

На правах рукописи



Кузнецов Виталий Анатольевич

**ЭЛЕКТРОННЫЕ ТРАНСПОРТНЫЕ И ТЕНЗОРЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА
КОМПОЗИТОВ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ
МАТЕРИАЛАМИ И ХАЛЬКОГЕНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Специальность 05.27.01 – Твердотельная электроника, радиоэлектронные
компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Новосибирск – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Новосибирский государственный технический университет» и Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель: **Бердинский Александр Серафимович**,
кандидат технических наук, доцент

Научный консультант: **Романенко Анатолий Иванович**,
доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Кульбачинский Владимир Анатольевич**,
доктор физико-математических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени
М.В.Ломоносова», г. Москва, физический факультет,
кафедра физики низких температур и
сверхпроводимости, профессор;

Гурин Сергей Александрович,
кандидат технических наук, Закрытое акционерное
общество «Медтехника», г. Пенза, отдел метрологии,
заместитель начальника отдела.

Ведущая организация: Федеральное государственное унитарное предприятие
«Сибирский научно-исследовательский институт
авиации имени С. А. Чаплыгина», г. Новосибирск

Защита состоится 25 июня 2019 г. в 13:00 часов в конференц-зале на заседании диссертационного совета Д.212.173.03, созданного на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский государственный технический университет» по адресу: 630073, г. Новосибирск, проспект Карла Маркса, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Новосибирского государственного технического университета и на официальном сайте НГТУ www.nstu.ru.

Автореферат разослан «___» апреля 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат технических наук, доцент

 Дмитрий Иванович Остертак

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Развитие электроники неразрывно связано с исследованиями физических принципов создания новых и совершенствования традиционных изделий микро- и наноэлектроники, включая преобразователи физических величин (сенсоры). Создание новых материалов, чувствительных к механической деформации, обусловлено необходимостью использования сенсоров в новых областях электроники, в которых затруднительно использование стандартных технических подходов. Кроме того, новые материалы позволяют создавать аналоги имеющихся на рынке решений, но получаемые с меньшими трудозатратами. Одной из таких областей является гибкая электроника, в рамках которой в настоящее время активно развивается направление по созданию тензорезистивных элементов. К элементам гибкой электроники предъявляются определённые требования, которым классические полупроводниковые и металлические тензорезисторы не удовлетворяют. Так, для материала чувствительного элемента необходимым условием является высокое значение максимальной деформации на линейном участке зависимости напряжение-деформация. Такими характеристиками обладают полимерные композиционные материалы (ПКМ), которые по структуре представляют собой непрерывную полимерную фазу (матрицу) с определённым образом распределённой в ней дисперсной фазой (наполнителем). Использование тех или иных матриц и наполнителей определяется конечным назначением композиционного материала, его функциональными свойствами.

Прочность на сжатие и на разрыв, усталостная прочность, модуль упругости, граница между упругими и пластическими деформациями, сопротивление ползучести – одни из важных характеристик, которыми должны обладать материалы для создания тензорезистивных элементов для гибкой электроники. Среди прочих полимеров по данным характеристикам выделяется полибензимидазол (ПБИ). Актуальность использования полибензимидазола в качестве матрицы композиционных материалов обуславливается не только перспективными механическими характеристиками, подходящими для тензорезистивных элементов, но и максимальными среди термопластов температурами устойчивости таких характеристик. Использование ПБИ как высокотемпературной полимерной матрицы потенциально может расширить применимость тензорезистивных элементов в область высоких температур.

Для создания композиционных тензорезистивных элементов на основе диэлектрических полимеров, каким является ПБИ, активно используются наноструктурированные углеродные наполнители. Экспериментальное обнаружение уникальных электрофизических свойств наноструктурированных углеродных материалов, таких как графен и углеродные нанотрубки, стимулировало появление

большого количества работ по научному и техническому исследованию свойств и способов получения этих материалов. В свою очередь, изучение графена привело к интенсивному исследованию родственных слоистых неорганических материалов – халькогенидов переходных металлов (ХПМ). Исследование указанных материалов является актуальным и обоснованным с точки зрения создания новых элементов для гибкой электроники и сенсорной электроники в целом.

Степень разработанности темы исследования.

Несмотря на то, что к настоящему моменту для создания электропроводящих ПКМ и тензорезистивных элементов на их основе исследован достаточно широкий ряд полимерных матриц, таких как эпоксидная смола, полистирол, полиметилметакрилат, термопластичный полиуретан, полиэтилентерефталат и многие другие, в литературе практически нет данных по изучению ПКМ на основе ПБИ. Поскольку ПБИ является диэлектриком, то для создания тензорезистивных элементов на его основе необходимо получить электропроводящий композит путём включения проводящей фазы в его матрицу. Следует отметить, что объекты исследований в виде электропроводящих композитов с равномерно распределёнными по объёму полимеров частицами наполнителей, наноструктурированных углеродных материалов, не являются единственными. Также объектами исследований являются элементы в виде массивов наноструктурированных электропроводящих материалов на полимерных подложках или распределённых в приповерхностном слое подложек. Среди таких объектов перспективными являются массивы углеродных нанотрубок на полимерных подложках, например, подложках полиэтилентерефталата, получаемого по отработанной промышленной технологии, а также плёночные образцы полупроводниковых халькогенидов переходных металлов, получаемые методом распыления дисперсий наночастиц ХПМ на полимерные подложки.

Экспериментальные исследования электронных транспортных свойств и эксплуатационных характеристик композиционных материалов позволят получить необходимую информацию для научно обоснованного создания чувствительных элементов сенсорной электроники на их основе. Необходимость исследования электронных транспортных свойств обуславливается не только возможностью определить механизм электропроводности и получить дополнительные сведения о морфологии и структуре материалов, но и возможностью выявить причину возникновения тензорезистивного эффекта. Данные исследования в совокупности с измерениями эксплуатационных характеристик являются необходимыми для установления зависимости свойств новых материалов от физических и технических принципов их создания с целью изменения функциональных свойств таких материалов, а также для решения проблем эффективного их применения.

Целью данной работы является проведение детальных исследований электронных транспортных и тензорезистивных свойств композитов на основе наноструктурированных слоистых материалов – углеродных материалов и халькогенидов переходных металлов – направленных на разработку подходов для научно обоснованного создания элементов сенсорной электроники на основе композиционных материалов.

Для достижения данной цели необходимо было решить следующие **задачи**.

1. Изучить в широком диапазоне температур электронные транспортные свойства композиционных материалов на основе матриц полибензимидазола и полиэтилентерефталата с наноструктурированными углеродными наполнителями при различных концентрациях наполнителей и выявить механизм электронного транспорта в исследуемых материалах для разработки физических и технических принципов создания чувствительных элементов сенсорной электроники на их основе.

2. Изучить тензорезистивный эффект в плёночных образцах композиционных материалов с наноструктурированными углеродными наполнителями в зависимости от концентраций наполнителей и установить зависимость функциональных свойств материалов от их состава и принципов создания. Определить основные эксплуатационные характеристики для поиска решений проблем эффективного применения композитов.

3. Исследовать электронные транспортные свойства поликристаллических образцов халькогенидов переходных металлов для установления зависимости их электропроводящих свойств от физических и технических принципов создания данных материалов.

4. Изучить тензорезистивный эффект в поликристаллических плёночных образцах халькогенидов переходных металлов, выявить причину возникновения проявляемого эффекта, а также определить основные эксплуатационные характеристики для поиска решений проблем эффективного применения материалов на основе халькогенидов переходных металлов.

Научная новизна работы.

Научная новизна работы состоит в том, что впервые:

– экспериментально показано, что в композиционных материалах на основе матрицы полибензимидазола в исследованном диапазоне концентраций наноструктурированных углеродных наполнителей, графитовых наночастиц различной толщины – малослойного графена от 0,25 до 2,00% (масс.) и графитовых нанопластин от 17 до 45% (масс.), электронный транспорт имеет один и тот же механизм, связанный с туннелированием между полуметаллическими частицами наполнителя через диэлектрические полимерные прослойки;

– исследован тензорезистивный эффект в образцах композиционных материалов на основе матрицы полибензимидазола с наноструктурированными углеродными наполнителями – малослойным графеном и графитовыми нанопластинами – и показано, что природа эффекта связана с изменением электросопротивления туннельных контактов, образованных диэлектрическими прослойками между частицами проводящей фазы, при деформации образцов;

– продемонстрирована отрицательная тензочувствительность плёнок, представляющих собой неупорядоченный массив одностенных углеродных нанотрубок на подложке полиэтилентерефталата.

Практическая значимость работы.

– Тензорезистивные элементы на основе электропроводящих композиционных материалов, представляющих собой полимерную матрицу полибензимидазола с углеродными наноструктурированными наполнителями, обладают рядом положительных свойств, что наряду с относительной простотой получения таких материалов позволит создавать конкурентоспособные тензорезисторы на их основе.

– Для этих композитов установлено: коэффициент тензочувствительности композитов с малослойным графеном и графитовыми нанопластинами равен соответственно 15 и 13 и не зависит от концентрации проводящей фазы в исследованном диапазоне концентраций – от 0,25 до 2,00% (масс.) и от 17 до 45% (масс.) соответственно; стабильность коэффициента тензочувствительности до, как минимум, 100 000 знакопеременных циклов нагрузки при деформации $\pm 0,14\%$; относительно малые величины механического гистерезиса; слабая температурная зависимость электросопротивления; большое сопротивление ползучести.

– Независимость коэффициента тензочувствительности от концентрации наполнителей позволит варьировать электросопротивление композитов и получать значения электросопротивления тензорезисторов сопрягаемое с измерительной аппаратурой.

– Практическая и теоретическая значимость выполненной работы подтверждается тем, что отдельные результаты диссертации нашли применение в рамках научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ ФГУП «СНИИМ» («Сибирский государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт метрологии») и научно-исследовательской деятельности ООО «Карбон Тех». Соответствующие акты об использовании приведены в диссертации.

Методология и методы исследования.

Основными для характеристики объектов исследования были следующие методы: сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгенодифракционного анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния света, инфракрасной спектроскопии, фотон-корреляционной спектроскопии,

энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. В качестве основных методов исследования использовались следующие. Измерение электронных транспортных свойств – экспериментальные методы исследования температурных зависимостей электросопротивления с применением метрологически аттестованных контрольно-измерительных приборов высокого класса точности. Измерение тензорезистивных свойств – экспериментальные методы определения характеристик тензорезисторов в соответствии со стандартом, описывающим методы определения характеристик металлических приклеиваемых тензорезисторов VDI/VDE/GESA 2635.

Положения, выносимые на защиту:

1. Использование устойчивых коллоидных систем на основе раствора полибензимидазола (ОПБИ) и графитовых нанопластин (ГНП) или малослойного графена (МСГ) позволяет получать плёночные электропроводящие образцы композитов на основе диэлектрической матрицы ОПБИ с распределёнными по объёму частицами проводящей фазы.

2. Электронный транспорт в композитах полибензимидазол – малослойный графен (ОПБИ-МСГ) и полибензимидазол – графитовые нанопластины (ОПБИ-ГНП) осуществляется посредством туннелирования электронов между полуметаллическими частицами проводящей фазы через полимерные прослойки. Основной вклад в электросопротивление образцов вносят диэлектрические полимерные прослойки. Изменение концентрации проводящей фазы в исследованном диапазоне (от 0,25 до 2,00% (масс.) МСГ и от 17 до 45% (масс.) ГНП) не приводит к изменению механизма электропроводности.

3. Тензочувствительность композитов ОПБИ-МСГ и ОПБИ-ГНП не зависит от размеров частиц проводящей фазы в исследованных диапазонах концентраций – от 0,25 до 2,00% (масс.) МСГ и от 17 до 45% (масс.) ГНП. Электросопротивление композитов линейно зависит от деформации в диапазоне деформаций от $-0,14\%$ до $+0,14\%$. Значительной деградации тензорезистивных характеристик не наблюдается до, как минимум, 100 000 знакопеременных циклов сжатия-растяжения при деформации $\pm 0,14\%$.

4. Неупорядоченные массивы одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ), представляющие собой перколяционные сетки металлических ОУНТ на подложках на основе полиэтилентерефталата, проявляют отрицательную тензочувствительность в диапазоне деформаций $\pm 0,14\%$.

Степень достоверности результатов проведённых исследований.

Достоверность представленных результатов обеспечена систематизированным подходом к исследованиям с привлечением зарекомендовавших себя стандартных методов и воспроизводимостью результатов. Полученные данные не противоречат теоретическим представлениям об исследованных в работе эффектах и опубликованным в литературе экспериментальным исследованиям.

Апробация работы.

Результаты работы были представлены и обсуждены на заседаниях кафедры Полупроводниковых приборов и микроэлектроники НГТУ и институтских семинарах в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), а также на следующих международных и российских научных конференциях:

1. «Microelectronics, Electronics and Electronic Technology / МЕЕТ» (г. Опатия, Хорватия, 25-29 мая 2015 г.);
2. «First Annual Russian National Conference on Nanotechnologies, Nanomaterials and Microsystems Technologies NMST-2016» (Седова Заимка, г. Новосибирск, 26-29 июня 2016 г.);
3. «Advanced Materials – 2016: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures» (г. Новосибирск, 30 октября – 3 ноября 2016 г.);
4. «Microelectronics, Electronics and Electronic Technology» (г. Опатия, Хорватия, 22-26 мая 2017 г.);
5. «12th International Forum on Strategic Technology (IFOST)» (г. Улсан, Корея, 31 мая – 2 июня 2017 г.);
6. «Вторая российская конференция Графен: молекула и 2D-кристалл» (г. Новосибирск, 7-11 августа 2017 г.);
7. «Конкурс-конференция молодых учёных, посвящённая 60-летию ИНХ СО РАН» (г. Новосибирск, 16 октября 2017 г.);
8. «III Байкальский материаловедческий форум» (г. Улан-Удэ, 9-15 июля 2018 г.);
9. «XII Сибирский семинар по высокотемпературной сверхпроводимости и физике наноструктур (ОКНО-2018)» (г. Омск, 12-13 октября 2018 г.);
10. «Конкурс-конференция молодых учёных, посвящённая 110-летию со дня рождения д.х.н., профессора Валентина Михайловича Шульмана» (г. Новосибирск, 24-25 декабря 2018 г.).

Личный вклад автора.

В диссертационной работе изложены результаты, полученные автором самостоятельно и в соавторстве. Эксперименты по измерению температурных зависимостей электросопротивления и исследованию тензорезистивного эффекта в экспериментальных образцах, так же как и разработка и изготовление соответствующих экспериментальных установок, осуществлены автором. Получение экспериментальных образцов из синтезированных в ИНХ СО РАН порошков халькогенидов переходных металлов, а также характеристика части экспериментальных образцов, исследуемых в диссертации, были осуществлены автором. Остальные эксперименты были проведены при непосредственном участии

автора. Определение и постановка цели и задач работы, выбор методов исследования, а также анализ и обобщение получаемых результатов осуществлялись совместно с научным руководителем и научным консультантом. Анализ результатов экспериментов по исследованию электронного транспорта осуществлялся совместно с научным консультантом и сотрудником Лаборатории физики низких температур ИНХ СО РАН, Лавровым А. Н. Подготовка графических материалов, написание статей по результатам исследований и представление результатов в виде докладов осуществлены автором.

Структура и объём диссертации.

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы из 105 наименований. Диссертация изложена на 124 страницах и включает 70 рисунков, 6 формул и 4 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** приведено обоснование актуальности и степень разработанности темы диссертационного исследования, сформулированы цели и задачи работы, описаны методология и методы исследования, а также изложены основные положения, выносимые на защиту, и научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Представлены структура и состав диссертации.

В **первой главе** проводится краткий литературный обзор экспериментальных работ по исследованию электронных транспортных и тензорезистивных свойств в композиционных образцах на основе наноструктурированных углеродных материалов и халькогенидов переходных металлов. Анализ литературы показал, что композиционные материалы на основе диэлектрических полимерных матриц с наноструктурированными углеродными материалами в качестве проводящей фазы обладают свойствами перспективными для создания чувствительных элементов сенсорной электроники. Также анализ литературы позволяет заключить, что данные материалы либо уже находят, либо в ближайшее время найдут применение в производстве тензорезисторов на гибких подложках. Однако при этом не во всех работах исследуются механизмы электронного транспорта в чувствительных элементах, хотя такие исследования могли бы дать дополнительную информацию для установления природы проявляемого тензорезистивного эффекта. Показано, что для создания элементов сенсорной электроники перспективными являются также и халькогениды переходных металлов и композиты на основе наноструктурированных ХПМ. Несмотря на перспективность указанных материалов известные в литературе исследования их свойств являются фрагментарными, что не позволяет научно обоснованно разрабатывать подходы к созданию элементов сенсорной электроники на их основе. Таким образом, сделан вывод о необходимости проведения

исследований эксплуатационных характеристик композитов на основе наноструктурированных слоистых материалов – углеродных материалов и халькогенидов переходных металлов – и электронного транспорта в них для установления физических и технических принципов создания чувствительных элементов сенсорной электроники на основе таких материалов, а также для поиска решений проблем их эффективного применения.

Во **второй главе** приводятся описания методик получения композиционных материалов на основе матрицы полибензимидазола с малослойным графеном и графитовыми нанопластинами, плёнок ОУНТ на подложках полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и поликристаллических образцов ХПМ различной морфологии. Приведена часть данных по характеристике образцов. Дано описание разработанных экспериментальных установок для измерений температурных зависимостей электросопротивления образцов и исследования тензорезистивного эффекта в образцах.

Композиты на основе матрицы полибензимидазола с МСГ и ГНП были получены на базе Лаборатории химии полимеров Байкальского института природопользования СО РАН по одинаковой методике: дисперсии (здесь и далее под дисперсиями понимаются коллоидные системы) частиц МСГ или ГНП в растворе поли-2,2'-п-оксидифенилен-5,5'-бисдибензимидазолоксида (ОПБИ) в N-метил-2-пирролидоне выливались на стеклянные пластины и высушивались. Были получены образцы с 0,10, 0,25, 0,75 и 2,00% (масс.) концентрациями МСГ и 17, 30, 40 и 45% (масс.) концентрациями ГНП. Образцы композитов представляли собой плёнки толщиной от 30 до 50 мкм. Исследование морфологии образцов с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на базе Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН показало, что частицы проводящей фазы разделены прослойками полимера (см. Рисунок 1).

Экспериментальные образцы плёнок ОУНТ на ПЭТФ подложках были получены в Лаборатории физикохимии наноматериалов ИНХ СО РАН. Методика получения массивов ОУНТ заключалась в том, что синтезированные нанотрубки после реакционной зоны реактора осаждались на охлаждаемые медным радиатором пластины монокристаллического кремния. Для получения плёнок с различным поверхностным электросопротивлением нанотрубки осаждались в течение разного времени – 5, 10, 60 и 120 мин. Данные времена были выбраны из расчёта получения плёнок ОУНТ различной толщины. При этом время 5 мин соответствовало времени немногим выше времени характерного для порога протекания. После синтеза плёнки нанотрубок переносились на ПЭТФ подложки путём прессования. Исследования, проведённые авторами синтеза, показали, что плёнки состояли из пучков ОУНТ длиной около 1 мкм.

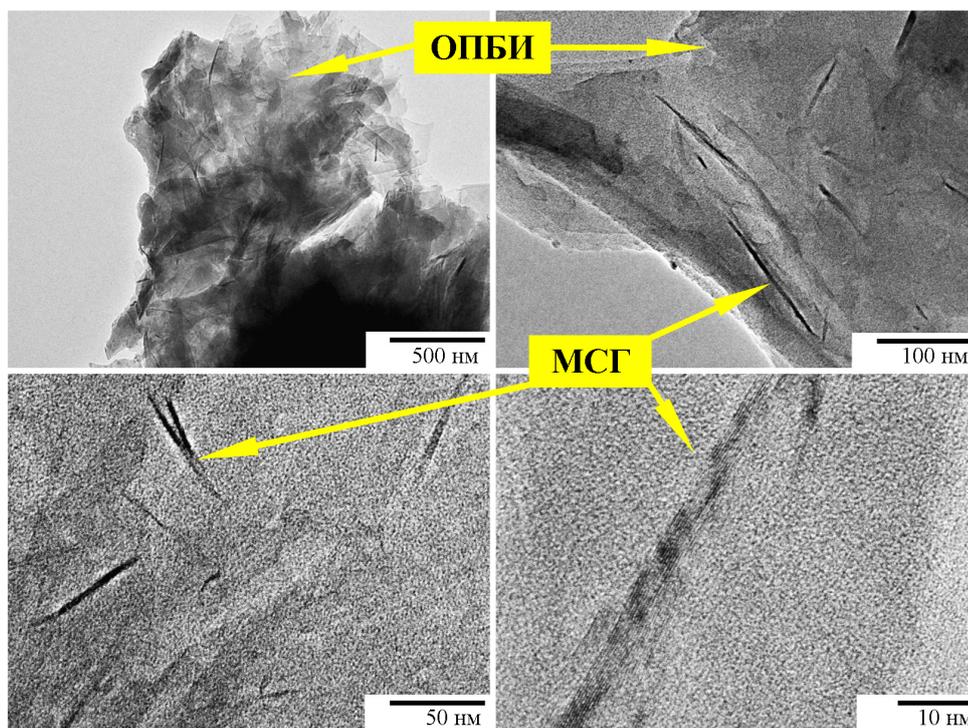


Рисунок 1 – Микрофотографии образцов плёнки ОПБИ-МСГ-2,00, полученные методом ПЭМ. Тёмные полосы соответствуют торцам наночастиц графита в матрице ОПБИ

В качестве поликристаллических образцов ХПМ исследованы образцы ХПМ состава $\text{Mo}_{0,95}\text{Re}_{0,05}\text{S}_2$. Экспериментальные образцы были получены в Лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов ИХ СО РАН. Дисперсии $\text{Mo}_{0,95}\text{Re}_{0,05}\text{S}_2$ были получены путём ультразвуковой обработки синтезированных порошков, полученных высокотемпературным синтезом в запаянной ампуле, в стеклянной колбе с 45%-м водным раствором этанола. Поликристаллические образцы из дисперсий были получены двумя способами: вакуумное фильтрование дисперсий на мембранный фильтр с диаметром пор 0,02 мкм и распыление дисперсий на разогретые до 180°C подложки.

Третья глава посвящена исследованию электронных транспортных свойств в экспериментальных образцах. Температурные зависимости электросопротивления, $R(T)$, образцов композитов на основе диэлектрической матрицы ОПБИ с наполнителями МСГ и ГНП и объёмного образца спрессованного порошка МСГ были измерены в диапазоне температур от 4,2 до 293 К (см. Рисунок 2), для некоторых образцов до 368 К. На основании ПЭМ-изображений и того факта, что дисперсии частиц МСГ и ГНП в растворе ОПБИ устойчивы в течение длительного времени, а также величин удельных электросопротивлений образцов композитов сделан вывод о том, что частицы наполнителей в композитах разделены диэлектрическими прослойками полимера. В таких системах, представляющих собой наночастицы полуметаллического графита (частицы МСГ или ГНП), разделённые диэлектрическими полимерными прослойками, возможны два механизма преодоления потенциальных барьеров, образованных диэлектрическими

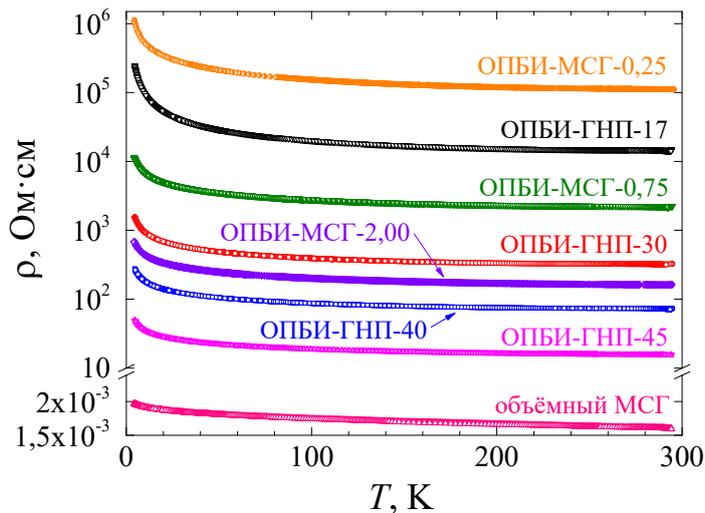


Рисунок 2 – Температурные зависимости удельных электросопротивлений композитов ОПБИ-МСГ и ОПБИ-ГНП и объёмного образца МСГ

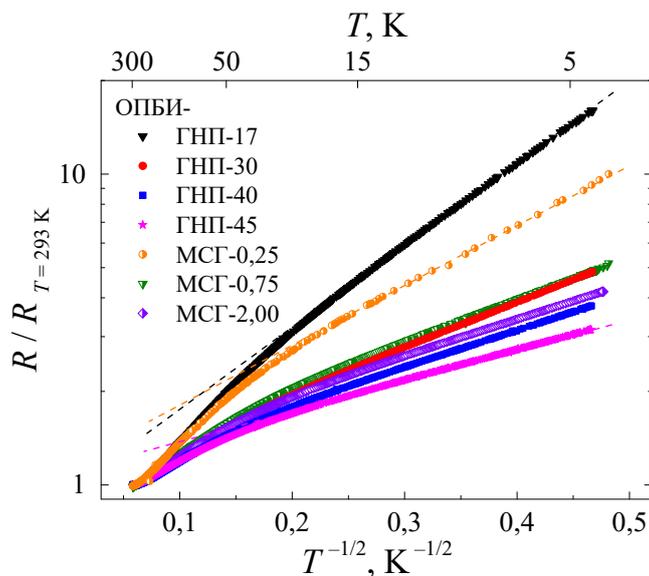


Рисунок 3 – Температурные зависимости электросопротивлений, нормированных на R при $T = 293$ К, композитов ОПБИ-МСГ и ОПБИ-ГНП в координатах прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка

прослойками – надбарьерное прохождение носителей заряда и туннелирование. На основании анализа экспериментальных данных зависимостей $R(T)$ сделан вывод о том, что электронный транспорт в образцах осуществляется главным образом туннелированием между полуметаллическими частицами проводящей фазы через диэлектрические прослойки полимера. При понижении температуры становится существенной локализация носителей заряда в частицах проводящей фазы, при этом при температуре ниже 15 К для всех композиционных образцов наблюдается прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка, которая в частности может быть описана, например, в рамках теории Эфроса-Шкловского (зависимость $R \propto \exp[T^{-1/2}]$, см. Рисунок 3). Температурные коэффициенты сопротивления (ТКС) образцов всех исследованных композитов отрицательны и по абсолютной величине меньше, чем значения ТКС используемых на практике полупроводниковых тензорезисторов, но больше ТКС металлических.

Исследование температурных зависимостей электросопротивления плёнок ОУНТ на ПЭТФ подложках с разным временем осаждения ОУНТ в процессе синтеза показало, что в диапазоне от 77 до 295 К электронный транспорт может быть описан в рамках модели туннельной проводимости обусловленной тепловыми флуктуациями (см. Рисунок 4). Для образца с временем синтеза 120 мин показано, что электронный транспорт осуществляется через перколяционную сетку, образованную металлическими ОУНТ, при температурах ниже 12 К наблюдается прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка $R \propto \exp[T^{-1/4}]$. В диапазоне температур от -30 до $+30$ °С изменение электросопротивления составляет 0,7%. Поскольку с практической точки зрения важными факторами являются

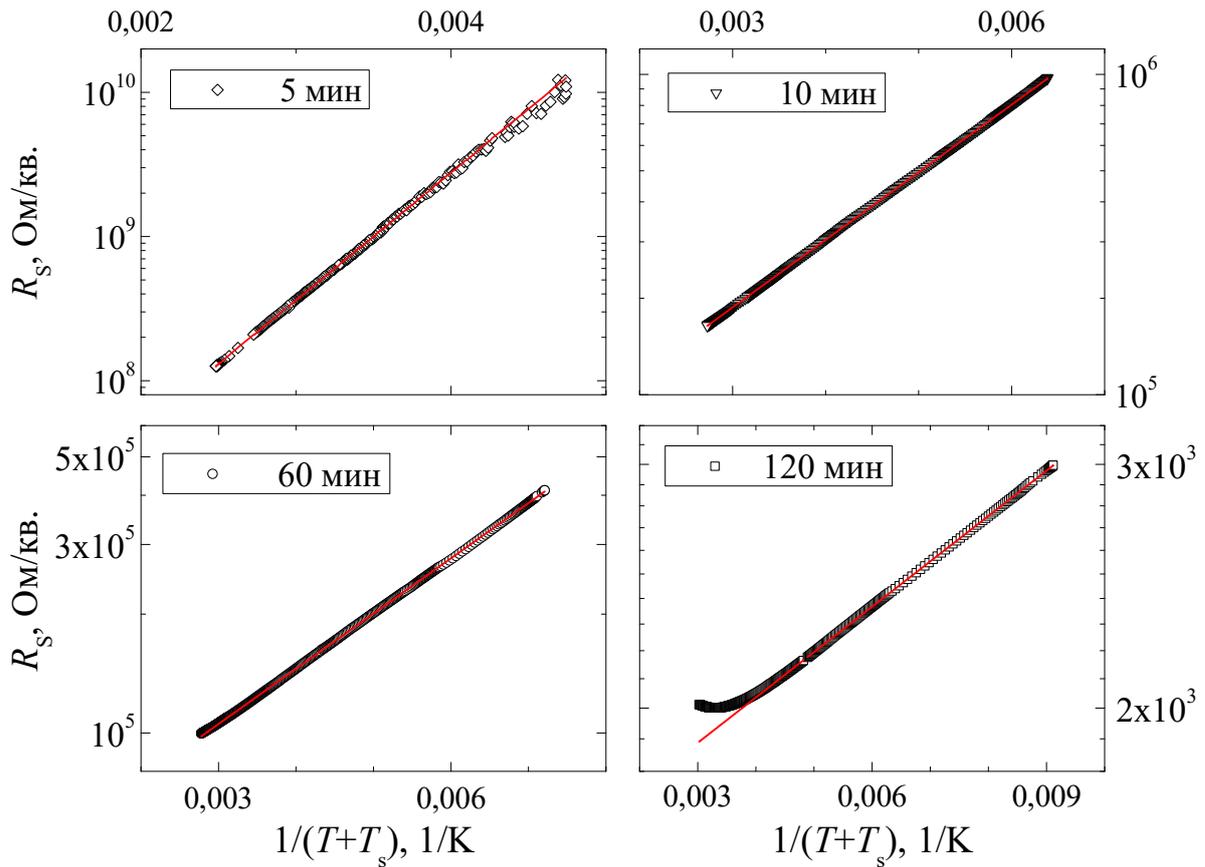


Рисунок 4 – Температурные зависимости электросопротивлений плёнок разориентированных ОУНТ на ПЭТФ подложках. Прямые линии являются аппроксимацией экспериментальных данных моделью туннельной проводимости обусловленной тепловыми флуктуациями, $R(T) = R_0 \cdot \exp[-T_t/(T+T_s)]$, где R_0 – функция, слабо зависящая от температуры; T_t – температура, соответствующая энергии, необходимой для электронного перехода между проводящими частицами; T_s – температура, выше которой тепловые флуктуации становятся существенными

температурная зависимость электросопротивления тензорезистивного элемента и небольшие значения удельного электросопротивления, то данная плёнка со слабой зависимостью $R(T)$ была выбрана для исследования тензорезистивного эффекта.

Сравнение полученных данных по электронным транспортным свойствам поликристаллических образцов $\text{Mo}_{0,95}\text{Re}_{0,05}\text{S}_2$ с литературными данными показало, что межзёрненные контакты в поликристаллических образцах, полученных из дисперсий частиц ХПМ в органических растворителях, вносят основной вклад в удельное электросопротивление таких образцов. Наблюдаемое значение эффективной энергии активации проводимости Δ_{eff} (оценка проведена из зависимостей $R(T)$, приведённых на Рисунке 5) уменьшается при улучшении межзёрненных контактов – полученные значения Δ_{eff} в два раза больше значений для объёмных поликристаллических образцов того же состава, полученных прессованием синтезированного порошка и исследованных ранее.

В **четвёртой главе** приводятся результаты исследования тензорезистивного эффекта в образцах композиционных материалов на основе матрицы ОПБИ, в

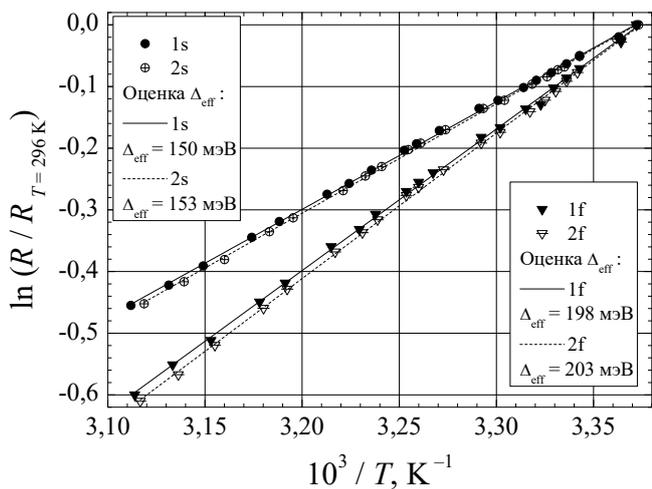


Рисунок 5 – Температурные зависимости относительных изменений электросопротивлений поликристаллических образцов $\text{Mo}_{0,95}\text{Re}_{0,05}\text{S}_2$, полученных распылением (образцы 1s и 2s) и фильтрованием (образцы 1f и 2f) дисперсий

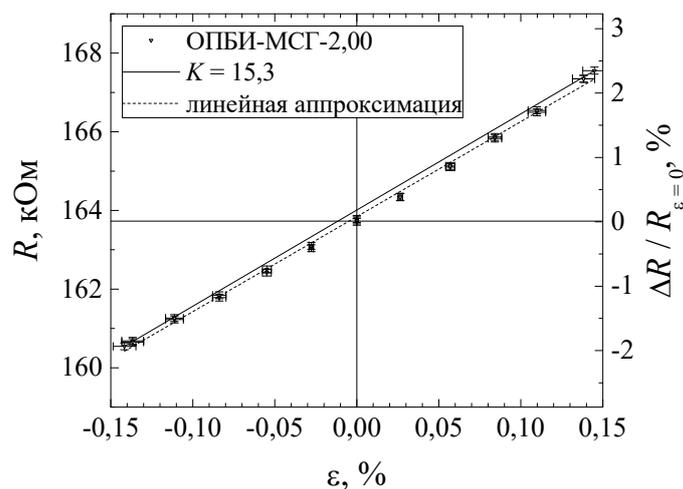


Рисунок 6 – Зависимость электросопротивления и относительного изменения R образца композита ОПБИ-МСГ-2,00 от деформации. Пунктирной линией показана линейная аппроксимация экспериментальных данных

образцах плёнок ОУНТ на ПЭТФ подложках, а также в поликристаллических образцах ХПМ. Тензорезистивный эффект в образцах на основе матрицы ОПБИ был исследован для тех же составов, для которых были изучены электронные транспортные свойства. Зависимость $R(\epsilon)$ (электросопротивления от деформации) для образца композита ОПБИ-МСГ-2,00 приведена на Рисунке 6, откуда видно, что в пределах погрешности зависимость имеет линейный характер. Для остальных образцов композитов зависимости имеют аналогичный вид. В пределах погрешности коэффициент тензочувствительности не зависит от концентрации наполнителей, несмотря на большие отличия удельных электросопротивлений, и равен 15 для композитов ОПБИ-МСГ и 13 для ОПБИ-ГНП. Показано, что коэффициент тензочувствительности образцов исследованных композитов не изменяется как минимум до 100 000 знакопеременных циклов сжатия-растяжения при деформации $\pm 0,14\%$. Также показано отсутствие наблюдаемого дрейфа электросопротивления образцов композитов при деформации $+0,14\%$ в течение 1 ч, что свидетельствует о достаточно высоком сопротивлении ползучести. Результаты измерений зависимостей $R(\epsilon)$ при изменении относительной влажности воздуха до 100% показали, что коэффициент тензочувствительности в пределах погрешности сохраняет своё значение. Природа проявляемого тензорезистивного эффекта связана с изменением электросопротивления туннельных контактов, образованных диэлектрическими прослойками между частицами проводящей фазы.

Зависимость $R(\epsilon)$ для выбранного для исследования образца плёнки ОУНТ на ПЭТФ с временем осаждения 120 мин приведена на Рисунке 7, откуда следует, что коэффициент тензочувствительности плёнки отрицательный. Объяснить

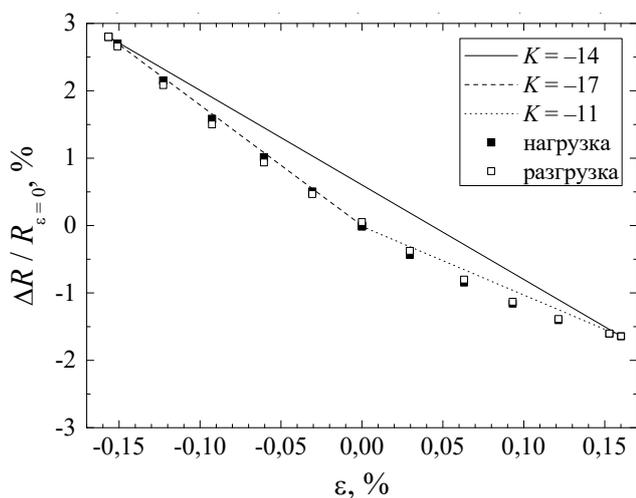


Рисунок 7 – Зависимость относительного изменения электросопротивления плёнки разориентированных ОУНТ на ПЭТФ подложке (время синтеза 120 мин) от деформации, поверхностное электросопротивление при $\varepsilon = 0$ равно $R_S = 2,1$ кОм/кв.

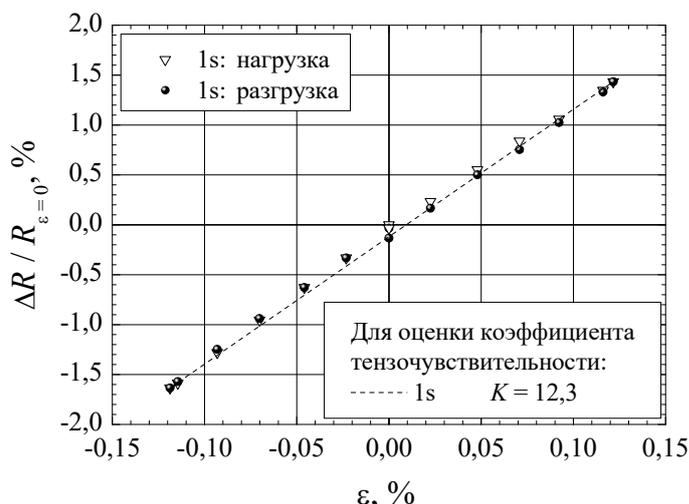


Рисунок 8 – Зависимость относительного изменения электросопротивления поликристаллического образца $\text{Mo}_{0,95}\text{Re}_{0,05}\text{S}_2$, полученного распылением дисперсии, от деформации при температуре 296 К. Треугольные маркеры соответствуют нагрузке образца, круглые – разгрузке

отрицательность коэффициента тензочувствительности можно следующим образом. Когда подложка находится под растягивающим напряжением, её длина увеличивается, а поперечное сечение уменьшается (положительный коэффициент Пуассона ПЭТФ). Уменьшение поперечного сечения подложки приводит к уменьшению расстояния между нанотрубками, расположенными друг над другом в плёнке ОУНТ, и как результат к уменьшению электросопротивления контактов между нанотрубками, образующими пути протекания тока через массив ОУНТ, и к образованию новых путей. Когда подложка находится под напряжением сжатия, наблюдается обратная ситуация.

Зависимость относительного изменения электросопротивления образца $\text{Mo}_{0,95}\text{Re}_{0,05}\text{S}_2$ от деформации приведена на Рисунке 8. В работе показана воспроизводимость результатов по тензочувствительности образцов, формируемых распылением дисперсий. Для образцов была исследована зависимость коэффициента тензочувствительности от количества циклов сжатия-растяжения при деформациях $\pm 0,12\%$, коэффициент тензочувствительности сохраняет своё значение как минимум до 100 000 циклов нагрузки. Одной из главных причин возникновения тензорезистивного эффекта в данных материалах является изменение электросопротивления межзёрненных границ при деформации образцов – изменение туннельного тока через изменяющиеся при деформации межзёрненные границы, то есть природа проявляемого тензорезистивного эффекта в образцах ХПМ, таким образом, схожа с природой эффекта в композиционных образцах на основе ОПБИ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты и выводы диссертационной работы заключаются в следующем:

1. Установлены диапазоны концентраций частиц малослойного графена и графитовых нанопластин в матрице полимера ОПБИ – от 0,25 до 2,00% (масс.) и от 17 до 45% (масс.) соответственно – подходящих для создания электропроводящих композитов на их основе. Определены условия получения дисперсий частиц халькогенида переходного металла состава $\text{Mo}_{0,95}\text{Re}_{0,05}\text{S}_2$ для формирования из них поликристаллических образцов.

2. Установлено, что механизмом электропроводности в композитах ОПБИ-МСГ и ОПБИ-ГНП является туннелирование между полуметаллическими частицами наполнителя через диэлектрические полимерные прослойки, при этом основной вклад в электросопротивление композитов вносят такие прослойки. Показано, что при понижении температуры становится существенной локализация носителей заряда в частицах проводящей фазы, при температуре ниже 15 К в композитах наблюдается прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка $R \propto \exp[T^{-1/2}]$.

3. Определены значения температурного коэффициента сопротивления композитов ОПБИ-МСГ и ОПБИ-ГНП. Для образцов в исследованном диапазоне составов значения ТКС отрицательные и по модулю при комнатной температуре не превышают $0,0008 \text{ K}^{-1}$. В диапазоне температур от -50 до $+100^\circ\text{C}$ величина ТКС композитов ОПБИ-ГНП-45 и ОПБИ-МСГ-2,00 не превышает $0,0007 \text{ K}^{-1}$ и $0,0010 \text{ K}^{-1}$ соответственно; при комнатной температуре ТКС соответственно равны $-0,0004 \text{ K}^{-1}$ и $-0,0006 \text{ K}^{-1}$.

4. Установлено, что электронный транспорт в образцах исследованной серии плёнок одностенных углеродных нанотрубок на подложках полиэтилентерефталата в диапазоне температур от 77 до 295 К может быть описан в рамках модели туннельной проводимости обусловленной тепловыми флуктуациями. Установлено, что образец с большим временем синтеза, 120 мин, представляет собой перколяционную сетку, образованную металлическими ОУНТ. В данном образце при температурах ниже 12 К наблюдается прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка $R \propto \exp[T^{-1/4}]$. В диапазоне температур от -30 до $+30^\circ\text{C}$ изменение электросопротивления плёнки с временем синтеза 120 мин составляет 0,7%.

5. Установлено, что вклад межзёренных границ в удельное электросопротивление поликристаллических образцов ХПМ $\text{Mo}_{0,95}\text{Re}_{0,05}\text{S}_2$ различной морфологии увеличивается при переходе от образцов, полученных прессованием синтезированных порошков ХПМ, к образцам, полученным распылением дисперсий частиц ХПМ на подложки.

6. Определены основные характеристики тензорезистивного эффекта в образцах композитов ОПБИ-МСГ и ОПБИ-ГНП. Коэффициент тензочувствительности в пределах погрешности не зависит от концентрации наполнителя и равен 15 и 13 соответственно. Как минимум 100 000 циклов знакопеременной нагрузки при деформации $\pm 0,14\%$ не приводят к изменению коэффициента, электросопротивление при нулевой деформации увеличивается менее чем на 4%. Электросопротивление линейно зависит от деформации в исследованном диапазоне деформаций от $-0,14\%$ до $+0,14\%$. Механический гистерезис составляет менее 0,05%. Для образцов характерно высокое сопротивление ползучести – при деформации $+0,14\%$ в течение часа не наблюдается заметного дрейфа электросопротивления, изменения составляют менее 0,1%.

7. Установлено, что коэффициент тензочувствительности плёнок ОУНТ, представляющих собой перколяционные сетки металлических ОУНТ на ПЭТФ подложках, отрицательный и равен -14 .

8. Показана воспроизводимость тензочувствительности образцов ХПМ $\text{Mo}_{0,95}\text{Re}_{0,05}\text{S}_2$, получаемых распылением дисперсий. Коэффициент тензочувствительности для данного метода получения образцов равен 12. Как минимум 100 000 циклов знакопеременной нагрузки при деформации $\pm 0,12\%$ не приводят к изменению коэффициента.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых журналах, включённых в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание учёной степени кандидата наук, на соискание учёной степени доктора наук, в том числе в изданиях, индексируемых Web of Science:

1. Kuznetsov, V. A. Film $\text{Mo}_{0,95}\text{Re}_{0,05}\text{S}_2$ as a strain-sensing element / V. A. Kuznetsov [et al.] // Sensors and Actuators A-Physical. – 2015. – Vol. 226. – P. 5-10.
2. Кузнецов, В. А. Электронный транспорт и тензорезистивный эффект в пленках разупорядоченных одностенных углеродных нанотрубок на подложках из полиэтилентерефталата / В. А. Кузнецов [и др.] // Журнал Структурной Химии. – 2018. – Т. 59. – № 4. – С. 943-950.

В переводной версии журнала:

Kuznetsov, V. A. Electron Transport and Piezoresistive Effect in Single-Walled Carbon Nanotube Films on Polyethylene Terephthalate Substrates / V. A. Kuznetsov [et al.] // Journal of Structural Chemistry. – 2018. – Vol. 59, N 4. – P. 905-912.

3. Кузнецов, В. А. Композиционные тензорезистивные материалы на основе матрицы полибензимидазола / В. А. Кузнецов [и др.] // НАНОИНДУСТРИЯ. – 2019. – Т. 12, № 1. – С. 48-58.

Публикации в других научных изданиях:

4. Kuznetsov, V. A. Strain-sensing Element Based on Layered Sulfide $\text{Mo}_{0.95}\text{Re}_{0.05}\text{S}_2$ / V. A. Kuznetsov [et al.] // Microelectronics, Electronics and Electronic Technology MEET / Ed. P. Biljanović – Opatija, Croatia: IEEE, 2015. – P. 15-18.
5. Кузнецов, В. А. Тензочувствительность Массива Разупорядоченных Одностенных УНТ на Полимерной Подложке / В. А. Кузнецов [и др.] // First Annual Russian National Conference on Nanotechnologies, Nanomaterials and Microsystems Technologies NMST-2016 / под ред. А. V. Gridchin – Sedova Zaimka, Novosibirsk: Novosibirsk State Technical University, 2016. – С. 47-49.
6. Kuznetsov, V. A. Temperature Dependences of Electrical Resistances of SWCNTs in PET Matrixes Films / V. A. Kuznetsov [et al.] // Advanced Materials - 2016: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures / Ed. A. S. Zolkin – Novosibirsk: Издательско-полиграфический центр НГУ, 2016. – P. 31.
7. Kuznetsov, V. A. Piezoresistive Effect in Composite Films Based on Polybenzimidazole and Few-Layered Graphene / V. A. Kuznetsov [et al.] // Microelectronics, Electronics and Electronic Technology / Ed. P. Biljanović – Opatija, Croatia: Croatian Society for Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics - MIPRO, 2017. – P. 27-30.
8. Kuznetsov, V. A. Composite Films of Polybenzimidazole Matrix with Graphene Filler as Strain-Sensing Elements / V. A. Kuznetsov [et al.] // 12th International Forum on Strategic Technology (IFOST) / Ed. C.-M. Park – Vol. 1 – Ulsan, S.Korea: University of Ulsan, 2017. – P. 63-66.
9. Кузнецов, В. А. Тензорезистивный эффект в композитах малослойный графен – полибензимидазол / В. А. Кузнецов [и др.] // Вторая российская конференция Графен: молекула и 2D-кристалл / под ред. А. В. Окотруб – Новосибирск, 2017. – С. 126.
10. Кузнецов, В. А. Композиты на основе полибензимидазола в качестве тензорезистивных элементов // Конкурс-конференция молодых учёных, посвящённая 60-летию ИНХ СО РАН / под ред. Лидер Е. В. – Новосибирск: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, 2017. – С. 24.

11. Кузнецов, В. А. Электронный транспорт в композитах малослойный графен – полибензимидазол / В. А. Кузнецов [и др.] // III Байкальский материаловедческий форум / под ред. Е. Г. Хайкина – Т. 2 – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. – С. 77-79.
12. Кузнецов, В. А. Электронный транспорт в композиционных материалах на основе матрицы полибензимидазола // Конкурс-конференция молодых учёных, посвящённая 110-летию со дня рождения д.х.н., профессора Валентина Михайловича Шульмана / под ред. Лидер Е. В. – Новосибирск: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, 2018. – С. 21.

Отпечатано в типографии
Новосибирского государственного технического университета
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20.
Тел./факс (383) 346-08-57
Формат 60×84/16. Объем 1,5 п.л. Тираж 100 экз.
Заказ 810. Подписано в печать 23.04.2019 г.