

Модификация структуры и протекание тока в массиве углеродных однослойных нанотрубок

© А.В. Приходько¹, О.И. Коньков^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: aleks@tuexph.stu.neva.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 21 января 2014 г.)

Проведено экспериментальное исследование процессов перколяции и электрической неустойчивости в массиве углеродных однослойных нанотрубок. В основе эксперимента лежит сопоставление динамики наносекундного протекания в режиме активного и пассивного воздействия электрическим полем в клубках/гранулах из углеродных однослойных нанотрубок. Выявлены закономерности механизма на основе представлений о законах подобия для наноклубков.

1. Введение

В наших работах [1–3] экспериментально установлено, что формирование токового шнура в „запутанных“ массивах углеродных нанотрубок связано с особенностями перколяционного механизма для неоднородной среды [4]. Массив может включать неоднородности в виде встроенных сеток с различными размерами ячеек. Известно [5], что для базисной сетки состоящей из такого массива, протекание осуществляется с использованием механизма, основанного как на самопересечении длинных цепочек, так и на влиянии „мертвых концов“. Как нам представляется, в реальной структуре состоящей из наноклубков и самопересечений различного размера, под действием электрического поля достигается порог протекания, аналогичный электрическому полю пробоя для встроенной сетки. Для каждой встроенной сетки такой электрический пробой будет происходить при отличающихся значениях электрического поля. Не исключено, что в таком случае сильно неоднородная трехмерная среда, состоящая из „запутанных“ клубков нанотрубок, может представлять физический объект с фрактальными свойствами — перколяционный кластер [6]. Нам не известны эксперименты, где ставились аналогичные задачи для „запутанных“ сред из нанотрубок. Отметим, что известные геометрические фрактальные системы, к ним относится явление диэлектрического пробоя [7], проявляются только при электрических полях больше критических.

При планировании экспериментального исследования мы руководствовались следующими обстоятельствами. Хорошо известно, что особенности механизма, ответственного за электрическую неустойчивость, выявляются в условиях активного и пассивного воздействия электрического поля. Это хорошо иллюстрируется работами [2,3] для массивов углеродных нанотрубок, при активном воздействии электрического поля, когда проявляются условия для развития тепловой неустойчивости. Это также подтверждается работами [8] по пассивному

воздействию электрического поля наносекундной длительности на аморфные полупроводниковые структуры, когда исследуется поведение электрического шнура, созданного активным воздействием электрического поля. Примером такого двойного воздействия служит эксперимент с использованием двух наносекундных импульсов различной длительности и величины электрического поля. Эксперименты такого рода, так называемые эксперименты TONC (Transient ON Characteristic) [9], ранее применялись при исследовании ВАХ электрических шнуров. Особенность наносекундного эксперимента состоит в управляемом контроле термического перегрева токовых каналов. Таким образом, сочетание активного и пассивного воздействия электрического поля выявляет новые закономерности протекания тока в аморфных структурах. На основе вышесказанного, мы используем в работе методику, основанную на активном и пассивном воздействии электрического поля на исследуемые образцы. Нам представляется, что использование модифицирующего импульса напряжения, контролирующего состояние термического перегрева, даст возможность проследить проявление деталей механизма протекания тока в сравнительно слабых электрических полях, когда пороговые эффекты при воздействии основного импульса отсутствуют.

Цель работы — выявление механизма поведения тока для массива неориентированных углеродных однослойных нанотрубок (УОН) в режиме активного и пассивного воздействия электрического поля наносекундной длительности.

2. Эксперимент

Исследовались образцы, состоящие из массива УОН, диаметром 0.7–3 nm и длиной более 100 nm [10]. Гранулы образцов представляют собой наноклубки — одномерные нитевидные образования со структурой „запутанных“ пучков однослойных нанотрубок.

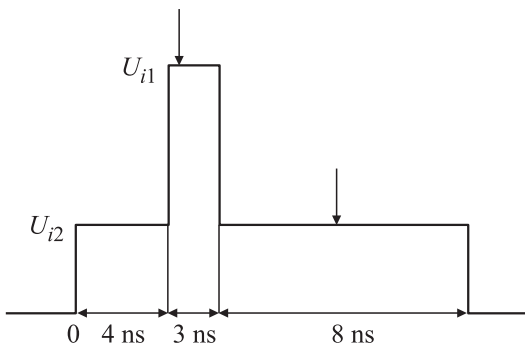


Рис. 1. Форма управляющего (U_{i1}) и зондирующего (U_{i2}) импульсов напряжения, падающих на образец. Метки указывают фиксированные моменты времени для измерения амплитуд.

Для исследований ВАХ использовалась наносекундная техника [11], адаптированная для ТОНС-эксперимента [9]. Особенностью нашего эксперимента является применение режима сдвоенных импульсов наносекундной длительности для управления и модификации ВАХ. Первый из импульсов, основной, длительностью 3 ns, является управляющим и формирует основное состояние образца. Второй импульс, длительностью 15 ns, предназначен для модификации основного состояния, т.е. является модифицирующим и одновременно зондирующим. На рис. 1 показаны падающие на образец управляющий (U_{i1}) и модифицирующий (U_{i2}) импульсы напряжения. Метки указывают фиксированные моменты времени для измерения амплитуд падающих и отраженных импульсов: $t_1 = 1$ ns, $t_2 = 7$ ns. Величина напряжения второго импульса выбиралась таким образом, чтобы не изменять основное состояние образца. Установлено, что основное состояние практически не изменяется при $U_{i1}/U_{i2} \sim 10$. Длительность модифицирующего импульса выбирается из условия, связанного с процессом исчезновения токового шнура [12]. Оценка показывает, что при размере области шнура порядка 100 nm, соответствующем средней длине одиночной нанотрубки, время тепловой релаксации (характерное время остывания токового шнура) составляет величину порядка времени диэлектрической релаксации ($10^{-9} - 10^{-11}$ s). Для аморфных полупроводников, например для аморфного селена в режиме переключения, время тепловой релаксации среды проводящего канала, диаметром 10 и длиной 1 μ m, при воздействии импульсами длительностью 100–200 ns, составляет величину порядка 10^{-7} s [13]. Выбранный интервал длительности импульсов напряжения (1–8 ns), позволяет сформировать свойства проводимости в нашем случае. Вариации длительностей управляющего импульса в пределах (1–8 ns) и модифицирующего в пределах (8–20 ns) определялись возможностями используемой аппаратуры и не приводили к существенному изменению результатов.

Порошкообразный образец, состоящий из гранул нанотрубок, помещался между двумя цилиндрическими

электродами из стеклогуглерода, замыкая коаксиальную линию. Для регистрации падающего на образец (U_i) и отраженного от него (U_r) наносекундного импульса напряжения использовался стробоскопический осциллограф. Напряжение на образце и ток для управляющего и модифицирующего импульсов рассчитывались по известным формулам:

$$U = U_i + U_r, \quad I = (U_i - U_r)/\rho,$$

где $\rho = 50\Omega$ — волновое сопротивление коаксиальной линии.

3. Экспериментальные результаты

В работе [3] сообщалось, что в образцах УОН реализуется наносекундное переключение S-типа, при этом время задержки процесса включения отсутствует. Как известно, развитие наносекундного переключения без задержки обусловлено тепловыми процессами. Тепловая

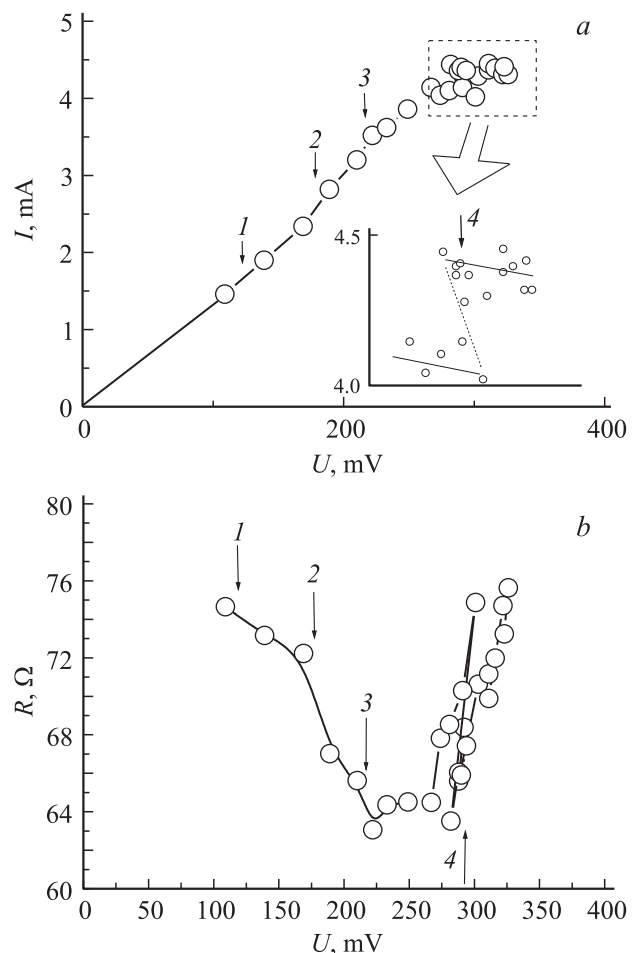


Рис. 2. Управляющая ВАХ (a) и соответствующая зависимость $R(U)$ (b) образца УОН. Метки 1–4 указывают фиксированные величины управляющего импульса для модифицирующих ВАХ. На вставке к рисунку (a) представлена детализация выделенного участка.

неустойчивость может развиваться без задержки за время порядка тепловой релаксации области проводящего канала (шнура) [14].

Представленная на рис. 2 ВАХ управляющего импульса иллюстрирует появление электрической неустойчивости (вставка на рис. 2, *a*), и подтверждает достижение величины порога протекания. Отметим, что ВАХ управляющего импульса для массива УОН, отличается от ВАХ массива многослойных нанотрубок [3]. При исследовании модифицирующих ВАХ в более слабых электрических полях обнаружено, что их поведение имеет общие особенности с управляющими ВАХ (рис. 3). Это хорошо иллюстрируется рис. 3, *a*, где выделяется область с порогом протекания при фиксированном управляющем импульсе (фиксация импульса представлена на рис. 2, метка 4). При этом установлено, что сопротивление образца убывает по степенному закону с показателем $B = -1$ (рис. 3, *b*), что свойственно модели протекания электропроводности и ранее обсуждалось в работах [1–3]. На рис. 4 приведены обобщенные зависимости, представляющие комбинацию управляющей и модифицирующих ВАХ (показанных на рис. 2, 3), на

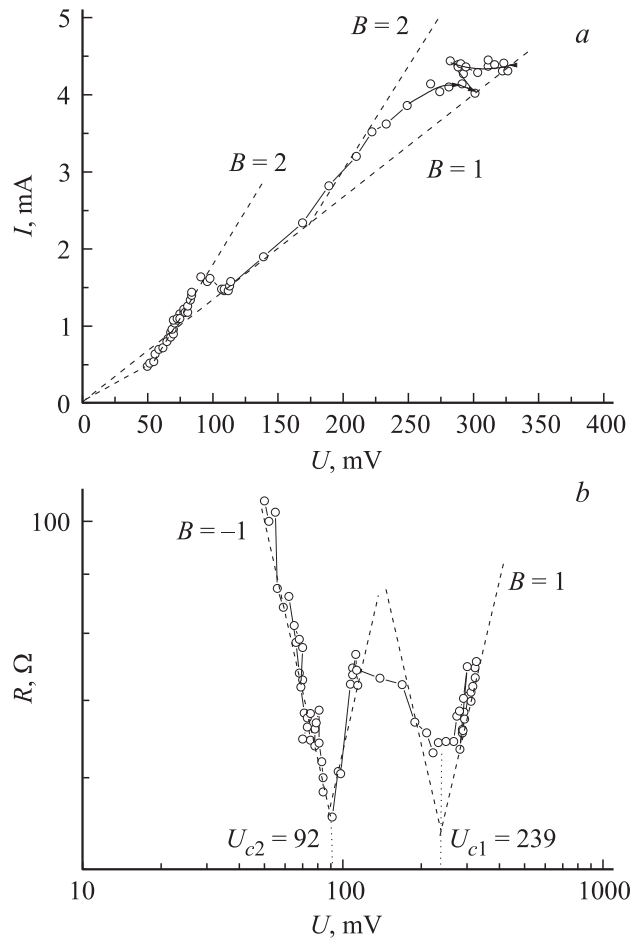


Рис. 4. Обобщенная ВАХ (*a*) и соответствующая зависимость $R(U)$ (*b*). B — показатель наклона пунктирной кривой.

которых отчетливо видно существование двух порогов протекания U_{c1} , U_{c2} .

4. Обсуждение результатов

Представленные результаты свидетельствуют об универсальном характере протекания тока в наноструктурах, со свойствами наноклубков. Под действием электрического поля достигается порог протекания, аналогичный электрическому полю пробоя, протекание осуществляется в сильно неоднородной трехмерной среде, состоящей из „запутанных“ клубков нанотрубок. Достижение порога протекания в условиях нашего эксперимента может осуществляться двумя способами. Первый из них происходит при изменении напряжения управляющего импульса. При увеличении электрического поля управляющего импульса тепловой нагрев становится достаточен для создания основной проводящей сетки. Последнее „слабое звено“, представляющее область самопересечений нанотрубок клубка основной сетки, исчезает при соответствующем напряжении U_{c1} (рис. 4). Второй способ основан на создании условий для

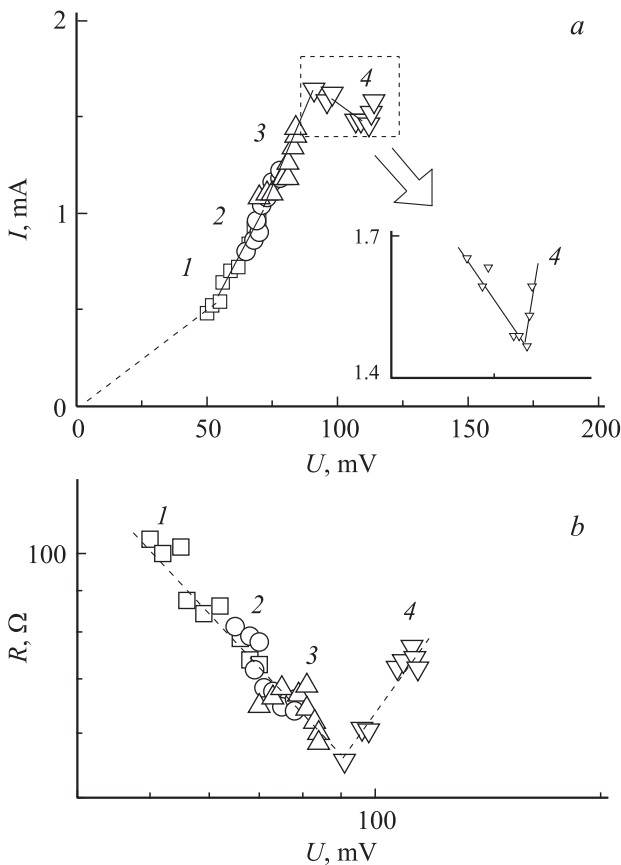


Рис. 3. Модифицирующие ВАХ (*a*) и соответствующие зависимости $R(U)$ (*b*) образца УОН. Кривые 1–4 соответствуют фиксированным величинам управляющего импульса, отмеченным метками (1–4) на рис. 2. На вставке к рисунку (*a*) представлена детализация выделенного участка.

перехода в режим релаксации проводимости образца, хорошо известный ранее, как режим восстановления его высокоомного состояния [12]. Для этого необходимо зафиксировать низкоомное состояние образца при помощи управляющего импульса напряжений, и подать второй модифицирующий импульс, который выполняет функцию „поддержки“ восстанавливающей проводимости в заданный момент времени. В нашем случае это происходит в области меньших электрических полей, соответствующих электрическому полю модификации. При увеличении электрического поля модифицирующего импульса тепловой нагрев становится достаточен уже для создания дополнительной проводящей сетки, последнее „слабое звено“, представляющее область самопересечений нанотрубок клубка новой сетки, исчезает при соответствующем напряжении U_{c2} (рис. 4). Отметим, что данное объяснение может относиться к роли „запутанных“ цепочек различных сеток/наноклубков в процессе перколяции. Анализ обобщенной зависимости (рис. 4) выявил интересную особенность: отношение порогов по напряжению $(U_{c1}/U_{c2})^2 \cdot t_1/t_2 \sim 1$. Данное обстоятельство свидетельствует, что энергия перехода в протекательный режим, формирующий низкоомное состояние при пороговых напряжениях, достигает значений $(10^{-11} - 10^{-12})$ J, т. е. практически одинакова. Отметим, что „энергетический“ критерий такого рода хорошо известен в физике переключения аморфных полупроводников [12], согласно которому джоулева энергия, выделяющаяся за время задержки, должна достигать критической величины

$$\int_0^t I U dt = 3 \cdot 10^{-11} \text{ J.}$$

В нашем случае в отсутствие задержки переключения, по-видимому, необходимо учитывать время формирования низкоомного состояния. Исходя из общих представлений механизма наносекундного переключения [8], одинаковая энергия, сообщаемая в процессе переключения объемной структуре означает и одинаковую топологию путей протекания при разных электрических полях. Не исключено, что данное обстоятельство свидетельствует о проявлении законов подобия для наноструктур на основе „запутанных“ сред. Обращаем внимание, что увеличение размера клубка, либо уменьшение диаметра нанотрубок, что однозначно связано с увеличением его „запутанности“, может привести к увеличению объема самопересекающихся цепочек, и как следствие, уменьшению эффектов формовки, деградации и т.п. эффектов, приводящих к нестабильной работе наноустройств.

5. Заключение

Нам удалось показать, что использование методики, основанной на активном и пассивном воздействии электрического поля на исследуемые образцы, для создания

и контроля состояния термического перегрева, дает возможность проследить проявление деталей механизма протекания тока в сравнительно слабых электрических полях, когда пороговые эффекты при воздействии основного импульса отсутствуют. В исследуемых структурах, состоящих из наноклубков и самопересечений различного размера, под действием электрического поля достигается порог протекания, аналогичный электрическому полю пробоя для встроенной сетки. Для каждой встроенной сетки такой электрической пробой будет происходить при отличающихся значениях электрического поля. В таком случае сильно неоднородная трехмерная среда, состоящая из „запутанных“ клубков нанотрубок, представляет физический объект с фрактальными свойствами — перколяционный кластер.

Список литературы

- [1] А.В. Приходько, О.И. Коньков. ФТТ **54**, 600 (2012).
- [2] А.В. Приходько, О.И. Коньков. ФТТ **54**, 2186 (2012).
- [3] А.В. Приходько, О.И. Коньков. Письма в ЖТФ **39**, 67 (2013).
- [4] С.А. Багнич, А.В. Конач. ФТТ **43**, 2215 (2001).
- [5] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. Наука, М. (1979). 416 с.
- [6] Б.М. Смирнов. Физика фрактальных кластеров. Наука, М. (1991). 136 с.
- [7] L. Niemeyer, L. Pietronero, H.J. Wiesmann. Phys. Rev. Lett. **52**, 1033 (1984).
- [8] С. Балявичюс, В. Грузинскис, А. Пошкус. ФТП **16**, 1934 (1982).
- [9] С.А. Костылев, В.А. Шкут. Электронное переключение в аморфных полупроводниках. Наук. думка, Киев (1978). 203 с.
- [10] A.G. Tkachev. Carbon nanomaterials in clean energy hydrogen systems. Springer, Berlin (2009).
- [11] W. Jantsch, H. Heinrich. Rev. Sci. Instr. **41**, 228 (1970).
- [12] В.Б. Сандомирский, А.А. Суханов. Зарубежная радиоэлектроника **9**, 68 (1976).
- [13] А.В. Приходько, А.А. Чеснис, В.А. Барейкис. ФТП **15**, 536 (1981).
- [14] А.В. Приходько, А.П. Декснис, А.А. Чеснис. ФТП **13**, 193 (1979).