нелінейныя электрычныя ўласцівасці гібрыдных плёнак вызначаюцца тунэляваннем носбітаў зараду праз кантактныя бар’еры паміж вугляроднымі нанатрубкамі, а металавугляродных кампазітаў – эфектамі слабой лакалізацыі і электрон-электроннага ўзаемадзеяння.

Вынікі могуць выкарыстоўвацца пры стварэнні матэрыялаў, якія характарызуюцца рознымі каэфіцыентамі прапускання і паглынання электрамагнітнага выпраменьвання ў ЗВЧ і тэрагерцовым дыяпазонах частот, датчыкаў тэмпературы, а таксама ў навучальным працэсе фізічных факультэтаў універсітэтаў.

SUMMARY

Ho Viet

ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON CARBON NANOTUBES

Keywords: carbon nanotubes, inorganic nanotubes, hybrid films, composites, electrical conductivity, impedance.

The aim of this work is to determine peculiarities of DC and AC charge transfer in the new type of composite materials – hybrid films composed of carbon nanotubes and inorganic nanotubes (nanoparticles) of tungsten disulphide.

Methods of the study: measurements of the current-voltage characteristics and the temperature dependences of the resistance and impedance spectroscopy. Measurements were carried out using the following equipment: Keithley 6430 source-measurement unit, Keithley 2182/2182A nanovoltmeter, Agilent 4284 and E4980A LCR-meters.

The following new results were obtained: 1) method of fabrication of hybrid films composed of carbon nanotubes and inorganic nanotubes (nanoparticles) of tungsten disulphide was realized, possibility of variation of their electrical conductivity by means of changing the ratio between conductive carbon nanotubes and semi-insulating tungsten disulphide nanotubes was demonstrated; 2) it has been established that fluctuation-induced tunneling through contact barriers between carbon nanotubes is the main charge transport mechanism in the hybrid films; 3) the equivalent circuits for description of AC-conductivity of hybrid films consisting of single-layer carbon nanotubes and multi-layer tungsten disulphide nanotubes and for description of AC-conductivity of the epoxy-based polymer composites filled with carbon nanotubes taking into account impedance of carbon nanotubes and contact barriers between them were proposed, 4) it has been established that non-linear electrical properties are determined by tunneling of charge carriers through contact barriers between carbon nanotubes and by weak localization and electron-electron interactions effects for hybrid films and for metal-carbon composites, respectively.

The results can be used for fabrication of materials with different adsorption and transmission coefficients of electromagnetic radiation in microwave and terahertz frequency ranges, development of temperature sensors, as well as in the educational process of physics departments of universities.

Подписано в печать 21.05.2018. Формат 60×84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.
Ризография. Усл. печ. л. 1,39. Уч.-изд. л. 1,5.
Тираж 60 экз. Заказ № 248.

Отпечатано с оригинала-макета заказчика
в республиканском унитарном предприятии
«Издательский центр Белорусского государственного университета».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 2.63 от 19.03.2014.
Ул. Красноармейская, 6, 220030, Минск.