Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский государственный технический университет»

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Buy

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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

> Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент Бердинский Александр Серафимович Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор Романенко Анатолий Иванович

Новосибирск – 2019

### оглавление

| ВВЕДЕНИЕ 4   |  |  |  |
|--|--|--|--|
| ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ 14  |  |  |  |
| 1.1 Механизмы электронного транспорта в неупорядоченных средах на      |  |  |  |
| основе углеродных наноструктурированных материалов 14                  |  |  |  |
| 1.2 Тензорезистивный эффект в полимерных композиционных материалах. 19 |  |  |  |
| 1.3 Механизмы электронного транспорта в халькогенидах переходных       |  |  |  |
| металлов   |  |  |  |
| Выводы по главе 1  |  |  |  |
| ГЛАВА 2 ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА 32                 |  |  |  |
| 2.1 Получение композитов на основе полибензимидазола с малослойным     |  |  |  |
| графеном и графитовыми нанопластинами в качестве наполнителей и их     |  |  |  |
| характеризация   |  |  |  |
| 2.2 Получение композитов в виде плёнок разориентированных одностенных  |  |  |  |
| углеродных нанотрубок на подложках из полиэтилентерефталата и их       |  |  |  |
| характеризация   |  |  |  |
| 2.3 Синтез халькогенидов переходных металлов и получение               |  |  |  |
| экспериментальных образцов и их характеризация 41                      |  |  |  |
| 2.4 Методика измерения температурных зависимостей электросопротивления |  |  |  |
| экспериментальных образцов45   |  |  |  |
| 2.5 Методика исследования тензорезистивного эффекта                    |  |  |  |
| Выводы по главе 2 57   |  |  |  |
| ГЛАВА З ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ                        |  |  |  |
| ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ 60                     |  |  |  |
| 3.1 Температурные зависимости электросопротивления и механизмы         |  |  |  |
| электронного транспорта в композиционных материалах на основе матрицы  |  |  |  |

| 3.2 Температурные зависимости электросопротивления и механизмы           |
|--|
| электронного транспорта в плёнках разупорядоченных одностенных           |
| углеродных нанотрубок на подложках из полиэтилентерефталата 75           |
| 3.3 Температурные зависимости электросопротивления и механизмы           |
| электронного транспорта в халькогенидах переходных металлов              |
| Выводы по главе 3  |
| ГЛАВА 4 ТЕНЗОРЕЗИСТИВНЫЙ ЭФФЕКТ В КОМПОЗИТАХ С                           |
| НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ                                       |
| 4.1 Тензочувствительность композиционных плёнок на основе матрицы        |
| полибензимидазола в зависимости от концентрации проводящей фазы 86       |
| 4.2 Усталостные характеристики тензорезистивных элементов на основе      |
| матрицы полибензимидазола  |
| 4.3 Гистерезис и сопротивление ползучести тензорезистивных элементов на  |
| основе матрицы полибензимидазола   |
| 4.4 Тензочувствительность плёнок разупорядоченных одностенных            |
| углеродных нанотрубок на подложках из полиэтилентерефталата              |
| 4.5 Тензочувствительность образцов халькогенидов переходных металлов 102 |
| Выводы по главе 4105   |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ 108   |
| СПИСОК СОКРАШЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ                                 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ  |
| ПРИЛОЖЕНИЕ А АКТЫ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ                           |
| ПИССЕРТАНИОННОЙ РАБОТЫ 123   |
|  |

#### введение

#### Актуальность темы исследования

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 для чувствительных элементов сенсоров обусловлено необходимостью использования сенсоров в областях электроники, в которых стандартные подходы неприменимы, а также создавать аналоги имеющихся на рынке решений, но получаемых с меньшими трудозатратами. Одной из таких областей является гибкая электроника, в рамках которой в настоящее время активно развивается направление по созданию тензорезистивных элементов. К таким элементам предъявляются требования, которые не способны удовлетворить классические полупроводниковые и металлические тензорезисторы. Так, для материала чувствительного элемента необходимым условием является высокое значение максимальной деформации на линейном участке зависимости напряжение-деформация. Данному требованию удовлетворяют полимерные композиционные материалы (ПКМ). По структуре ПКМ представляют собой непрерывную полимерную фазу (матрицу), в которой определённым образом распределена дисперсная фаза (наполнитель). При этом использование тех или наполнителей иных матриц И 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), который наряду с наилучшими механическими характеристиками обладает максимальными температурами устойчивости таких характеристик. Несмотря на то, что к настоящему моменту для создания электропроводящих ПКМ и тензорезистивных элементов на основе ПКМ исследован 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.

Актуальность использования полибензимидазола в качестве матрицы обуславливается композиционных материалов не перспективными только механическими характеристиками, подходящими тензорезистивных ДЛЯ элементов, но и температурными характеристиками, что потенциально может применимость расширить тензорезистивных элементов основе на полибензимидазола в область высоких температур.

#### Степень разработанности темы исследования

Поскольку ПБИ является диэлектриком, для создания тензорезистивных элементов на его основе необходимо создать электропроводящий композит путём включения определённого количества проводящей фазы в его матрицу. Для создания электропроводящих ПКМ на основе диэлектрических полимеров наноструктурированные активно используются углеродные наполнители. обнаружение уникальных электрофизических Экспериментальное свойств наноструктурированных углеродных материалов, таких как графен и углеродные нанотрубки, стимулировало появление большого количества работ по научному и техническому исследованию свойств и способов получения таких материалов, а также родственных слоистых неорганических материалов – халькогенидов переходных (XПM). Исследование металлов данного класса наноструктурированных материалов является обоснованным с точки зрения создания новых элементов для сенсорной электроники. На сегодняшний день распространённых используемых получения одним ИЗ методов наноструктурированных слоистых материалов является жидкофазное расщепление массивных соединений.

Следует отметить, что объектами исследований являются не только элементы на основе композитов в виде равномерно распределённых по объёму

полимеров наноструктурированных углеродных материалов, но и композиты в виде проводящих массивов углеродных материалов на полимерных подложках или распределённых в приповерхностном слое подложек. Среди таких объектов перспективными являются массивы углеродных нанотрубок на полимерных подложках, например, таких как получаемый по отработанной промышленной технологии полиэтилентерефталат, 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 установить механизм электропроводности И возможностью получить дополнительные сведения о морфологии и структуре материалов, но и выявить причину возникновения тензорезистивного эффекта. Такие исследования в совокупности измерениями эксплуатационных С характеристик являются необходимыми для установления зависимости функциональных свойств новых материалов от физических и технических принципов их создания – для целенаправленного изменения функциональных свойств таких материалов, а также для решения проблем эффективного их применения.

Таким образом, можно сформулировать следующие цели и задачи данной работы.

**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 таких композиционных материалов.

Для достижения данной цели необходимо 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 в матрицах и выявить механизм электронного транспорта в исследуемых материалах для разработки физических и технических принципов создания чувствительных элементов сенсорной электроники на их основе.

2. тензорезистивный Изучить эффект образцах В плёночных композиционных наноструктурированными материалов С углеродными наполнителями в зависимости от концентраций наполнителей в композитах 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;

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

#### Практическая значимость полученных результатов

Практическая значимость выполненной работы заключается в том, что тензорезистивные элементы на основе электропроводящих композиционных материалов, представляющих собой полимерную матрицу полибензимидазола с наноструктурированными наполнителями, обладают углеродными 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 ±0,14%; относительно малые величины механического гистерезиса; слабая температурная зависимость электросопротивления; большое сопротивление ползучести.

Исследования выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант №14-13-00674) и Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №15-53-45041, №17-03-00074, №18-503-51017). Результаты, полученные

в ходе выполнения диссертационного исследования, ежегодно включались в отчёты по указанным проектам.

#### Методология и методы исследования

Основными методами характеризации объектов исследования были: методы сканирующей просвечивающей электронной микроскопии, И метод рентгенодифракционного анализа, метод спектроскопии комбинационного рассеяния инфракрасной спектроскопии, фотонсвета, метод метод корреляционной спектроскопии, метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. В качестве основных методов исследования использовались следующие. Измерение электронных транспортных свойств – экспериментальные методы исследования температурных зависимостей электросопротивления с метрологически аттестованных применением контрольно-измерительных приборов высокого класса точности. Измерение тензорезистивных свойств – экспериментальные методы определения характеристик тензорезисторов в соответствие со стандартом, описывающим методы определения характеристик металлических приклеиваемых тензорезисторов VDI/VDE/GESA 2635.

#### Основные 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 полибензимидазол композитах В малослойный (ОПБИ-МСГ) графен 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 ±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 ±0,14%.

#### Степень достоверности результатов проведённых исследований

Достоверность представленных результатов обеспечена систематизированным подходом исследованиям привлечением к с 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 микроэлектроники Федерального И бюджетного образовательного государственного учреждения высшего «Новосибирский государственный образования технический университет» государственный Новосибирский (НГТУ, технический университет) И институтских семинарах В Федеральном государственном бюджетном науки Институте неорганической химии им. А. В. Николаева учреждении Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), а также на следующих международных и российских научных конференциях:

1.«Microelectronics, Electronics and Electronic Technology / MEET»(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. «12<sup>th</sup> 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. «Ш 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.).

#### Публикации

По материалам диссертации опубликовано 12 печатных научных работ, из них 3 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 1 статья в зарубежном научном журнале, индексируемом Web of Science, и 1 статья в российском журнале, переводная версия которого индексируется Web of Science, и 9 – тезисы

международных и российских конференций (включая 3 расширенных тезисов в рецензируемых сборниках).

#### Личный вклад автора в получение результатов

В диссертационной работе изложены результаты, полученные автором самостоятельно и в соавторстве. Определение и постановка цели и задач работы, выбор методов исследования осуществлялись автором совместно с научным руководителем и научным консультантом.

Получение экспериментальных образцов ИЗ синтезированных В ИНХ СО РАН порошков халькогенидов переходных металлов, a также характеризация экспериментальных образцов, исследуемых в диссертации, были Для измерения осуществлены автором. температурных зависимостей электросопротивления экспериментальных образцов автором диссертации был спроектирован и изготовлен держатель для погружения в транспортные сосуды Дьюара с жидким гелием или азотом. Для исследования тензорезистивного эффекта автором диссертации была разработана и изготовлена установка с упругим элементом в виде балки равного сопротивления изгибу с возможностью в рамках одного эксперимента проводить измерения по циклу сжатие-растяжение. Проведение экспериментов по измерению температурных зависимостей электросопротивления исследованию эффекта И тензорезистивного В экспериментальных образцах осуществлялось автором. Остальные эксперименты были проведены при непосредственном участии автора.

Анализ результатов экспериментов ПО исследованию электронного транспорта осуществлялся автором совместно с научным консультантом и Лаборатории физики ИНХ СО РАН, сотрудником низких температур Лавровым А. Н. Совместно с научным руководителем и научным консультантом выполнял анализ и обобщение получаемых результатов, автор а также осуществлял подготовку графических материалов и написание статей по результатам исследований. Результаты, представленные в диссертационной работе, докладывались автором лично.

### 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.

#### ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

# 1.1 Механизмы электронного транспорта в неупорядоченных средах на основе углеродных наноструктурированных материалов

Исследование механизмов электронного транспорта в неупорядоченных средах занимает отдельное положение в области физики твёрдого тела. Понимание физической сущности процессов электронного транспорта в структурах различного типа и чёткие представления об исследуемом объекте помогают выбрать тот или иной математический аппарат, то есть ту или иную зарекомендовавшую себя модель электронного транспорта, для количественного Так экспериментальных данных. наоборот, описания И полученные экспериментальные данные позволяют получить или уточнить информацию о структуре исследуемого объекта и о механизме электронного транспорта. Для различных материалов характерны своя морфология и соответственно свой механизм электронного транспорта. В таких системах как углеродные нанотрубки, графен, высокорасщеплённые графиты, аморфный графит, механизмы проводимости могут иметь различный характер – от баллистического транспорта и обычной металлической проводимости до флуктуационноиндуцированного туннелирования, прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка и более экзотических механизмов [1]. Наличие беспорядка в таких системах является определяющим фактором в общем поведении всей системы.

В качестве обзора по исследованиям электронного транспорта в неупорядоченных средах рассмотрен наиболее яркий и наиболее изученный представитель наноструктурированных углеродных материалов – одностенные углеродные нанотрубки. Обзор включает экспериментальные и обзорные работы по исследованию механизмов проводимости в образцах, представляющих собой разупорядоченные массивы ОУНТ большой и малой толщин. Под массивом большой толщины подразумевается такой массив, в котором образуется перколяционная сетка из металлических ОУНТ, все остальные скорее стоит относить к массивам малой толщины.

Исследование электронного транспорта в масштабах экспериментальных составляющих образов, превышающих размеры элементов, например, нанотрубок, определяется контактами между такими составляющими. Приведём пример для одностенных углеродных нанотрубок. ОУНТ представляют собой монослой углерода (графен) свёрнутый в трубку, и в зависимости от хиральности и направления сворачивания, имеют полупроводниковые или металлические свойства. При этом 1/3 возможных вариантов сворачивания соответствует металлическим ОУНТ, остальные – полупроводниковым [2]. В достаточно больших по толщине массивах ОУНТ («buckypaper») электронный транспорт осуществляется через перколяционные сети протекания по металлическим ОУНТ, при этом между трубками имеются потенциальные барьеры, которые дают дополнительный вклад в электросопротивление всей сети. В тонких по толщине массивах пути протекания включают в себя полупроводниковые ОУНТ. Характерные для таких массивов температурные зависимости проводимости, нормированной на проводимость при комнатной температуре, приведены на Рисунке 1. На зависимости видно, что для большого по толщине массива при комнатной температуре имеет место металлический ход температурной зависимости, но при температурах меньше 200 К проводимость начинает уменьшаться. Это связано с наличием беспорядка в сети, который приводит к так называемой туннельной проводимости обусловленной тепловыми флуктуациями. Данный механизм впервые был предложен Шенгом (Ping Sheng) в работах [3, 4], схематически показан на Рисунке 2. Данный механизм предложен для проводящих областей с делокализованными носителями заряда, разделёнными тонкими барьерами, через которые происходит квантовое туннелирование. Эффект тепловых флуктуаций заключается в том, что повышение температуры приводит к увеличению количества электронов с более высокой энергией, для которых высота туннельного барьера меньше и соответственно выше вероятность туннелирования (см. Рисунок 2). То есть тепловые флуктуации увеличивают

туннельный транспорт, и при достаточно высоких температурах транспорт осуществляется за счёт термической активации носителей, надбарьерного прохождения.



Рисунок 1 – Температурная зависимость проводимости, нормированной на проводимость при температуре 300 К, для массива ОУНТ большой толщины («buckypaper» – красные кружки) и тонких массивов ОУНТ [1]. Для массива ОУНТ большой толщины аппроксимация экспериментальных данных соответствует металлической зависимости и затем флуктуационно-индуцированной туннельной проводимости. Для тонких сетей ОУНТ аппроксимация соответствует прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка



Рисунок 2 – Схематическое представление туннельной проводимости обусловленной тепловыми флуктуациями [1]. Туннелирование осуществляется через тонкий барьер между металлическими областями с делокализованными носителями заряда. Тепловые флуктуации увеличивают туннельный транспорт. При достаточно высоких температурах транспорт осуществляется за счёт термической активации носителей

Вообще здесь следует отметить, что отдельные ОУНТ не имеют беспорядка как такового, в них имеется ряд характерных дефектов, таких как вакансии и структурные дефекты. Влияние же беспорядка играет доминирующую роль в массивах (или сетях) ОУНТ [1, 5, 6]. При этом при увеличении степени беспорядка может наблюдаться переход от флуктуационно-индуцированной туннельной проводимости к туннельной прыжковой проводимости, как было показано в работе [7]. В данной работе массив ОУНТ толщиной 40 мкм облучали пучком ионов <sup>12</sup>С<sup>4+</sup> (энергия ионов 23 МэВ), что приводило к увеличению структурных дефектов в образце. Температурная зависимость проводимости образцов при увеличении дозы облучения постепенно изменялась OT металлического вблизи комнатной и флуктуационно-индуцированного при понижении температуры характера к трёхмерной прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (см. Рисунок 3). В качестве иллюстрации влияния контактного электросопротивления между отдельными ОУНТ В разупорядоченном массиве ОУНТ на механизм электронного транспорта на Рисунке 4 приведена зависимость для неотожжённого и отожжённого тонких массивов ОУНТ, полученных из дисперсий в н-бутиламине [8]. В данном случае для отожжённого образца при низких температурах наблюдается отклонение от прыжковой проводимости. Авторы объясняют это вымораживанием прыжкового механизма проводимости и добавкой вклада, соответствующего металлической зависимости R(T), который относят к малому числу путей протекания через только металлические ОУНТ, разделённые барьерами, и что температурный эффект от флуктуационно-индуцированной туннельной проводимости будет незначителен при наличии прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка при более высоких температурах.



Рисунок 3 – Слева – температурная зависимость проводимости образцов массивов ОУНТ (массив разупорядоченных ОУНТ толщиной 40 мкм), облучённых ионами <sup>12</sup>C<sup>4+</sup> с дозой указанной рядом с зависимостями в единицах 10<sup>13</sup> ионов/см<sup>2</sup>. Красные кружки и темно-жёлтые квадраты соответствуют необлучённому образцу при охлаждении с протекающим в образце током 0,5 мА и при отогревании с током 1 мА соответственно. Аппроксимация для образцов с дозами 0 и 1 соответствует модели флуктуационно-индуцированного туннелирования с добавкой, соответствующей металлической зависимости *R*(*T*); для остальных – флуктуационно-индуцированное туннелирование с добавкой прыжковой проводимости. Справа – демонстрация трёхмерной прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, наблюдаемой в образцах, меньшие наклоны наблюдаются при высоких и низких температурах. Приведённые зависимости и описание к ним взяты в работе [7]

Данный обзор экспериментальных работ показывает, что описание наблюдаемых в эксперименте тех или иных механизмов проводимости является возможным с помощью определённого математического аппарата, однако это возможно лишь в том случае, если объектом исследования является сплошная однородная среда. В случае же композиционных материалов применение соотношений, описывающих те или иные механизмы проводимости в сплошной однородной среде, к экспериментальным данным может позволить получить качественное представление о механизме электронного транспорта без обращения к точным соотношениям.



Рисунок 4 – Температурная зависимость нормированной проводимости для тонкого неотожжённого (чёрные треугольники) и отожжённого (красные кружки) массива ОУНТ, в координатах трёхмерной прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. Для отожжённого образца при низких температурах имеет место металлический вклад (аппроксимация моделью прыжковой проводимости с добавкой металлической зависимости). На вставке показано экспоненциальное отклонение за счёт активационного вклада при высоких температурах. Приведённая зависимость и описание к ней взяты в работе [8]

# 1.2 Тензорезистивный эффект в полимерных композиционных материалах

В последнее время большое распространение находят новые функциональные материалы для гибкой электроники. При этом большое количество исследовательских групп занимается исследованием полимерных композиционных материалов для применения в качестве тензорезистивных элементов. Принцип работы тензорезистивных элементов заключается в изменении их электрического сопротивления при деформации. С момента обнаружения в конце 19-го века британским физиком Уильямом Томсоном

эффекта изменения электрического сопротивления металлической проволоки при её удлинении металлические тензорезисторы находят повсеместное применение при измерении механических величин, таких как сила, давление, деформация, крутящий момент и т.д. С развитием исследований полупроводниковых материалов, после того, как данный эффект был обнаружен в классических германии [9], полупроводниках, кремнии И многими высказывалось предположение о том, что полупроводниковые тензорезисторы вытеснят с рынка металлические тензорезисторы за счёт большего на порядок коэффициента тензочувствительности. Однако с развитие микроэлектроники стало возможным с высокой точностью регистрировать слабые выходные сигналы металлических тензорезисторов. Преимущества металлических тензорезисторов перед температурной полупроводниковыми, заключающиеся В стабильности, линейности выходных характеристик, устойчивости к длительным циклическим нагрузкам, позволили им сохранить значимую позицию в области тензометрии, где важны высокая точность и стабильность измерений [10, 11], например, в областях самолётостроения и исследования прочности реальных летательных Что нагрузках. аппаратов при динамических И статических касается полупроводниковых тензорезисторов, то с развитием полупроводниковых технологий они нашли применение в микроэлектронике [10-14]. Однако области применения, существуют реальные И потенциальные где ΗИ металлические ни полупроводниковые тензорезисторы применены быть не могут. Так, например, в областях, где требуется измерение линейных деформаций более 1%, классические тензорезисторы напрямую использовать невозможно, поскольку такие деформации больше порога пластических деформаций применяемых в производстве металлов, а применяемые в производстве тензорезисторов полупроводники при таких деформациях разрушаются. Так и в случаях, когда к точности измерений выдвигаются не высокие требования, на смену классическим тензорезисторам могут прийти тензорезисторы на основе новых функциональных материалов, таких как полимерные композиционные материалы. Основываясь на большом количестве опубликованных в литературе работ, можно судить также о

том, что такие материалы либо уже находят, либо в ближайшее время найдут применение в так называемой гибкой электронике, то есть в производстве тензорезисторов на гибких подложках [15-20].

Внимание широкого круга исследователей привлекают материалы для тензорезисторов на основе полимерных подложек или матриц с проводящими наполнителями, причём в качестве полимерных матриц на сегодняшний день был полимеров, эпоксидная использован ряд таких как смола, полистирол, полиметилметакрилат, термопластичный полиуретан и многие другие [21]. В наполнителей наибольшую качестве популярность имеют наноструктурированные углеродные материалы, такие как одностенные и многостенные углеродные нанотрубки, графитовые нанопластины или так называемые малослойные графены (восокорасщеплённый графит) [21-31].

Как было сказано выше, коммерческие тензорезисторы выполняются на основе металлических и полупроводниковых чувствительных элементов. Один из тензорезистивного эффекта, коэффициент основных параметров тензочувствительности, для металлов составляет от 2 до 6, для полупроводников абсолютное значение от 40 до 200 [10, 12, 32]. Тензорезистивный эффект в металлах связан с изменением их геометрии. В полупроводниках эффект связан в основном с изменением удельного электросопротивления за счёт изменения кристаллической решётки под действием деформации, величина зависит от типа проводимости материала и дозы легирования [32]. Что касается работ по исследованию композиционных материалов с углеродными наполнителями, то получаемые значения коэффициента тензочувствительности от работы к работе меняются в широком диапазоне в зависимости от типа углеродного наполнителя, способа формирования композита и исследуемого диапазона деформаций. Так, например, композиты на основе аэрогеля из графена и полидиметилсилоксана имеют коэффициент равный 61,3 [33], причём концентрация предшественника влияет на его величину; графеновые нанопластины (graphene nanoplatelets) в матрице эпоксидной смолы проявляют тензочувствительность на уровне 56,7 [34]; тензочувствительность аминофункционализированных нанопластин графена

(amino-functionalized graphene nanoplates) в матрице эпоксидной смолы составляет 45 [35]; композиты на основе углеродных нанотрубок порядка имеют тензочувствительность от нескольких единиц до 25 [17, 18, 36, 37]; CVD графен (графен, полученный химическим осаждением из газовой фазы, CVD - chemical vapor deposition) на подложках полидиметилсилоксана имеют коэффициент 6,1 [38]; другие композиты на основе полимеров и углеродных наполнителей в среднем имеют схожие значения. При этом коэффициент тензочувствительности таких композиционных материалов при их формировании может меняться путём изменения концентрации наполнителя. Так, например, в экспериментальной работе [39] сообщается о коэффициенте в плёнках PECVD графена (графена, полученного плазмохимическим осаждением из газовой фазы, PECVD – plasmaenhanced chemical vapor deposition) состоящих из упакованных наноостровков графена, достигающем значений 300 И зависящем от поверхностного электросопротивления образцов, которое в свою очередь зависит от количества таких островков и как результат толщины получаемых плёнок, причём природу тензорезистивного эффекта авторы связывают с изменением туннельного тока через барьеры, образованные контактными электросопротивлениями между наноостровками. Наибольшие значения тензочувствительности в литературе сообщаются для графеновых тканей (GWFs – graphene woven fabrics) на полимерной подложке или встроенных в поверхность полимерной подложки полидиметилсилоксана – порядка 10<sup>3</sup> при деформациях 2-6% и до 10<sup>6</sup> при бо́льших деформациях [40]. Такие большие значения коэффициента связаны с тем, что в отличие от плёнок графена, такие графеновые ткани имеют высокую плотность образования трещин в структуре, и электросопротивление таких тканей экспоненциально возрастает при растяжении за счёт обрыва путей протекания в образцах. Схема получения плёнок фотографии описанных И ИХ деформированного образца приведены на Рисунке 5. Модель разрушения образцов И численный изменения электросопротивления расчёт образца Рисунке 6. деформированного приведены Поскольку на тензорезистивный эффект здесь связан с обратимым разрушением путей

протекания, то к недостатку работы стоит отнести то, что данные по устойчивости таких плёнок приводятся только до 100 циклов нагрузки.



Рисунок 5 – а) Схема получения плёнок графеновых тканей на подложке полидиметилсилоксана (ПДМС); б) фотография образца; в) серия фотографий, демонстрирующих образование трещин в структуре образца; г) фотография образца деформированного большими деформациями (20 и 50%) [40]

Причины возникновения тензорезистивного эффекта в композиционных материалах в литературе авторы, как правило, связывают с изменениями расстояния между частицами проводящей фазы. При растяжении чувствительных элементов от изменения расстояния между частицами зависит величина туннельного тока или же количество путей протекания тока в образцах. Таким образом, в научной литературе можно проследить тенденцию к модификации способов формирования композитов путём изменения размеров частиц проводящей фазы и их взаимной ориентации в матрицах или на подложках полимеров. Однако при этом далеко не всегда авторы приводят устойчивость образцов к длительным статическим и динамическим нагрузкам, что важно с практической точки зрения.



Рисунок 6 – а) Схема структуры поликристаллического графена (сверху) и зависимость критической деформации, при которой частицы перестают перекрываться или образуются трещины, от размера частиц. б) Эквивалентная схема для оценки электросопротивления образца с заданными трещинами.
в) Пути протекания через разрушенный образец. г) Рассчитанные значения изменения электросопротивления образца различных конфигураций [40]

Рассматривая возможность практических применений композиционных материалов на основе полимерных матриц в качестве тензорезистивных элементов необходимо обращать внимание на следующие важные механические характеристики полимеров: прочность на сжатие и на разрыв, усталостная прочность, модуль упругости, граница между упругими и пластическими деформациями, сопротивление Наряду ползучести. с механическими характеристиками с технологической и прикладной точек зрения важными являются химическая стабильность и температурные характеристики. Указанные механические характеристики определяют максимально допустимые напряжения

и деформации; усталостная прочность определяет возможность использования полимера или матрицы на его основе в течение длительного времени и большого количества циклов нагрузки; сопротивление ползучести определяет возможность использования композитов при длительных статических нагрузках. Химическая стабильность определяет рамки технологических процессов создания тензорезисторов, температурные характеристики определяют температурный диапазон применения.

По указанным характеристикам среди прочих полимеров явно выделяется полибензимидазол [41-43]. Так, ПБИ обладает наилучшими механическими характеристиками и устойчивостью таких характеристик при температурах до 320°С на воздухе в течение длительного времени, более 200 ч, с возможностью кратковременных нагревов до 500°С, при этом в литературе сообщается о сохранении механических характеристик при температуре –196°С [44]. Стоит указать, что такие температуры являются рекордными среди полимеров с подходящими для тензорезисторов механическими характеристиками. Несмотря на то, что исследован ряд полимеров для тензорезистивных композитов, в литературе не удалось найти исчерпывающих работ по исследованию композитов на основе ПБИ. Среди механических характеристик ПБИ стоит выделить усталостную прочность, которая заключается в возможности нагружения ПБИ вплоть до 10<sup>7</sup> циклов напряжениями 56 МПа, что соответствует деформациям порядка 0,95% (модуль упругости ПБИ равен 5,9 ГПа) [41]. Количество циклов 10<sup>7</sup> соответствует верхнему порогу стандартных исследований нагрузки металлических тензорезисторов [45]. На Рисунке 7 приведена иллюстрация, взятая в открытом источнике в сети Интернет, оригинал размещён на сайте (Mitsubishi компании Quadrant Group Chemical) [46], отображающая преимущества ПБИ среди прочих коммерчески доступных полимеров.



Рисунок 7 – Иллюстрация механических, температурных и химических свойств полимеров, оригинал изображения и подписей к нему размещены на сайте компании Quadrant Group (Mitsubishi Chemical) [46]

# 1.3 Механизмы электронного транспорта в халькогенидах переходных металлов

Халькогениды переходных металлов привлекают внимание исследователей ещё с середины прошлого столетия, и обзорные работы по электрофизическим свойствам публиковались уже в конце 60-х годов. Однако в последние два десятилетия интерес к данному классу материалов проявляется с новой силой, в большей степени благодаря открытию нобелевских лауреатов Гейма и Новосёлова уникальных свойств графена. Поскольку ΧΠΜ являются родственными графиту, в случае атомарного слоя – графену, соединениями, то количество работ по получению монослойных образцов ХПМ и исследованию электрофизических и химических свойств таких объектов в сравнении с объёмными материалами неуклонно растёт. Большая часть всех опубликованных работ относится к междисциплинарным материаловедческим исследованиям, на втором месте идёт прикладная физика.

В качестве обзора по исследованиям электронного транспорта в ХПМ рассмотрен наиболее яркий представитель класса ХПМ дисульфид молибдена MoS<sub>2</sub>, обзор включает работы по исследованию электронного транспорта в

образцах такого соединения различной морфологии. Объёмные дихалькогениды переходных металлов (ДХПМ) являются непрямозонными полупроводниками. При этом при уменьшении толщины до одного структурного слоя ширина запрещённой зоны увеличивается и, более того, ДХПМ VI группы становятся прямозонными [47]. Иллюстрация изменения зонной структуры при переходе от объёмного к монослойному MoS<sub>2</sub> приведена на Рисунке 8.



Рисунок 8 – Теоретический расчёт зонной структуры MoS<sub>2</sub> при переходе от объёмного к трёх-, двух- и монослойному MoS<sub>2</sub> (слева-направо) [48]

В первых работах по исследованию монокристаллических ХПМ энергия активации проводимости указывалась с достаточно большим разбросом [49, 50], что связано было, в первую очередь, с отличием в разных исследовательских группах качества кристаллов. На сегодняшний день экспериментальные и теоретические работы дают значение ширины запрещённой зоны 1,2 эВ для объёмного монокристаллического и 1,8 эВ для монослойного MoS<sub>2</sub> [51]. Исследование модификации электрофизических свойств путём замещения атомов металла в структуре ДХПМ проводится с первых работ по изучению ДХПМ. Так, в обзоре [49] приводятся работы по изучению WSe<sub>2</sub> и MoSe<sub>2</sub> с замещениями атомов W и Mo на Ta, Nb и Re.

Несмотря на то, что управление электрофизическими свойствами материалов допированием электронодонорными или акцепторными атомами широко известно, в каждом конкретном случае могут быть особенности, обусловленные природой материала и допирующих элементов. Так, в работе [52] исследование проведено экспериментальное электронного транспорта В дисульфиде молибдена MoS<sub>2</sub> с неизовалентными замещениями в катионной подрешётке атомов Мо на электронодефицитные, акцепторные, атомы Nb и электронодонорные атомы Re:  $Mo_{1-x}Nb_xS_2$  и  $Mo_{1-x}Re_xS_2$ , где x = 0, 0,05, 0,10 и 0,15. Nb Замещение сопровождается атомами уменьшением удельного электросопротивления с изменением характера температурных зависимостей электросопротивления с полупроводникового на металлический. Изменения по сравнению с MoS<sub>2</sub> составляют 5 – 6 порядков по величине. При этом замещение атомами Re хоть и приводит к уменьшению удельного электросопротивления на 3 - 4порядка, но при этом допированные образцы такие остаются полупроводниками. Температурные зависимости удельного электросопротивления таких твёрдых растворов приведены на Рисунке 9. На основании полученных экспериментальных данных авторами данной работы было сделано предположение о том, что в случае твёрдых растворов Mo<sub>1-x</sub>Re<sub>x</sub>S<sub>2</sub> возникает дополнительный подуровень, образованный состояниями Re d<sup>3</sup> внутри запрещённой зоны. В рамках такого предположения было объяснено уменьшение величины эффективной энергии активации проводимости. При этом тот факт, что увеличение концентрации Re выше x = 0,05 сначала приводит к увеличению удельного электросопротивления, а в дальнейшем не приводит к изменению вообще, авторы объяснили тем, что атомы Re могут иметь тенденцию к образованию металлокластеров. Тенденция атомов Re образовать связи друг с другом и образовывать тем самым металлические кластеры, и приводит, по мнению авторов к исключению их из электронного транспорта. В случае Мо<sub>1</sub>.  $_xNb_xS_2$  электронодифицитные атомы Nb в решётке MoS<sub>2</sub> генерируют дырки в зоне проводимости Mo d<sup>2</sup>. Схематически зонная диаграмма для изученных твёрдых растворов приведена на Рисунке 10.

Впоследствии данное обоснование наблюдаемых экспериментальных зависимостей было подтверждено с помощью экспериментального исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и численными DFT расчётами (density functional theory – теория функционала плотности) в работе [53]. На Рисунке 11 показаны плотности состояний для твёрдых растворов Mo<sub>0,90</sub>Re<sub>0,10</sub>S<sub>2</sub> с эквидистантными одиночными атомами рения и металлокластерами.



Рисунок 9 – Температурная зависимость удельного электросопротивления MoS<sub>2</sub> (красная кривая) и твёрдых растворов Mo<sub>1-x</sub>Re<sub>x</sub>S<sub>2</sub> (синие кривые) и Mo<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>S<sub>2</sub> (зелёные кривые) [52]



Рисунок 10 – Схематическое представление зонной диаграммы слева направо:  $MoS_2, Mo_{1-x}Re_xS_2 \text{ и } Mo_{1-x}Nb_xS_2$  [52]



Рисунок 11 – Плотность электронных состояний (DOS) твёрдого раствора Мо<sub>0,90</sub>Re<sub>0,10</sub>S<sub>2</sub> с эквидистантными одиночными атомами рения (а), димерами Re<sub>2</sub> (б) и ромбическими Re<sub>4</sub> металлокластерами рения (в). Общая DOS показана черной линией, валентные состояния Mo4*d*- и Re5*d*- показаны синим и красным цветом соответственно [53]

#### Выводы по главе 1

На основе литературного обзора показано, 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. Показано, что для создания элементов сенсорной электроники перспективными являются также и халькогениды переходных металлов и композиты на основе наноструктурированных ХПМ.

Необходимость исследований полимерных композиционных материалов для сенсорной электроники обусловлена тем, что такие материалы являются, пожалуй, единственными возможными элементами для гибкой электроники, которая в последние годы развивается всё активнее. Так, из анализа литературы можно заключить, что данные материалы либо уже находят, либо в ближайшее время найдут применение в производстве тензорезисторов на гибких подложках. При этом не во всех работах исследуются механизмы электронного транспорта в чувствительных элементах, однако такие исследования наряду с тем, что они являются информативным методом для получения дополнительных данных о структуре и морфологии экспериментальных образцов, они также могут дать информацию дополнительную для установления природы проявляемого

тензорезистивного эффекта. Несмотря перспективность на полимерных композитов известные в литературе исследования ИХ свойств являются небольшом фрагментарными, так, например, только в количестве работ исследуется устойчивость тензорезистивных характеристик композитов К длительным динамическим и статическим нагрузкам.

Что касается халькогенидов переходных металлов, то в последнее время они привлекают всё большее внимание с точки зрения исследования фундаментальных свойств и прикладных направлений в качестве возможных элементов для электроники.

Поскольку исследования свойств указанных материалов являются фрагментарными, это 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 проблем эффективного их применения.

### ГЛАВА 2 ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

## 2.1 Получение композитов на основе полибензимидазола с малослойным графеном и графитовыми нанопластинами в качестве наполнителей и их характеризация

Синтез ОПБИ и композиционных плёнок на его основе, исследованных в диссертационной работе, и их характеризация осуществлялись в Лаборатории Байкальского химии полимеров института природопользования CO PAH (БИП СО РАН), г. Улан-Удэ Институте неорганической И В химии им. А. В. Николаева СО РАН (ИНХ СО РАН), г. Новосибирск. В качестве полимерной матрицы для малослойного графена и графитовых нанопластин был выбран один из представителей класса полибензимидазолов поли-2,2'-поксидифенилен-5,5'-бисдибензимидазолоксид (ОПБИ). Подробности синтеза и характеризации образцов можно найти в работе [54] и работах [55-58], опубликованных в соавторстве с автором диссертации.

Для получения композиционных плёнок предшественником графитовых нанопластин (ГНП) был коммерческий природный графит с размером частиц менее 200 мкм (ч.д.а.) фирмы Merck. Предшественником наполнителя малослойного графена (МСГ) был МСГ, синтезированный в Лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов ИНХ СО РАН.

Для получения дисперсий ГНП смешивались 8 г графита с 80 мл N-метил-2пирролидона (МП) (концентрация = 100 мг/мл) и подвергались ультразвуковой обработке в течение 10 ч. Был использован ультразвуковой технологический диспергатор «Волна» типа УЗТА-0.4/22-ОМ (мощность ультразвуковых колебаний 400 Вт, частота 22 кГц). Полученную дисперсию центрифугировали на скорости 500 об/мин в течение 1 ч в лабораторной центрифуге UC-1536E. Супернатант (порядка 70%) отфильтровывали на фторопластовом фильтре Владисарт с размером пор 0,2 мкм. Осадок редиспергировали в 40 мл МП в течение 10 ч. Полученная дисперсия центрифугировалась на скорости 500 об/мин в течение 2 ч. Для получения композитных плёнок использовалось порядка 70% дисперсии, отобранных пипеткой. Толщина частиц ГНП получаемых таким способом была определена методом атомно-силовой спектроскопии и составляет порядка 10 нм [54].

Подробности синтеза малослойного графена описаны в работах [59-61]. В предшественника МСГ служило интеркалированное соединение качестве трифторидом фторированного графита (полифториддиуглерода) С хлора идеализированного состава C<sub>2</sub>F·xClF<sub>3</sub>, синтезированное в Лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов ИНХ СО РАН. Полученное соединение помещалось в кварцевую трубку длиной 200-300 мм диаметром 30-40 мм, которая вставлялась на 30 с в предварительно разогретую до 800°С трубчатую печь. Такой термический удар приводит к мгновенному разложению предшественника. Полученный продукт анализировался рядом методов. По данным рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света была установлена графитовая природа твёрдых частиц, образующихся в результате описанной выше реакции. Из данных рентгенофазового анализа (РФА) с использованием уравнения Шеррера была проведена оценка средней толщины графитовых пачек. Для МСГ она составляет 3-4 нм, что соответствует 9-12 структурным слоям [60, 61]. Для частиц наблюдается увеличенное межслоевое расстояние 3,47 Å (по сравнению с 3,35 Å для графита и известных расширенных графитов), что авторы синтеза МСГ связывают с возможным присутствием остаточных атомов фтора в межслоевом пространстве МСГ. Дисперсии МСГ получали диспергированием необходимого количества МСГ в 2% растворе ОПБИ в МП. Диспергатор использовался тот же, что и для получения дисперсий с ГНП. Полученные дисперсии центрифугировали на скорости 500 об/мин в течение 1 ч. Поскольку осадок практически не выпадал, использовалось порядка 90% дисперсии для получения композитных плёнок.

Формирование композитных плёнок с ГНП и МСГ осуществлялось по одинаковой методике: дисперсии выливались на стеклянные пластины и высушивались при температуре 70-80°С в течение 24 ч. Затем плёнки снимались с

пластин и дополнительно высушивались в вакууме при температуре 100°С в течение 24 ч и на воздухе при 200°С в течение 2 ч для удаления остатков растворителя. Максимальными концентрациями наполнителей были 2,00 и 45% для МСГ и ГНП соответственно. Выше этих концентраций получались нестабильные дисперсии, происходило слипание частиц наполнителей (коагуляция) и выпадение их в осадок в течение нескольких часов. Остальные полученные дисперсии оставались стабильными без выпадения осадка в течение одного месяца и более. Эффект Тиндаля наблюдался во всех случаях.

В данной работе были исследованы плёнки с массовыми концентрациями МСГ 0,10, 0,25, 0,75 и 2,00% и концентрациями ГНП 17, 30, 40 и 45%. Здесь и далее плёнки композитов будут обозначаться как ОПБИ-А-Б, где А – аббревиатура наполнителя, Б – массовая концентрация наполнителя, выраженная в %. Толщина плёнок варьировалась от 30 до 50 мкм. Толщина определялась плоскостным микрометром и микрометром стрелочного типа. Равномерность толщины исследованных плёнок проверялась на полосках размером около 5×10 мм<sup>2</sup>. Значения толщин композитных плёнок представлены в Таблице 1, откуда следует, что отклонение толщин плёнок не превышает 5 мкм, или 15%. Фотографии плёнок ОПБИ-МСГ-2,00 и ОПБИ приведены на Рисунке 12.

Для исследования морфологии поверхности образцов плёнок ОПБИ и ОПБИ с наполнителем использовался метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), на базе ИНХ СО РАН был использован сканирующий электронный микроскоп ТМ-3000 в режиме фазового контраста. На Рисунке 13 приведены характерные микрофотографии образцов полученных плёнок. Микрофотографии образцов плёнки ОПБИ-МСГ-2,00 были получены для торцов образцов, полученных сколом плёнки, охлаждённой до температуры 77,4 К, и комнатной температуре – Рисунок 13 а) и б) срезом скальпелем при Ha Рисунках 13 в) соответственно. И г) приведены микрофотографии поверхностей образцов плёнок ОПБИ-МСГ-2,00 и ОПБИ. Толщины плёнок, полученные с использованием масштабной шкалы на микрофотографиях,

совпадают в пределах погрешности с результатами, полученными при помощи микрометра и приведёнными в Таблице 1.

Морфология образцов была изучена с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на базе Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН на микроскопе JEM-2010 microscope (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ с разрешением 0,14 нм. Образцы для исследования были подготовлены путём размещения на перфорированной углеродной подложке, закреплённой на медной сетке, с помощью ультразвукового диспергатора УЗД-1Уч2. Характерные изображения приведены на Рисунке 14.

Для анализа электронного транспорта в композитах ОПБИ-МСГ был дополнительно подготовлен объёмный образец МСГ. Объёмный образец МСГ был получен прессованием 15,6 мг пухообразного порошка МСГ в пресс-форме диаметром 10 мм при давлении внутри таблетки порядка 0,5 ГПа. Была получена таблетка толщиной порядка 0,12 мм.

Таблица 1 – Толщины полученных плёночных композитов ОПБИ-ГНП-Б и ОПБИ-МСГ-Б, где Б – концентрации наполнителей, выраженные в % (масс.)

| Композит      | Средняя толщина, мкм | Разброс, мкм |
|---------------|----------------------|--------------|
| ОПБИ-ГНП-17   | 49                   | ±3           |
| ОПБИ-ГНП-30   | 37                   | $\pm 4$      |
| ОПБИ-ГНП-40   | 49                   | $\pm 3$      |
| ОПБИ-ГНП-45   | 42                   | $\pm 3$      |
| ОПБИ-МСГ-0,10 | 36                   | $\pm 5$      |
| ОПБИ-МСГ-0,25 | 29                   | $\pm 4$      |
| ОПБИ-МСГ-0,75 | 37                   | ±3           |
| ОПБИ-МСГ-2,00 | 33                   | ±3           |



Рисунок 12 – Фотография плёнок ОПБИ-МСГ-2,00 (слева) и ОПБИ (справа)



Рисунок 13 – Микрофотографии образцов плёнки ОПБИ-МСГ-2,00: а) и б) скол плёнки, охлаждённой до 77,4 К и срез скальпелем при комнатной температуре соответственно; в) поверхность плёнки и г) микрофотография образца плёнки ОПБИ


Рисунок 14 – Микрофотографии образцов плёнки ОПБИ-МСГ-2,00, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии. Темные полоски соответствуют торцам наночастиц графита в матрице ОПБИ

# 2.2 Получение композитов в виде плёнок разориентированных одностенных углеродных нанотрубок на подложках из полиэтилентерефталата и их характеризация

Одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) и плёнки на их основе были получены в Лаборатории физикохимии наноматериалов ИНХ СО РАН. ОУНТ были синтезированы путём каталитического диспропорционирования оксида углерода (СО) на частицах железа, образующихся при разложении паров ферроцена (( $C_5H_5$ )<sub>2</sub>Fe), подробности синтеза и характеризация, приведённая ниже, опубликованы в работе [62]. Методика синтеза подробно описана в работах [63-66]. Синтез проводили при атмосферном давлении, температуре 900°С и парциальном давлении паров ферроцена около 2 Па. Методика получения массивов ОУНТ заключалась в том, что после синтеза (после реакционной зоны реактора) синтезированные нанотрубки осаждались на пластины монокристаллического кремния ориентации (100). Пластины охлаждались медным радиатором до температуры порядка 200°С.

Для получения плёнок с различным поверхностным электросопротивлением нанотрубки осаждались на кремниевые пластины 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 соответствует времени немногим выше порога протекания, характерного для использованной для синтеза установки [65]. После синтеза плёнки нанотрубок переносили на ПЭТФ подложки толщиной 0,1 мм прессованием при температуре 170°С в течение 15 мин при давлении 98 кПа. Полученные плёнки разрезали на полоски шириной 1,5 мм. Постоянство скорости осаждения нанотрубок в процессе синтеза и различные времена осаждения их на кремниевые пластины в процессе синтеза обеспечили возможность получить плёнки с различным количеством нанотрубок на единицу площади получаемой плёнки. О различном количестве нанотрубок на единицу площади получаемой плёнки говорит уменьшающееся с увеличением времени синтеза электросопротивление плёнки [65].

Образцы были исследованы с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (см. Рисунок 15). Спектры комбинационного рассеяния регистрировались для трёх длин волн возбуждения: 488 нм, 514 нм и 632 нм, соответствующих эмиссии аргонового  $Ar^{++}$  и гелий-неонового (He-Ne) лазеров. Использование разных длин волн возбуждения позволяет определять изменение частот и, следовательно, более точно определять диаметры ОУНТ. Диаметр *d* определяется по формуле для неупорядоченных плёнок с ОУНТ:

$$\omega_{\rm RBM} = 234/d + 10 \,\,({\rm cm}^{-1}),\tag{1}$$

где  $\omega_{\text{RBM}}$  – частота полосы дыхательной моды [67]. Анализ спектров комбинационного рассеяния даёт основание полагать, что образец содержит ОУНТ с диаметрами в диапазоне от 0,9 до 1,8 нм. Можно получить качественную оценку структурного состава ОУНТ соотношением интенсивностей пиков D и G, то есть I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>. Для длин волн лазера  $\lambda_1 = 488$  нм, I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> = 0,015;  $\lambda_2 = 514$  нм,

 $I_D/I_G = 0,026$ ;  $\lambda_3 = 632$  нм,  $I_D/I_G = 0,048$ . Среднее отношение  $I_D/I_G = 0,03$ . Исходя из малого значения отношения  $I_D/I_G$ , можно сделать вывод о небольшом количестве дефектов в структуре ОУНТ.

Также полученные плёнки ОУНТ были исследованы методами СЭМ и ПЭМ. Была получена серия микрофотографий. Типичные снимки приведены на Рисунках 16 и 17. Анализ полученных данных позволяет говорить о том, что образцы состояли из длинных пучков прямых ОУНТ длиной около 1 мкм. Микрофотография на Рисунке 17 показывает присутствие небольшого количества загрязнителей, предположительно частиц железа, покрытых слоем графита.



Рисунок 15 – Спектры комбинационного рассеяния образца для трёх длин волн возбуждения: 488, 514 и 632 нм



Рисунок 16 – Микрофотография ОУНТ, полученная методом сканирующей электронной микроскопии



Рисунок 17 – Микрофотография ОУНТ, полученная методом просвечивающей электронной микроскопии. Тёмные области соответствуют предположительно частицам железа, покрытым слоем графита

### 2.3 Синтез халькогенидов переходных металлов и получение экспериментальных образцов и их характеризация

Как Введении, отмечено BO наряду углеродными с наноструктурированными материалами перспективными для создания элементов сенсорной электроники являются халькогениды переходных металлов. Для исследования был выбран ХПМ состава Мо<sub>0.95</sub>Re<sub>0.05</sub>S<sub>2</sub>. Исследование данного представителя ХПМ в качестве тензорезистивного материала обусловлено тем, что для данного состава были подробно исследованы электронные транспортные свойства на объёмных образцах, полученных прессованием синтезированных поликристаллических порошков, как это было показано в Разделе 1.3. MoS<sub>2</sub> является полупроводником. Замещение атомов Мо атомами Re приводит к значительному уменьшению электросопротивления исходного MoS<sub>2</sub>, при этом полупроводниковые свойства Мо<sub>0.95</sub>Re<sub>0.05</sub>S<sub>2</sub> сохраняются.

Образцы ХПМ указанного состава были получены в Лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов ИНХ СО РАН. Подробности синтеза и характеризации исследованных в диссертационной работе образцов ХПМ можно найти в работах [68-76], опубликованных в соавторстве с автором диссертации. Поликристаллические порошки  $Mo_{0.95}Re_{0.05}S_2$ были получены запаянной ампуле. Для высокотемпературным синтезом В ЭТОГО стехиометрические навески металлов и халькогена смешивались в агатовой ступке и закладывались в кварцевую ампулу. Далее объём ампулы откачивался форвакуумным насосом, ампула запаивалась и устанавливалась в печь. Подробности, описывающие синтез, в частности стадии нагрева ампулы, можно найти в работах, указанных выше. Синтезированные порошки исследовались несколькими методами: рентгенодифракционный анализ, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, метод инфракрасной спектроскопии.

Спектры комбинационного рассеяния света для поликристаллических образцов Mo<sub>0.95</sub>Re<sub>0.05</sub>S<sub>2</sub>, синтезированного порошка и образца, полученного

фильтрованием дисперсии  $Mo_{0,95}Re_{0,05}S_2$  в растворе 45% EtOH + 55%  $H_2O$ , в сравнении с  $MoS_2$  показаны на Рисунке 18.



Рисунок 18 – Спектры комбинационного рассеяния света (длина волны излучения лазера 488 нм) Мо<sub>0.95</sub>Re<sub>0.05</sub>S<sub>2</sub>:

- 1 -образец, полученный фильтрованием дисперсии  $Mo_{0,95}Re_{0,05}S_2$  в растворе 45% EtOH + 55%  $H_2O$ ;
  - 2 поликристаллический порошок Mo<sub>0,95</sub>Re<sub>0,05</sub>S<sub>2</sub>, полученный высокотемпературным синтезом в запаянной ампуле;
  - 3 поликристаллический порошок MoS<sub>2</sub>, полученный высокотемпературным синтезом в запаянной ампуле.

Подписи были сделаны в соответствии с литературными данными [77]

Из данных, полученных методом рентгенодифракционного анализа, установлено, что дифрактограммы изоструктурны молибдениту 2H-MoS<sub>2</sub> с гексагональной пространственной группой  $P6_3/mmc$ , № 194 [78] (см. Рисунок 19). На полученных дифрактограммах видны ярко выраженные рефлексы *00l* образца, полученного фильтрованием дисперсии, остальные рефлексы отсутствуют. Из этого можно сделать вывод о том, что образцы, получаемые фильтрованием дисперсий на мембранные фильтры, хорошо текстурированы и частицы  $Mo_{0,95}Re_{0,05}S_2$  в таких образцах ориентированы преимущественно параллельно поверхности фильтра.



Рисунок 19 – Рентгеновская порошковая дифрактограмма порошка Mo<sub>0,95</sub>Re<sub>0,05</sub>S<sub>2</sub>, полученного высокотемпературным синтезом в запаянной ампуле (нижняя линия), и поликристаллического образца, полученного фильтрованием дисперсии Mo<sub>0,95</sub>Re<sub>0,05</sub>S<sub>2</sub> в растворе 45% EtOH + 55% H<sub>2</sub>O на мембранный фильтр (верхняя линия). Звёздочкой отмечен рефлекс, соответствующий мембранному фильтру Whatman Anodisc с диаметром пор 0,02 мкм, на который была отфильтрована дисперсия

Для получения дисперсии Mo<sub>0.95</sub>Re<sub>0.05</sub>S<sub>2</sub> 0,5 г синтезированного порошка было помещено в стеклянную колбу с 250 мл раствора 45% EtOH + 55% H<sub>2</sub>O и подвергалось ультразвуковой обработке в ультразвуковой ванне типа Elmasonic S40 (мощность ультразвуковых колебаний 120 Вт, частота 37 кГц) в течение 48 ч. Полученная дисперсия центрифугировалась в центрифуге Eppendorf Centrifuge 5430 c F-35-6-30 ротором на скорости 2500 об/мин в течение 25 мин. Концентрация  $Mo_{0.95}Re_{0.05}S_2$ дисперсии определялась В взвешиванием мембранного фильтра до и после фильтрования на него аликвоты, и составила C = 0,0013 моль/л.

С помощью метода фотон-корреляционной спектроскопии были определены гидродинамические диаметры частиц  $Mo_{0,95}Re_{0,05}S_2$  в получаемых вышеописанным методом дисперсиях. Для этого дисперсии доводились до сильноразбавленного состояния и исследовались на анализаторе размеров частиц в жидких средах 90Plus Particle Size Analyzer (Brookhaven, США). Средний гидродинамический диаметр частиц составил около 106 нм (см. Рисунок 20).

Поликристаллические образцы из дисперсий были получены двумя способами. Первый – вакуумное фильтрование дисперсий на мембранный фильтр Whatman Anodisc с диаметром пор 0,02 мкм. После фильтрования образец промывался этанолом с последующей сушкой при 60°C в течение 3 ч. Вторым способом был метод распыления дисперсий на подложки. Дисперсии распылялись на предварительно разогретые до 180°C подложки. Полученные образцы высушивалась при 60°C в течение 3 ч.



Рисунок 20 — Распределение размеров частиц в дисперсии  $Mo_{0,95}Re_{0,05}S_2$  в 45% EtOH +  $55\%~H_2O$ 

# 2.4 Методика измерения температурных зависимостей электросопротивления экспериментальных образцов

Для зависимостей электросопротивления измерения температурных изготовленных образцов была спроектирована и изготовлена вставка С держателем для погружения в транспортные сосуды Дьюара с жидким гелием или азотом. Вставка проектировалась на основе используемых в Лаборатории физики низких температур ИНХ СО РАН. Схематическое изображение вставки показано на Рисунке 21. В качестве газа теплоносителя использовался гелий. Перед охлаждением вставки с образцом её внутренний объём откачивался до уровня форвакуума, и далее объём заполнялся таким количеством гелия, чтобы давление внутри вставки было избыточным по сравнению с атмосферным для того, чтобы в процессе охлаждения не происходило напускания воздуха в объём вставки. Для уменьшения градиента температуры вдоль образца и между образцом и используемым термометром сопротивления внешний кожух и держатель образца с термометром были сделаны из меди. Для подводящих проводов внутри вставки использовались провода типа ПЭТВ-2 либо ПЭШО с диаметром жилы 0,1 мм. Для уменьшения подвода тепла проводами они обматывались вокруг дополнительных двух медных шайб, которые служили тепловыми экранами, уменьшая расход жидкого гелия или азота, и дополнительно уменьшали градиент температуры в нижней части вставки. Внешний кабель сделан из проводов МГТФ, провода экранировались медной плетёнкой и закрывались ПВХ трубкой. Образцы размещались на съёмных платках с распаянными контактами для крепления к платкам, закреплённым во вставке.

В качестве источников питания использовались источник постоянного тока Keithley 6220 и источник постоянного стабилизированного напряжения Б5-70. Для измерения температуры в диапазоне от 4,2 К до 368 К использовался железородиевый термометр сопротивления с электросопротивлением в тройной точке воды  $R_0 = 50$  Ом. В качестве измерителей падения напряжения на образцах и на образцовых катушках электрического сопротивления, а также для измерения электросопротивления термометра сопротивления использовались 6,5-разрядные цифровые мультиметры Keithley 2000 со сканерной платой 2000-SCAN и Keysight 34465А. Падения напряжения измерялись на пределах мультиметров 100 мВ, 1 В и 10 В, входное электросопротивление вольтметров на этих пределах составляет более 10 ГОм.

Электрические контакты к образцам выполнялись серебряной пастой DOTITE D500. Для выполнения контактов к образцам XIIM использовалась графитовая паста «Контактол». В качестве подводящих проводников от контактов платок к контактам образцом использовались медные проволоки сечением 0,03 мм<sup>2</sup>. Медные проволоки к контактам образцов приклеивались теми же серебряной и графитовой пастами.

Для измерения электросопротивления использовалась четырёхконтактная схема. Образцы представляли собой вырезанные полоски из плёночных образцов либо выпиленные из прессованных таблеток полоски прямоугольного сечения,  $7 \times 1 \text{ MM}^2$ образцов композитов составляли В среднем порядка размеры (длина × ширина) и 7×1×1 мм<sup>3</sup> (длина × ширина × толщина) для образцов из таблеток. Токовые контакты делались полосковыми, потенциальные либо либо точечными, полосковыми ДЛЯ уменьшения контактного электросопротивления. Ток в цепи измерялся путём измерения падения напряжения на последовательно включённых в цепь образцовых катушках электрического сопротивления классом не ниже 0,01. Вольт-амперные при комнатной температуре характеристики измерялись И при низких температурах. По зависимостям электросопротивления от измеряемого падения напряжения на потенциальных контактах определялись диапазоны напряжения при которых измеряется электросопротивление образца и вклад контактного электросопротивления (контакт проводящая паста – образец) минимален, и в то же время чтобы не было разогрева образца.



Рисунок 21 – Схематическое изображение установки для измерения температурных зависимостей электросопротивления экспериментальных образцов. 1 – транспортный сосуд Дьюара; 2 – внешний медный кожух; 3 – внутренний медный экран; 4 – держатель образца и термометра сопротивления; 5 – термометр сопротивления; 6 – экспериментальный образец; 7 – тепловой экран; 8, 9 – трубки из нержавеющей стали; 10 – верхний латунный разъём с выходом к газгольдеру или камере с газообразным гелием; 11 – вакуумный уплотнитель; 12 – провода к образцу и термометру

Измерение электросопротивления термометра сопротивления проводилось в режиме четырёхпроводного измерения электросопротивления мультиметром Keithley 2000 либо Keysight 34465А. Охлаждение производилось на скорости до 3 К/мин при температурах выше 50 К, менее 1,5 К/мин при температурах ниже 30 К и не более 0,5 К/мин при температурах ниже 15 К. При этом при отогреве вставки с образцом проверялось, что при больших скоростях изменения температуры экспериментальные данные совпадали с данными, полученными при охлаждении. Из этого следует, что градиент температуры внутри вставки был достаточно мал для того, чтобы избежать погрешности измерения температурных зависимостей электросопротивления экспериментальных образцов. обусловленных разницей между температурой термометра сопротивления и температурой образца. Погрешность измерения электросопротивления термометра сопротивления при температуре 4,2 К не превышала 0,005 Ом  $(R_{T=4.2 \text{ K}} = 3.7 \text{ Om})$ , что обеспечивало погрешность измерения температуры 0,02 К. Погрешность измерения электросопротивления образца зависела от величины электросопротивления, так, для электросопротивлений меньше 1 МОм 0,05%, относительная погрешность превышала больших не ДЛЯ электросопротивлений – не более 0,5%.

Таким образом, подготовленная установка позволяла измерять температурные зависимости электросопротивления экспериментальных образцов с относительными погрешностями измерения температуры и электросопротивления менее 0,5% во всех исследуемых диапазонах.

#### 2.5 Методика исследования тензорезистивного эффекта

Для исследования тензорезистивного эффекта в экспериментальных образцах автором диссертации была спроектирована и изготовлена на базе ИНХ СО РАН установка, схематически показанная на Рисунке 22. Экспериментальные образцы крепились к изготовленным из пружинной стали балкам равного сопротивления изгибу. Данный тип балки был выбран благодаря

48

её особенности, заключающейся в том, что деформация вдоль трапециевидной области постоянная, что позволяет при должном креплении экспериментального образца к балке равномерно по длине образца его сжимать и растягивать.

Одним концом балка жестко защемлялась, свободный конец отклонялся толкателем установки, который приводился в движение кривошипно-шатунным механизмом, управляемым шаговым двигателем ДШИ 200-3-1. Управление двигателем осуществлялось с помощью персонального компьютера через драйвер Питание драйвера осуществлялось Kemo M106. двойным, симметричным источником питания GW INSTEK GPC-6030D. Балки делались из пружинной стали, модуль Юнга для расчётов был принят равным  $E = 2,15 \cdot 10^{11}$  Па. Размеры балок были следующие: общая длина – 80,5 мм; длина области защемления – 12 мм; ширина – 12 мм; длина трапециевидной части – 43 мм; длина узкой части – 25,5 мм; расстояние от линии защемления до вершины треугольника, получаемого мысленным продолжением линий боковых сторон трапеции – 66 мм. Значение максимальной деформации в трапециевидной части такого типа балки можно рассчитать по следующей формуле [79]:

$$\varepsilon_{\max} = f \cdot h/l^2, \tag{2}$$

где f – отклонение свободного конца балки, h – толщина балки, l – длина балки (расстояние от линии защемления до вершины треугольника, получаемого мысленным продолжением линий боковых сторон трапеции).

Особенность данного типа установки заключается в том, что можно исследовать зависимость электросопротивления образца от деформации в области как положительных значений деформации, так и в области отрицательных значений в рамках одного эксперимента. Для крепления образцов использовались лак ВЛ-931 и клей на основе цианакрилата. Лак использовался как для нанесения электроизоляционного слоя на балки, так и непосредственно для крепления (приклеивания) образцов. Температурная обработка лака осуществлялась по стандартной методике: лак, нанесённый на балку, высушивался на воздухе в течение от одного до полутора часов, далее балка с нанесённым лаком помещалась в камеру на два часа при температуре 80°С, два часа при 120°С и два

часа при 180°С. Клей на основе цианакрилата использовался для крепления образцов стандартной для по методике, металлических приклеиваемых тензорезисторов [80]. В случае, когда образцы крепились с помощью лака ВЛ-931, балка сначала покрывалась изоляционным слоем, лак полимеризовался, и уже после этого наносился ещё один слой для непосредственно приклеивания образца. Общая толщина двух слоёв лака и слоёв лак-клей не превышал 40 мкм. Толщина клея учитывалась при определении погрешности коэффициента тензочувствительности.



Рисунок 22 – Установка для нагружения балки равного сопротивления изгибу с закреплённым на ней экспериментальным образцом

Деформация балки была рассчитана автором диссертации при содействии сотрудников кафедры Полупроводниковых приборов и микроэлектроники Новосибирского государственного технического университета методом конечных элементов в программном продукте ANSYS для двух различных толщин балок 0,55 мм и 0,60 мм. Фотография балки с прикреплённым плёночным образцом композита ОПБИ-ГНП-40 показана на Рисунке 23. Вдоль каждого образца частично удалялся слой лака для измерения толщины балки и толщины балки с образцом для того, чтобы определить толщину балки с лаком для уточнения деформации образца. Результаты моделирования представлены на Рисунке 24. Из полученных данных была определена рабочая зона балки, от 10 до 40 мм от линии защемления. В этой области крепились образцы. Размеры образцов выбирались из соображений как можно большего соотношения длины образца к ширине для равномерного распределения деформации по образцу, но с учётом распределения деформации поверхности балки (см. Рисунок 24) и величины измеряемого электросопротивления. Деформации были посчитаны для нескольких отклонений свободного конца балки. Рассчитанные значения продольной деформации были взяты как среднее значение деформации поверхности балки в области крепления образца с учётом влияния толщины полимерного лака или клея, с помощью которых образцы крепились к балкам.



Рисунок 23 – Фотография балки равного сопротивления изгибу с нанесённым на неё плёночным образцом композита ОПБИ-ГНП-40



Рисунок 24 – Рассчитанные значения деформации поверхности балки равного сопротивления изгибу при сжатии и растяжении

За основу определения коэффициента тензочувствительности был взят стандарт для металлических приклеиваемых тензорезисторов [45]. На Рисунке 25 отображена временная зависимость деформации поверхности балки в течение одного цикла сжатие-растяжение. Ступеньки соответствуют рассчитанным значениям деформации, соединительные прямые линии показаны для наглядности. В эксперименте в области этих соединительных линий находились ступеньки, соответствующие неплавному движению толкателя, приводимого в движение, как описано выше, шаговым двигателем. Тарировка установки была осуществлена путём приклеивания к балкам металлических проволочных приклеиваемых тензорезисторов типа ПКС-7-120 и ПКС-8-120. В течение

10-минутных нескольких циклов сжатия-растяжения интервалами С ДЛЯ наблюдения дрейфа между нагружениями регистрировалось электросопротивление тензорезисторов. Так же была измерена часовая ползучесть тензорезисторов. Тензорезисторы приклеивались балкам, данных к предварительно покрытым слоем ВЛ-931, клеем на основе цианакрилата. Из полученных зависимостей (см. Рисунок 26) можно сделать вывод о том, что для получения максимально приближенного к истинному значению коэффициента образцов тензочувствительности экспериментальных следует учитывать расстояние, на котором образец находится от средней линии конкретной балки. Коэффициент тензочувствительности определялся по формуле [45]:

$$K = \Delta R / (R_{\rm emin} \cdot \varepsilon), \tag{3}$$

где  $\Delta R = R_{\varepsilon max} - R_{\varepsilon min}$ ,  $R_{\varepsilon max}$  – электросопротивление образца при деформации  $\varepsilon_{max}$ ,  $R_{\varepsilon min}$  – электросопротивление образца при деформации  $\varepsilon_{min}$ ,  $\varepsilon = \varepsilon_{max} - \varepsilon_{min}$ .



Рисунок 25 – Среднее значение рассчитанной деформации поверхности балки в области крепления образцов в течение одного цикла сжатия-растяжения: 11 точек для сжатия и 11 для растяжения. Между рассчитанными точками деформация со временем менялась линейно



Рисунок 26 – Зависимость электросопротивления тензорезистора ПКС-7-120 от деформации поверхности балки, посчитанной в ANSYS, и от деформации, пересчитанной для коэффициента тензочувствительности равного 2

На Рисунке 27 показано изменение электросопротивления тензорезистора ПКС-7-120 при фиксированном значении деформации -0,14%. Была определена часовая ползучесть тензорезистора, она составила менее 5%. Из полученной зависимости видно, что ползучесть выше указанной паспортных В характеристиках тензорезистора, что можно отнести к использованию двойного клеевого слоя (ВЛ-931 и клей на основе цианакрилата). На Рисунке 28 показан гистерезис тензорезистора в ходе циклов сжатия-растяжения тензорезистора при деформации  $\pm 0,14\%$ . Из полученных зависимостей можно сделать вывод о том, что описанную выше методику исследования тензорезистивного эффекта можно использовать для исследования экспериментальных образцов, учитывая при этом расстояние, на котором образцы находятся от средней линии балки, и принимая во внимание ползучесть используемого клеевого слоя.



Рисунок 27 – Часовая ползучесть тензорезистора ПКС-7-120



Рисунок 28 – Гистерезис тензорезистора ПКС-7-120 после пяти циклов сжатиярастяжения до деформаций ±0,14%

экспериментальным Электрические контакты образцам К делались серебряной пастой DOTITE D-500. В качестве подводящих проводников ΜΓΤΦ. использовались тонкие медные проволоки И провода Электросопротивление образцов измерялось двухконтактным И четырёхконтактным способами. Для измерения использовались вольтметр универсальный Щ31 и прибор комбинированный Щ300 с платами для оцифровки измерений и передачи для дальнейшей обработки в персональный компьютер по шине USB. Один из приборов использовался для измерения падения напряжения на потенциальных контактах образца, второй использовался для измерения падения напряжения на потенциальных контактах образцовой катушки электрического сопротивления, включённой последовательно в измерительную цепь, для измерения тока в цепи. Входные электросопротивления вольтметров составляют 0,1 ГОм на пределе измерения 100 мВ, 1 ГОм на 1 В, на пределе 10 В 10 ГОм для Щ31 и 10 МОм для Щ300. Значения входных электросопротивлений и приборные погрешности вольтметров позволяли измерять электросопротивления с относительной погрешностью не более 0,06%. Для образца с концентрацией МСГ 0,25% (масс.) погрешность составляла не более 0,14%.

Сопротивление образцов регистрировалось непрерывно во время циклов нагружения, а также в промежутках между этими циклами для наблюдения коэффициента дрейфа электросопротивления. Перед определением тензочувствительности образцы подвергались двум тренировочным циклам коэффициента нагружения, аналогично измерения методике тензочувствительности металлических тензорезисторов. Коэффициент тензочувствительности определялся как отношение относительного изменения электрического сопротивления образца к его линейной деформации при деформациях от є<sub>тіп</sub> до є<sub>тах</sub>. Для определения ползучести образцы подвергались с непрерывной нагрузке  $\epsilon_{min}$ или ε<sub>max</sub> В течение часа регистрацией Ползучесть определялась электросопротивления. как изменение электросопротивления образца во времени при фиксированном значении деформации Механический гистерезис определялся  $\epsilon_{min}$ ε<sub>max</sub>. ИЛИ как

максимальная разница относительного изменения электрического сопротивления образца при возрастании и уменьшении деформации в нулевой точке деформации (отрезок *u* на Рисунке 29). Усталостные характеристики образцов определялись как изменение измеряемого с помощью вышеописанной методики коэффициента тензочувствительности от количества знакопеременных циклов сжатиярастяжения при деформациях от  $\varepsilon_{min}$  до  $\varepsilon_{max}$ .



Рисунок 29 – Типы механического гистерезиса [45]

#### Выводы по главе 2

1. Синтезирована серия композиционных образцов на основе матрицы полибензимидазола с углеродными наноструктурированными наполнителями в качестве проводящей фазы. Был реализован представителя синтез поли-2,2'-п-оксидифенилен-5,5'-бисдибензимидазолоксида полибензимидазолов (ОПБИ) и композиционных плёнок с 0,10, 0,25, 0,75 и 2,00% (масс.) малослойного графена и 17. 30. 40 45% (macc.) концентрациями И концентрациями графитовых нанопластин. Данная серия образцов была охарактеризована рядом методов. На основе ПЭМ изображений, можно заключить, что частицы проводящей фазы внутри композитов разделены полимерными прослойками. Частицы МСГ имеют толщину порядка 3-4 нм, ГНП – порядка 10 нм.

2. Синтезирована серия образцов одностенных углеродных нанотрубок на подложках на основе полиэтилентерефталата. Нанотрубки были получены путём каталитического диспропорционирования моноксида углерода на частицах железа, полученных разложением паров ферроцена. Плёнки ОУНТ на ПЭТФ подложках были получены путём осаждения ОУНТ на кремниевые пластины с последующим переносом на плёнку ПЭТФ путём прессования при температуре 170°С. Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что плёнки состоят из пучков ОУНТ длиной порядка 1 мкм.

3. Подготовлена серия экспериментальных поликристаллических образцов халькогенидов переходных металлов (ХПМ). Поликристаллические образцы были получены двумя способами: распыление дисперсий частиц ХПМ в водно-этанольных растворах на подложки и фильтрованием на мембранные фильтры с диаметром пор 0,02 мкм. Поликристаллические порошки были получены высокотемпературным синтезом в запаянной ампуле, охарактеризованы рядом методов. Установлено, что зёрна (отдельные частицы ХПМ) в полученных параллельно поликристаллических образцах ориентированы поверхности мембранных фильтров и подложек.

4. Для измерения температурных зависимостей электросопротивления автором диссертации был спроектирован и изготовлен на базе Лаборатории низких температур ИНХ СО РАН держатель физики для погружения В транспортные сосуды Дьюара с жидким гелием или азотом. Используемое оборудование позволило проводить измерения температурных зависимостей электросопротивления с относительными погрешностями измерения температуры и электросопротивления менее 0,5% во всех исследуемых температурных диапазонах. Исследование электронного транспорта в экспериментальных базе Лаборатории физики образцах проводилось на низких температур ИНХ СО РАН и кафедры Полупроводниковых приборов и микроэлектроники НГТУ.

5. Для исследования тензорезистивного эффекта в экспериментальных образцах автором диссертации была разработана и изготовлена на базе ИНХ СО РАН установка с упругим элементом в виде балки равного сопротивления изгибу с возможностью проводить измерения по циклу сжатиерастяжение. Определена оптимальная локализация образцов на поверхности балки. Тарировка установки выполнена посредством приклеивания к балкам проволочных тензорезисторов типа ПКС-7-120 и ПКС-8-120. Показано, что гистерезис составляет менее 0,01% при деформациях ±0,14%.

## ГЛАВА З ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ

## 3.1 Температурные зависимости электросопротивления и механизмы электронного транспорта в композиционных материалах на основе матрицы полибензимидазола

Для исследования механизмов электронного транспорта в образцах плёночных композитных материалов были исследованы температурные зависимости электросопротивления композитов ОПБИ-МСГ и ОПБИ-ГНП, а также объёмного образца МСГ. Температурные зависимости электросопротивления образцов были измерены в диапазоне температур от 4,2 К до 293 К, для некоторых образцов до 368 К.

Поскольку на измеряемое электросопротивление полимерных композиционных материалов может влиять величина и природа контакта композит – серебряная паста, для всех образцов при комнатной температуре и при 4,2 К измерялись зависимости электросопротивления от измеряемого падения напряжения и выбирались диапазоны падения напряжения на потенциальных контактах образцов, при которых контакт композит – серебряная паста уже не вносит вклада, и в то же время нет перегрева образца. Характерные зависимости в координатах измеряемое электросопротивление измеряемое падение напряжения на потенциальных контактах для образца ОПБИ-МСГ-2,00 при комнатной температуре и при 4,4 К приведены на Рисунках 30 и 31, где обозначены три области: 1 – область влияния электросопротивления контакта композит – серебряная паста, 2 – область напряжения для измерения электросопротивления композита, 3 – разогрев образца. Температурные зависимости удельных электросопротивлений всех исследованных композитов и объёмного образца МСГ приведены на Рисунке 32, откуда видно, что электросопротивления во всём исследованном диапазоне температур изменяются меньше чем на порядок, за исключением образца ОПБИ-ГНП-17. Для наглядности

была построена также зависимость электросопротивления R, нормированного на R при T = 293 K, для всех композитов (см. Рисунок 33).



Рисунок 30 – Электросопротивление образца ОПБИ-МСГ-2,00 при *T* = 295 К при измерении четырёхконтактной схемой при измерении падения напряжения на потенциальных контактах образца вольтметром Keysight 34465A: 1 – область влияния контактного электросопротивления образец – серебряная паста; 2 – область измерения электросопротивления образца



Рисунок 31 – Электросопротивление образца ОПБИ-МСГ-2,00 при T = 4,4 К при измерении четырёхконтактной схемой при измерении падения напряжения на потенциальных контактах образца вольтметром Keysight 34465A:
1 – область влияния контактного электросопротивления образец – серебряная паста; 2 – область измерения электросопротивления образца;
3 – область разогрева образца



Рисунок 32 – Температурная зависимость удельных электросопротивлений композитов ОПБИ-МСГ и ОПБИ-ГНП и объёмного образца МСГ



Рисунок 33 – Зависимость электросопротивления, нормированного на электросопротивление при *T* = 293 К, плёночных композитов ОПБИ-МСГ и ОПБИ-ГНП и объёмного прессованного образца МСГ от температуры. На вставке приведены значения удельных электросопротивлений при комнатной температуре

На Рисунке 34 приведена зависимость удельного электросопротивления объёмного прессованного образца МСГ. На вставке к Рисунку 34 приведена эта же зависимость, но в полулогарифмическом масштабе по температуре. Полученная температурная зависимость электросопротивления характерна для полуметаллического графита и различных углеродных структур [1, 81, 82]. При этом в приведённом полулогарифмическом масштабе по температуре зависимость ниже 30 К спрямляется, что характерно для квантовых поправок к проводимости в углеродных структурах [81, 82]. Таким образом установлено, что электронный транспорт в объёмном образце МСГ аналогичен транспорту в полуметаллическом графите с доминированием вклада квантовых поправок к проводимости при температурах ниже 30 К.



Рисунок 34 – Зависимость удельного электросопротивления объёмного образца МСГ от температуры, на вставке приведена эта же зависимость, но в полулогарифмическом масштабе

Для того чтобы описать температурные зависимости электросопротивления композитов и определить механизм электронного транспорта в них сначала определим морфологию образцов. Композиты представляют собой неупорядоченные частицы МСГ или ГНП, разделённые полимером. В пользу

этого говорит следующее. Поскольку дисперсии частиц МСГ и ГНП устойчивы в течение длительного времени (как говорилось в Разделе 2.1), то можно заключить, что слипания частиц не происходило, и они оставались окружены раствором полимера. После формирования плёнок из таких дисперсий частицы остаются разделёнными прослойками полимера. Такая картина наблюдается на ПЭМ-изображениях (см. Рисунок 14). В пользу того, что частицы проводящей фазы окружены диэлектрическими прослойками, говорит и тот факт, что значения удельного электросопротивления графита (или образца, состоящего только из частиц МСГ – объёмного образца МСГ) и образцов композитов отличаются больше чем на четыре порядка (см. Рисунок 32 и вставку на Рисунке 33). Такую разницу не представляется возможным объяснить в рамках теории перколяции без учёта вклада электросопротивления диэлектрических прослоек. В противном случае при увеличении концентрации проводящей фазы сначала наблюдалось бы резкое уменьшение удельного электросопротивления композита в области порога перколяции и затем слабое уменьшение удельного электросопротивления при дальнейшем увеличении концентрации. Однако такая картина не наблюдается.

Протекание тока в образце осуществляется по путям, включающим наночастицы полуметаллического графита – частицы МСГ или ГНП, разделённые диэлектрическими полимерными прослойками. В таких системах возможны два преодоления потенциальных барьеров, образованных механизма диэлектрическими прослойками – надбарьерное прохождение носителей заряда и туннелирование. Из температурных зависимостей электросопротивления образцов можно оценить величину эффективной энергии активации проводимости, которая в случае только надбарьерного прохождения носителей заряда представляла бы собой высоту потенциальных барьеров, образованных прослойками. На Рисунках 35, 36 и 37 приведены зависимости  $\Delta_{\text{eff}} \approx d(\ln R)/d(1/T)$ (эффективная энергия активации проводимости, выраженная в единицах температуры, К) от температуры для композитов ОПБИ-МСГ и ОПБИ-ГНП. Из полученных зависимостей видно, что при любом значении температуры соответствующие значения  $\Delta_{\rm eff}$  меньше данной температуры. Это значит, что если

бы имело место только надбарьерное прохождение носителей, то при любой температуре термическая активация позволяла бы носителям заряда свободно преодолевать такие барьеры ( $T > \Delta_{eff}$ ) (см. Рисунки 35 и 36). В таком случае электросопротивление образцов определялось бы электросопротивлением частиц проводящей фазы и топологией перколяционной сетки. Однако, как было показано выше, такая модель транспорта не позволяет объяснить увеличение удельного электросопротивления композитов на много порядков величины. Соответственно можно заключить, что электронный транспорт осуществляется главным образом туннелированием между полуметаллическими частицами проводящей фазы через диэлектрические прослойки полимера.



Рисунок 35 – Температурная зависимость величины производной d(ln*R*)/d(1/*T*) для экспериментальных данных образцов композитов ОПБИ-МСГ с минимальной и максимальной концентрациями проводящей фазы, приведённых на Рисунке 33, которую можно представить как эффективную энергию активации проводимости Δ<sub>eff</sub> ≈ d(ln*R*)/d(1/*T*), выраженную в единицах температуры, К. Для сравнения приведена зависимость, полученная для объёмного образца МСГ



Рисунок 36 – Температурная зависимость величины производной d(ln*R*)/d(1/*T*) для экспериментальных данных образцов композитов ОПБИ-ГНП с минимальной и максимальной концентрациями проводящей фазы, приведённых на Рисунке 33, которую можно представить как эффективную энергию активации проводимости Δ<sub>eff</sub> ≈ d(ln*R*)/d(1/*T*), выраженную в единицах температуры, К. Для сравнения приведена зависимость, полученная для объёмного образца МСГ



Рисунок 37 – Температурная зависимость величины производной d(ln*R*)/d(1/*T*) для экспериментальных данных, приведённых на Рисунке 33

66

Поскольку туннелирование температурнонезависимым является механизмом проводимости, то на зависимостях, приведённых на Рисунках 32 и 33, не должно было бы наблюдаться значительного увеличения электросопротивления, однако рост электросопротивления с понижением температуры значительнее по сравнению с объёмным образцом МСГ. Данный факт может быть объяснён следующим образом. Поскольку частицы МСГ и ГНП представляют собой наночастицы полуметаллического графита с относительно малой плотностью состояний на уровне Ферми N(E<sub>F</sub>) – теоретические расчёты и экспериментальные исследования для графита дают значения меньше 5·10<sup>20</sup> (эВ·см<sup>3</sup>)<sup>-1</sup> [83-87] – то за счёт малого размера частиц спектр разрешённых состояний в частицах будет дискретным. Так, для частицы диаметром 200 нм и толщиной 4 нм оценка расстояния между уровнями даёт результат, при плотности  $N(E_{\rm F}) \sim 5 \cdot 10^{20} ({\rm 9B \cdot cm}^3)^{-1}$ , порядка 0,016 мэВ, состояний ИЛИ В единицах температуры – порядка 0,2 К, где k<sub>в</sub> – постоянная Больцмана. При температуре 200 К количество состояний в такой частице в интервале энергии k<sub>B</sub>T вблизи уровня Ферми будет порядка 1000. Ввиду относительно небольших значений энергии Ферми E<sub>F</sub> в графите (порядка сотых эВ [84, 87-89]) и с учётом наличия в частицах дефектов, следует ожидать, что будет иметь место локализация носителей заряда.

В подобных системах с локализованным дискретным спектром электронный транспорт будет осуществляться туннельными переходами («прыжками») между различными по энергии локализованными состояниями [90]. При этом, чем ниже температура, тем меньшее количество незанятых с доступной энергией состояний имеется в системе, и, как результат, тем на большие расстояния осуществляются такие туннельные переходы. Для приведённых выше оценок количество состояний в интервале энергии  $k_BT$  вблизи  $E_F$  при понижении температуры с 200 до 15 К уменьшится на порядок — с 1000 до нескольких десятков. То есть понижение температуры ведёт к увеличению электросопротивления композита. Данный механизм электронного транспорта имеет характер прыжковой

проводимости с переменной длиной прыжка. При повышении температуры расстояние прыжков уменьшается вплоть до толщины диэлектрических прослоек.

Для всех композиционных образцов ниже 15 К наблюдается температурная зависимость электросопротивления  $R \propto \exp[T^{-1/2}]$ . Такая зависимость характерна для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, которая, в частности, например, может быть описана в рамках теории Эфроса-Шкловского, предсказывающей следующую зависимость [91]:

$$\rho = \rho_0 \cdot \exp[T_{\rm ES}/T]^{1/2}, \tag{4}$$

где  $\rho_0$  имеет слабую зависимость от температуры,  $T_{\rm ES} = C_{\rm ES} \alpha^{-3}/k_{\rm B} N(E_{\rm F})$ ,  $C_{\rm ES} = (2,8/4\pi)$ ,  $\alpha - длина$ , на которой амплитуда волновой функции спадает в *e* раз,  $N(E_{\rm F})$  – плотность состояний на уровне Ферми,  $k_{\rm B}$  – постоянная Больцмана. В данном механизме проводимости имеет место обратно пропорциональная зависимость плотности состояний на уровне Ферми  $N(E_{\rm F})$  от параметра  $T_{\rm ES}$ . Подобная зависимость при низких температурах характерна для углеродных наноструктур и неоднократно наблюдалась сотрудниками Лаборатории физики низких температур ИНХ СО РАН ранее [66, 92, 93].

Оценка значения эффективной плотности состояний на уровне Ферми  $N_{\rm eff}(E_{\rm F})$  из параметров аппроксимации экспериментальных данных выражением (4) (см. Рисунок 38), если принять а равной а  $\approx 10$  нм, для композита ОПБИ-МСГ-0,25 даёт значение  $N_{\rm eff}(E_{\rm F}) \approx 1.10^{20} ({\rm yB} \cdot {\rm cm}^3)^{-1}$ , для композита ОПБИ-ГНП-17 –  $N_{\rm eff}(E_{\rm F}) \approx 7.10^{19} ({\rm yB} \cdot {\rm cm}^3)^{-1}$ .

Для качественного описания экспериментальных данных были оценены изменения значений  $N_{\text{eff}}(E_{\text{F}})$  при увеличении концентрации проводящей фазы. Полученные зависимости приведены на Рисунке 39. Наблюдаемое увеличение оценённых значений  $N_{\text{eff}}(E_{\text{F}})$  при увеличении концентрации проводящей фазы может быть объяснено тем, что при бо́льших концентрациях частиц в композите для носителей заряда на границах туннельных барьеров существует большее количество доступных для туннелирования состояний.

Соответственно приведённым выше рассуждениям можно заключить, что электропроводность в композитах осуществляется туннелированием между

полуметаллическими частицами, разделёнными полимерными прослойками. При понижении температуры становится существенной локализация носителей заряда в частицах проводящей фазы, при этом при температуре ниже 15 К в композитах наблюдается прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка. При повышении температуры влияние локализации носителей заряда становится менее существенным, и при температурах близких к комнатной наблюдается слабая зависимость R(T).



Рисунок 38 – Температурные зависимости электросопротивления, нормированного на *T* = 293 К, композитов ОПБИ-МСГ и ОПБИ-ГНП в координатах прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, выражение (4). Прямые линии приведены для иллюстрации соответствия экспериментальных данных модели (4) для трёх образцов, для остальных зависимости также спрямляются, линии не приведены во избежание загромождения графика



Рисунок 39 – Зависимость эффективной плотности состояний на уровне Ферми  $N_{\rm eff}(E_{\rm F})$ , нормированной на  $N_{\rm eff}(E_{\rm F})$  для образцов с меньшей концентрацией МСГ и ГНП в композитах  $N_{\rm eff}(E_{\rm F})_{\rm min}$ , от концентрации проводящей фазы в композитах. Значения  $N_{\rm eff}(E_{\rm F})$  оценивались из выражения (4) по углу наклона зависимостей, приведенных на Рисунке 38 (прямые линии ниже T = 15 K)

Схематически механизм прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка в области туннельного барьера, образованного двумя частицами проводящей фазы и диэлектрической прослойкой между ними, показан на Рисунке 40. При низких температурах ( $T_1$  на Рисунке 40 в) носителям заряда в дополнение к толщине диэлектрической прослойки приходится преодолевать дополнительное расстояние для поиска доступного разрешённого состояния в соседней частице – туннелирование на расстояние  $r_1$ . При повышении температуры ( $T_2$  на Рисунке 40 в) носители заряда туннелируют на меньшие расстояния –  $r_2$ , и при достижении некоторой температуры носители заряда туннелируют на расстояние ширины барьера (толщины прослойки).



Рисунок 40 – Иллюстрация прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка для композитов ОПБИ-МСГ и ОПБИ-ГНП: а) и б) – варианты образования цепочек проводящих частиц, разделённых полимерными прослойками, в) увеличенный туннельный барьер. При достаточно высоких температурах носители заряда туннелируют на расстояние толщины полимерной прослойки. При понижении температуры имеет место прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка, длина прыжков увеличивается при понижении температуры

В пользу вывода о том, что проводимость носит туннельный характер, говорит ещё один нижеописанный эксперимент.

ОПБИ является гигроскопичным [44], а также в композитах на основе ОПБИ после синтеза могут находиться остатки воды и растворителя. При этом он объёме. увеличивается В Были измерены температурные зависимости электросопротивления образцов, взятых при комнатных условиях, и этих же образцов, предварительно высушенных в вакууме при 95°C в течение 2 ч. Эксперимент показал, что такое высушивание образцов приводит к уменьшению их электросопротивления. Уменьшение электросопротивления объясняется тем, что при этом происходит уменьшение полимера в объёме, а соответственно и прослоек между частицами. Это ведёт к увеличению вероятности туннелирования носителей заряда, что ведёт к уменьшению электросопротивления всего образца.

Поскольку туннелирование является температурнонезависимым механизмом электропроводности, то температурные зависимости электросопротивления образцов с разными толщинами диэлектрических прослоек и равными прочими условиями должны быть подобны, с различием на некоторый коэффициент. Это и наблюдается в экспериментах. Характерные для образцов зависимости приведены на Рисунке 41 для ОПБИ-МСГ-2,00 и ОПБИ-ГНП-45, и эти же зависимости в координатах прыжковой проводимости  $R \propto \exp[T^{-1/2}]$  – на Рисунке 42. На Рисунке 41 видно, что изменение прослоек ведёт к изменению абсолютного значения электросопротивления. Ha Рисунке 42 видно, что изменение прослоек не приводит к изменению вида зависимости R(T) – наклон зависимостей (относительное изменение электросопротивления с температурой) сохраняется. Таким образом, подобие температурных зависимостей электросопротивлений образцов в двух состояниях является дополнительным подтверждением, что основной вклад в электросопротивление образцов вносят прослойки, диэлектрические полимерные а механизм проводимости туннелирование между частицами через эти прослойки.



Рисунок 41 – Температурная зависимость электросопротивления, нормированного на электросопротивление при 293 К, образцов композитов ОПБИ-МСГ-2,00 и ОПБИ-ГНП-45, взятых при комнатных условиях и после предварительного высушивания (частичного удаления остатков растворителя и воды) в течение 2 ч при температуре 368 К под вакуумом


Рисунок 42 – Температурная зависимость электросопротивления, нормированного на электросопротивление при 293 К, образцов композитов ОПБИ-МСГ-2,00 и ОПБИ-ГНП-45, взятых при комнатных условиях и после предварительного высушивания в течение 2 ч при температуре 368 К под вакуумом, в координатах прыжковой проводимости  $R \propto \exp[T^{-1/2}]$ 

Выявить подробности механизмов проводимости при низких и высоких температурах возможно при значительном расширении температурного диапазона и при привлечении дополнительных методов исследования, однако это является избыточным для характеризации морфологии образцов и установления механизма электронного транспорта в исследованном температурном диапазоне. Стоит отметить, что подобные температурные зависимости электросопротивления с преобладающим прыжковым механизмом проводимости характерны для низкоразмерных углеродных систем с дефектами [1, 94-96].

На Рисунке 43 приведена зависимость электросопротивления, нормированного на электросопротивление при комнатной температуре, образцов композитов с максимальными концентрациями наполнителя, ОПБИ-МСГ-2,00 и ОПБИ-ГНП-45, в сравнении с объёмным образцом МСГ в диапазоне температур от -50°C до +100°C. Видно, что в данном температурном диапазоне изменение составляет менее 10%. Что электросопротивления касается практически значимого параметра образцов, температурного коэффициента сопротивления  $TKC = (1/R) \cdot (dR/dT),$ (TKC), который определяется как можно заключить (см. Рисунок 44), что в практически значимом интервале температур значение ТКС композитов близко к значению для объёмного образца МСГ. Для МСГ ТКС  $-0,00034 \text{ K}^{-1};$ комнатной температуре равен для ОПБИ-ГНП-45 при TKC  $\approx -0.0004 \text{ K}^{-1}$ : TKC  $\approx -0,0006 \text{ K}^{-1}$ . ОПБМ-МСГ-2,00 лля Полученные значения по абсолютной величине меньше, чем значения ТКС используемых на практике полупроводниковых тензорезисторов, но больше ТКС металлических. Следует также отметить, что при температурах выше комнатной зависимости R(T)имеют характер близкий к линейному, что является важным с практической точки зрения.



Рисунок 43 – Зависимость электросопротивления, нормированного на электросопротивление при *T* = 293 К, образцов композитов ОПБИ-МСГ и ОПБИ-ГНП (с частично удалёнными остатками растворителя и воды при температуре 368 К в течение 2 ч под вакуумом) и объёмного прессованного образца МСГ от температуры



Рисунок 44 — Температурная зависимость температурного коэффициента сопротивления, ТКС = 1/*R*·d*R*/d*T*, образцов композитов ОПБИ-МСГ-2,00 и ОПБИ-ГНП-45 (с частично удалёнными остатками растворителя и воды при температуре 368 К в течение 2 ч под вакуумом) и объёмного образца МСГ

## 3.2 Температурные зависимости электросопротивления и механизмы электронного транспорта в плёнках разупорядоченных одностенных углеродных нанотрубок на подложках из полиэтилентерефталата

Для измерения температурных зависимостей электросопротивления использовался четырёхконтактный метод для всех образцов, но для образца с временем синтеза 5 мин из-за его высокого электросопротивления был использован двухконтактный. Температурный диапазон составлял от 300 до 77,4 К. Электрические контакты к образцам выполнялись серебряной пастой "Dotite D500", подводящими проводниками были тонкие медные проволоки.

Температурные зависимости электросопротивлений четырёх образцов с временами осаждения нанотрубок в процессе синтеза на кремниевые пластины 5, 10, 60 и 120 мин показаны на Рисунке 45. Поскольку в используемом синтезе хиральность получаемых нанотрубок не контролируется и порядка 1/3 трубок в плёнках имеют металлический характер проводимости, можно предположить, что

существуют линии протекания тока образованные только металлическими ОУНТ, по крайней мере в плёнке с временем осаждения трубок 120 мин. При этом коэффициент  $dR/dT \leq 0$ , отрицательный температурный сопротивления полученный для всех образцов, включая образец с максимальным временем можно объяснить в рамках модели туннельной проводимости синтеза, обусловленной тепловыми флуктуациями. В разупорядоченных системах, представляющих собой достаточно большие проводящие области с делокализованными носителями заряда, разделённые диэлектрическими прослойками, температурные зависимости электросопротивления могут быть туннельной проводимости описаны моделью обусловленной тепловыми флуктуациями [3, 4, 97]. К таким системам, в частности, относятся проводящие полимеры, пучки одностенных углеродных нанотрубок, композитные плёнки углеродных цепочек в матрице поливинилхлорида [98-100]. Несмотря на то, что в исследуемых образцах содержится некоторое количество примеси, логично считать, что электронный транспорт осуществляется главным образом через нанотрубки. Плёнки разориентированных ОУНТ на ПЭТФ подложках стоит рассматривать как системы, которые состоят из разделённых некоторыми потенциальными барьерами областей (нанотрубок), в которых носители заряда делокализованы на расстояниях больших межатомных. Для такой системы температурные зависимости электросопротивления можно описать в рамках модели туннельной проводимости обусловленной тепловыми флуктуациями. Схематическая иллюстрация данного механизма электронного транспорта приведена на Рисунке 2 в Разделе 1.1. Данная модель для зависимости электросопротивления от температуры выглядит следующим образом [4]:

$$R(T) = R_0 \cdot \exp[-T_t / (T + T_s)],$$
(5)

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; T – температура. Аппроксимация экспериментальных

76

данных моделью (5) показана на Рисунке 46, оценённые параметры модели приведены в Таблице 2.



Рисунок 45 – Температурные зависимости относительных изменений электросопротивлений плёнок разупорядоченных одностенных углеродных нанотрубок на подложках на основе полиэтилентерефталата с разным временем осаждения нанотрубок в процессе синтеза

Таблица 2 – Поверхностное электросопротивление  $R_{\rm S}$  плёнок ОУНТ на ПЭТФ подложках и параметры аппроксимации экспериментальных данных моделью туннельной проводимости обусловленной тепловыми флуктуациями. Эффективная энергия активации оценивалась как  $\Delta_{\rm eff} = k_{\rm B} \cdot T_{\rm t}$ , где  $k_{\rm B}$  – постоянная Больцмана

| Время осаждения пленок ОУНТ в процессе синтеза | <i>R</i> <sub>S</sub> ,<br>кОм/кв. | <i>Т</i> <sub>s</sub> , К | <i>T</i> <sub>t</sub> , K | $\Delta_{ m eff}$ , мэВ |
|--|------------------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|
| 5 мин  | 130 000                            | 105                       | 2037                      | 176                     |
| 10 мин   | 160                                | 79                        | 486                       | 42                      |
| 60 мин   | 100                                | 61                        | 322                       | 28                      |
| 120 мин  | 2,1                                | 32                        | 75                        | 6,5                     |



Рисунок 46 – Температурные зависимости электросопротивлений плёнок разориентированных ОУНТ на ПЭТФ подложках. Прямые линии являются аппроксимацией экспериментальных данных моделью туннельной проводимости обусловленной тепловыми флуктуациями (выражение (5))

В модели (5) параметр  $T_s$  является добавочной постоянной к температуре  $T_s$ . Для образцов с временами осаждения нанотрубок на кремниевые пластины в процессе синтеза 10, 60 и 120 мин оценённые значения  $T_s$  находятся вне или на границе исследованного диапазона температур. Для плёнки с временем осаждения 5 мин значение попадает в диапазон, и при понижении температуры наблюдается отклонение от аппроксимационной линии (см. Рисунок 46), однако данное отклонение следует относить скорее к ошибке эксперимента, связанной с значением измеряемого электросопротивления образца, большим a не к ослаблению эффекта флуктуаций напряжения на туннельных барьерах между нанотрубками. Уменьшение энергии активации при увеличении времени осаждения свидетельствует о меньшем вкладе в проводимость активационной составляюшей.

78

При повышении температуры для образца с временем синтеза 120 мин наблюдается изменение механизма проводимости с туннельного, обусловленного тепловыми флуктуациями, на металлический вблизи комнатной температуры. Это говорит о том, что барьеры, образованные контактами между трубками, при данных температурах становятся прозрачными для носителей заряда и электронный транспорт осуществляется через перколяционную сетку металлических ОУНТ. Подобные переходы К металлическому характеру температурной зависимости электросопротивления наблюдались в массивах ОУНТ в работах [5, 6], где экспериментальные данные описывались добавкой к модели (5) дополнительного члена, связанного с металлической температурной зависимостью R(T). Для данного образца температурный диапазон был расширен вниз до 4,2 К. Полученная зависимость приведена на Рисунке 47. Для анализа электронного транспорта в данном образце была построена зависимость эффективной энергии активации  $\Delta_{\text{eff}} \approx d(\ln R)/d(1/T)$ , выраженная в единицах температуры, К, от температуры, приведённая на Рисунке 48. Анализ полученной зависимости при низких температурах показывает, что при температурах ниже закону  $R \propto \exp[T^{-1/4}]$ , 12 K подчиняется что зависимость соответствует прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка для трёхмерного случая (см. Рисунок 49). Таким образом, можно заключить, что при низких температурах в образце с временем синтеза 120 мин электронный транспорт представляет собой прыжковую проводимость с переменной длиной прыжка, при повышении температуры становятся существенными тепловые флуктуации в областях контактов между ОУНТ в перколяционных сетках и при температурах близких к комнатной металлическая температурная имеет место зависимость электросопротивления. Изменение электросопротивления данной плёнки в диапазоне температур от -30 до +30°C составляет 0,7% (см. Рисунок 50). Слабая зависимость R(T) привлекла внимание, поскольку это может быть полезно с практической точки зрения.



Рисунок 47 – Температурная зависимость электросопротивления, нормированного на электросопротивление при 295 К, плёнки разориентированных ОУНТ на ПЭТФ подложке, время синтеза 120 мин



Рисунок 48 – Температурная зависимость величины производной d(ln*R*)/d(1/*T*) для экспериментальных данных образца ОУНТ на ПЭТФ с временем синтеза 120 мин, приведённых на Рисунке 47, которую можно представить как эффективную энергию активации проводимости  $\Delta_{\rm eff} \approx d(\ln R)/d(1/T)$ , выраженную в единицах температуры, К



Рисунок 49 – Температурная зависимость величины производной d(ln*R*)/d(1/*T*) для экспериментальных данных образца ОУНТ на ПЭТФ с временем синтеза 120 мин, приведённых на Рисунке 47. Кривая  $f(T) = a \cdot T^b$  приведена для иллюстрации соответствия экспериментальной зависимости закону  $R \propto \exp[T^{-1/4}]$  при температурах ниже 12 К, где b = 0,75 соответствует показателю температуры равному -1/4



Рисунок 50 – Температурная зависимость электросопротивления, нормированного на электросопротивление при 295 К, плёнки разориентированных ОУНТ на ПЭТФ подложке (время синтеза 120 мин). В диапазоне от –30 до +30°С изменение составляет 0,7%

## 3.3 Температурные зависимости электросопротивления и механизмы электронного транспорта в халькогенидах переходных металлов

#### Поликристаллические образцы Мо<sub>0,95</sub>Re<sub>0,05</sub>S<sub>2</sub>

Температурные зависимости электросопротивления были исследованы на примере образцов  $Mo_{0.95}Re_{0.05}S_2$ , полученных фильтрованием дисперсий частиц  $Mo_{0.95}Re_{0.05}S_2$  на мембранные фильтры и распылением таких дисперсий, для которых были исследованы тензорезистивные свойства. Зависимости были измерены на воздухе от комнатной температуры до  $180^{\circ}C$ . Зависимости относительного изменения электросопротивлений приведены на Рисунке 51. Как можно видеть из полученных зависимостей, наклон кривых больше для поликристаллических образцов, полученных фильтрованием дисперсий на мембранные фильтры, чем для образцов, полученных распылением дисперсий.



Рисунок 51 – Температурные зависимости относительных изменений электросопротивлений поликристаллических образцов Mo<sub>0,95</sub>Re<sub>0,05</sub>S<sub>2</sub>, полученных распылением (образцы 1s и 2s) и фильтрованием (образцы 1f и 2f) дисперсий

Для оценки эффективных энергий активации проводимости, определяемых  $\Delta_{\rm eff} = k_{\rm B} \cdot d\ln(R)/d(1/T)$ , были построены зависимости, приведённые как на Рисунке 52. Значения эффективных энергий активации для поликристаллических образцов, полученных фильтрованием дисперсий на мембранные фильтры, составили  $\Delta_{\text{eff}} \approx 200$  мэВ, для образцов, полученных распылением дисперсий,  $\Delta_{\rm eff} \approx 150$  мэВ (значения приведены в Таблице 4, помещённой в Раздел 4.5). Тот факт, что  $\Delta_{eff}$  образцов, полученных фильтрованием дисперсий, выше, чем  $\Delta_{eff}$ образцов, полученных распылением, может быть объяснён в предположении различных морфологий образцов. Вероятнее всего в образцах, полученных фильтрованием, имеет место менее плотная упаковка зёрен (отдельных листов Мо<sub>0.95</sub>Re<sub>0.05</sub>S<sub>2</sub>) по сравнению с образцами, полученными распылением, поэтому для них на температурных зависимостях наблюдается больший наклон кривых, то есть большие значения энергии активации.



Рисунок 52 – Температурные зависимости относительных изменений электросопротивлений поликристаллических образцов Mo<sub>0,95</sub>Re<sub>0,05</sub>S<sub>2</sub>, полученных распылением (образцы 1s и 2s) и фильтрованием (образцы 1f и 2f) дисперсий. Зависимости построены для оценки эффективных энергий активации проводимости Δ<sub>eff</sub>

Полученные значения  $\Delta_{eff}$  в два раза больше значений для объёмных поликристаллических образцов того же состава, полученных прессованием синтезированного порошка, где  $\Delta_{eff} \approx 86$  мэВ [52]. Данный факт может быть объяснён большим количеством дефектов в структуре наночастиц  $Mo_{0,95}Re_{0,05}S_2$  в образцах, полученных из дисперсий частиц ХПМ, а также худшими контактами между такими частицами по сравнению с межзёренными контактами в спрессованных образцах.

#### Выводы по главе 3

1. Исследование температурных зависимостей электросопротивления композитов на основе диэлектрической матрицы ОПБИ с наполнителями МСГ и ГНП в качестве проводящей фазы и объёмного образца спрессованного порошка МСГ показало, что основной вклад в электросопротивление композиционных образцов вносят диэлектрические полимерные прослойки, а механизм проводимости – туннелирование между полуметаллическими частицами наполнителя через эти прослойки. При понижении температуры становится существенной локализация носителей заряда в частицах проводящей фазы, при этом при температуре ниже 15 К в композитах наблюдается прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка. При повышении температуры влияние локализации носителей заряда становится менее существенным, и при температурах близких к комнатной наблюдается слабая зависимость R(T). Композиционные образцы имеют отрицательное значение температурного коэффициента сопротивления, абсолютное значение ТКС при комнатной температуре всех композитов не превышает 0,0008 K<sup>-1</sup>. ТКС композитов с наименьшими значениями удельного электросопротивления при комнатной температуре равен для ОПБИ-ГНП-45 ТКС  $\approx -0,0004 \text{ K}^{-1}$ , для ОПБМ-МСГ-2,00  $TKC\approx-0,0006\;K^{-1},$  при этом TKC для объёмного спрессованного образца MCГ равен -0,00034 К<sup>-1</sup>. Полученные значения по абсолютной величине меньше ТКС используемых на практике полупроводниковых тензорезисторов, но больше

металлических. Слабая температурная зависимость электросопротивления образцов композитов делает их привлекательными с точки зрения практического использования.

2. Исследование температурных зависимостей электросопротивления плёнок ОУНТ на ПЭТФ подложках с разным временем осаждения нанотрубок в процессе синтеза показало, что в диапазоне от 77 до 295 К электронный транспорт может быть описан в рамках модели туннельной проводимости обусловленной  $R(T) = R_0 \cdot \exp[-T_t/(T+T_s)].$ флуктуациями, Из тепловыми полученных аппроксимацией данной моделью экспериментальных данных значений параметра T<sub>t</sub> были оценены эффективные энергии активации. Показано, что при увеличении времени синтеза с 5 до 120 мин значение  $\Delta_{\text{eff}}$  уменьшается со 176 до 6,5 мэВ. Для образца с временем синтеза 120 мин показано, что при температурах ниже 12 К наблюдается прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка  $R \propto \exp[T^{-1/4}]$ . Показано, что изменяя время осаждения ОУНТ в процессе синтеза можно получать плёнки с различным в широком диапазоне поверхностным электросопротивлением. При этом плёнки с большим исследованным временем 120 мин. имеют значение поверхностного электросопротивления синтеза, 2,1 кОм/кв. и слабую температурную зависимость электросопротивления, а это, как результат, обеспечит незначительный ТКС, что является важным с точки зрения практического использования таких плёнок.

3. Показано, поликристаллические образцы  $Mo_{0.95}Re_{0.05}S_{2}$ , что полученные из дисперсий, имеют полупроводниковый характер проводимости. Для образцов, полученных фильтрованием дисперсий на мембранные фильтры, значения эффективной энергии активации проводимости составляют  $\Delta_{\rm eff} \approx 200$  мэВ, а для образцов, полученных распылением дисперсий на подложки Сравнение значений электросопротивления  $\Delta_{\rm eff} \approx 150$  мэВ. И  $\Delta_{\rm eff}$ С опубликованными ранее литературными данными для керамических образцов того же состава ( $\Delta_{\rm eff} \approx 86 \text{ мэB}$ ), позволяет заключить, что основной вклад в электросопротивление образцов, состоящих из диспергированных частиц ХПМ, дают межзёренные границы.

## ГЛАВА 4 ТЕНЗОРЕЗИСТИВНЫЙ ЭФФЕКТ В КОМПОЗИТАХ С НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

# 4.1 Тензочувствительность композиционных плёнок на основе матрицы полибензимидазола в зависимости от концентрации проводящей фазы

Тензорезистивный эффект был исследован в образцах композитов ОПБИ-МСГ с массовыми концентрациями МСГ 0,10, 0,25, 0,75 и 2,00% и композитов ОПБИ-ГНП с массовыми концентрациями ГНП 17, 30, 40 и 45%. Перед креплением образцов к балкам равного сопротивления изгибу последние покрывались изоляционным слоем лака ВЛ-931, который был полимеризован по методике, описанной в Разделе 2.5. Из полученных плёнок композитов вырезались полоски, которые крепились к балкам при помощи лака ВЛ-931 и клея основе цианакрилата. Электросопротивление на измерялось по четырёхконтактной и двухконтактной методикам. При этом для всех образцов было показано, что электросопротивление контактов мало по сравнению с электросопротивлением композитов и не влияет на величину коэффициента тензочувствительности электросопротивления образцов И В пределах погрешности.

Зависимость электросопротивления образца ОПБИ-МСГ-2,00 от времени в течение первых десяти 10-минутных циклов сжатия-растяжения с 10-минутными перерывами для наблюдения релаксации и дрейфа электросопротивления между нагрузками образца показана на Рисунке 53. На Рисунке 54 показан десятый цикл в координатах электросопротивление образца от времени и деформация поверхности балки от времени.



Рисунок 53 – Зависимость электросопротивления образца ОПБИ-МСГ-2,00, измеренного по четырёхконтактной методике, от времени в течение первых десяти 10-минутных циклов сжатия-растяжения с 10-минутными перерывами для наблюдения дрейфа электросопротивления



Рисунок 54 – Зависимость электросопротивления образца ОПБИ-МСГ-2,00 от времени в течение 10-го цикла сжатия-растяжения. Линией показано изменение деформации поверхности балки, рассчитанной в ANSYS, в течение измерительного цикла

Значения электросопротивлений при рассчитанных деформациях (полочки на зависимостях на Рисунке 54) были взяты для построения зависимости относительного изменения электросопротивления от деформации (см. Рисунок 55). Отклонение зависимости от прямой, соединяющей крайние точки зависимости может быть обусловлено тем, что деформация по толщине образца распределена неравномерно или из-за неточной оценки деформации образца. Если же провести аппроксимацию полученных экспериментальных данных линейной функцией, то все точки в пределах погрешности окажутся на полученной прямой (см. Рисунок 56). Поэтому мы можем утверждать, что линейно электросопротивление композитов зависит деформации OT В исследованном диапазоне деформаций от -0,14% до +0,14%. Сводная таблица удельных электросопротивлений коэффициентов измеренных И тензочувствительности приведена в Таблице 3.



Рисунок 55 – Зависимость электросопротивления и относительного изменения электросопротивления образца ОПБИ-МСГ-2,00 от деформации в течение 10-го цикла сжатия-растяжения. Сплошной линией соединены крайние точки зависимости,  $R_{\text{smin}}$  и  $R_{\text{smax}}$ , наклон которой соответствует величине коэффициента тензочувствительности



Рисунок 56 – Зависимость электросопротивления и относительного изменения электросопротивления образца ОПБИ-МСГ-2,00 от деформации в течение 10-го цикла сжатия-растяжения. Сплошной линией соединены крайние точки зависимости,  $R_{\text{smin}}$  и  $R_{\text{smax}}$ , наклон которой соответствует величине коэффициента тензочувствительности. Пунктирной линией показана линейная аппроксимация экспериментальных данных

Таблица 3 – Удельные электросопротивления и коэффициенты тензочувствительности образцов плёночных композитов ОПБИ-МСГ и ОПБИ-ГНП

| Композит      | Удельное<br>сопротивление<br>р, Ом·см | Поверхностное<br>сопротивление<br><i>R</i> <sub>S</sub> , кОм/кв. | Коэффициент<br>тензочувствительности<br><i>К</i> |
|---------------|---------------------------------------|---|--|
| ОПБИ-МСГ-0,10 | _                                     | _   | _  |
| ОПБИ-МСГ-0,25 | 270 000                               | 93 000  | 16,6   |
| ОПБИ-МСГ-0,75 | 2 300                                 | 620   | 14,4   |
| ОПБИ-МСГ-2,00 | 200                                   | 60  | 14,7   |
| ОПБИ-ГНП-17   | 17 000                                | 3 500   | 12,1   |
| ОПБИ-ГНП-30   | 350                                   | 95  | 12,2   |
| ОПБИ-ГНП-40   | 70                                    | 15  | 14,5   |
| ОПБИ-ГНП-45   | 20                                    | 6   | 14,1   |

Для композитов с бо́льшими содержаниями наполнителей было подготовлено несколько образцов, в том числе различных размеров. Была показана повторяемость эксперимента – независимость коэффициента тензочувствительности от размеров и коэффициента формы образцов.

В Разделе 3.1 был изучен электронный транспорт в исследуемых композитах. Было показано, что основной вклад в их электросопротивление вносят диэлектрические полимерные прослойки, а электронный транспорт осуществляется туннелированием через такие прослойки, причём при температурах близких к комнатной туннелирование в областях контактов происходит на расстояние толщин прослоек. Также было показано, что изменение концентрации проводящей фазы не приводит к изменению механизма электронного транспорта. Из этого следует, что природа наблюдаемого тензорезистивного эффекта связана с изменением электросопротивления туннельных контактов при деформации образцов.

Здесь стоит отметить, что наиболее вероятным вариантом образования путей протекания тока через образцы – цепочек проводящих частиц в композитах – является показанный на Рисунке 40 б по сравнению с показанным на Рисунке 40 а, то есть когда частицы перекрываются, а не выстроены в цепочки друг за другом. В противном случае уменьшение концентрации проводящей фазы от максимальной до минимальной исследованных заведомо приводило бы к исчезновению проводимости образцов, а не к её уменьшению. Зависимость электросопротивления туннельного контакта  $R_{\text{тун}}$  от площади контакта S и расстояния r можно записать как  $R_{\text{тун}} \propto S^{-1} \exp[r]$ . Поскольку коэффициент тензочувствительности, как было показано выше, не зависит в пределах погрешности от концентрации наполнителей в исследованном диапазоне, и зависимость  $R(\varepsilon)$  имеет линейный характер в исследованном диапазоне деформаций, то можно заключить, что тензочувствительность данных композитов связана с изменением площади перекрытия частиц наполнителей в путях протекания тока через образец.

В Разделе 3.1 было показано, что электросопротивление композитов на основе матрицы ОПБИ зависит от влажности воздуха. На Рисунке 57 приведены зависимости электросопротивления образца ОПБИ-МСГ-2,00 от деформации, измеренные при комнатной температуре при различных условиях – при комнатных условиях и в условиях повышенной влажности (масштабы осей электросопротивлений соответствуют одинаковым относительным изменениям электросопротивления). На полученной зависимости видно, что, несмотря на значительную разницу R, тензочувствительность в пределах погрешности не изменяется.



Рисунок 57 – Зависимости электросопротивления образца ОПБИ-МСГ-2,00 от деформации, измеренные при различных условиях – при комнатных условиях ( $R_{\varepsilon=0} = 145,5$  кОм) и в условиях повышенной влажности ( $R_{\varepsilon=0} = 173,6$  кОм). Масштабы левой и правой осей соответствуют одинаковым относительным изменениям электросопротивления

На Рисунке 58 приведены зависимости  $R(\varepsilon)$  для того же образца, измеренные при комнатной температуре при комнатных условиях и измеренные в условиях 100% относительной влажности воздуха для образца, выдержанного в

таких условиях в течение двух суток (масштабы осей электросопротивлений соответствуют одинаковым относительным изменениям электросопротивления). На полученной зависимости видно, что при сжатии относительное изменение электросопротивления не меняется, при этом при растяжении имеет место большее изменение относительного изменения *R*. Значение коэффициента тензочувствительности, определяемое по формуле (3),для результатов, полученных при комнатных условиях, равно  $K = 15,6\pm 1$  и для результатов, 100% относительной влажности воздуха, равно полученных В условиях  $K = 17,2\pm 1$ . На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что при различных значениях относительной влажности воздуха (до 100%) тензочувствительность образцов в пределах погрешности не изменяется.



Рисунок 58 – Зависимость электросопротивления образца ОПБИ-МСГ-2,00 от деформации для различных условий – при комнатных условиях (*R* = 145,5 кОм) и в условиях повышенной влажности (*R* = 173,6 кОм). Масштабы левой и правой осей соответствуют одинаковым относительным изменениям электросопротивления

Для оценки выходного сигнала измерительной схемы с тензорезисторами рассмотрим схему, приведённую на Рисунке 59. В мостовой схеме коэффициент тензочувствительности тензорезисторов K = 15 соответствует коэффициенту тензочувствительности образцов композитов ОПБИ-МСГ. Для данной схемы напряжение диагонали моста записывается следующим образом:

$$U(\varepsilon) = U_{\text{пит}} \left( R_1 R_4 - R_2 R_3 \right) / \left[ (R_1 + R_2) \cdot (R_3 + R_4) \right], \tag{6}$$

где U<sub>пит</sub> – напряжение питания, U(є) – выходное напряжение. Если принять электросопротивление коэффициентом  $R_1$ \_\_\_\_ тензорезистор с тензочувствительности K = 15, электросопротивления  $R_2$ ,  $R_3$  и  $R_4$  – постоянные резисторы, причём  $R_1(\varepsilon_1 = 0) = R_2 = R_3 = R_4 = R$ , а  $\Delta R_1(\varepsilon_1) = \Delta R(\varepsilon)$  – изменение электросопротивления тензорезистора  $R_1$ , вызванное деформацией  $\varepsilon_1$ , то выходное напряжение (6) можно записать как  $U(\varepsilon) = U_{\text{пит}} \cdot K \cdot \varepsilon/4$ , где K определяется выражением (3). При  $U_{\text{пит}} = 5 \text{ B}$  и  $\varepsilon = 0,0002$  (или  $\varepsilon = 0,02\%$ ) выходной сигнал будет равен  $U(\varepsilon) = 3,75$  мВ. Чувствительность моста описанной четверть мостовой конфигурации (один тензорезистор  $R_1$ ) при деформации тензорезистора  $R_1$  равной  $\epsilon_1 = 0.02\%$  составит  $\nu = U(\epsilon)/U_{\text{пит}} = 0.75$  мВ/В. Для полумоста (два тензорезистора  $R_1$  и  $R_4$  или  $R_1$  и  $R_2$ :  $\varepsilon_1 = \pm 0,02\%$  и  $\varepsilon_4 = \pm 0,02\%$  или  $\varepsilon_1 = \pm 0,02\%$  и  $\varepsilon_2 = \mp 0,02\%$ соответственно) и полного моста (четыре тензорезистора) чувствительность составит 1,5 мВ/В и 3,0 мВ/В соответственно.

На Рисунке 60 приведена зависимость выходного напряжения мостовой схемы при изменении температуры в случае использования одного тензорезистора  $R_1$  с ТКС равным ТКС образца композита ОПБИ-МСГ-2,00 (см. Рисунок 44), температура остальных резисторов считается постоянной, и в случае использования двух тензорезисторов  $R_1$  и  $R_2$  с ТКС равными 1,1 и 0,9 от значения ТКС образца композита ОПБИ-МСГ-2,00 соответственно.



Рисунок 59 – Схематическое изображение мостовой схемы для оценки выходного сигнала U(ε) в случае использования вместо электросопротивлений R<sub>1</sub> – R<sub>4</sub> тензорезисторов с коэффициентом тензочувствительности равным K = 15, коэффициенту тензочувствительности образцов композитов ОПБИ-МСГ: четверть мост – тензорезистор R<sub>1</sub>, полумост – два тензорезистора, полный мост – все четыре тензорезистора. U<sub>пит</sub> – напряжение питания



Рисунок 60 – Температурная зависимость напряжения диагонали мостовой схемы U(ε=0), приведённой на Рисунке 59, в следующих случаях: 1) четверть мост –  $R_1$  – тензорезистор с ТКС равным ТКС образца композита ОПБИ-МСГ-2,00 (см. Рисунок 44); 2) полумост –  $R_1$  и  $R_2$  – тензорезисторы с ТКС равными 1,1 и 0,9 от значения ТКС образца композита ОПБИ-МСГ-2,00 соответственно

# 4.2 Усталостные характеристики тензорезистивных элементов на основе матрицы полибензимидазола

Для экспериментальных образцов композитных плёнок ОПБИ-МСГ и ОПБИ-ГНП были исследованы усталостные характеристики. Для всех исследованных образцов показано, что коэффициент тензочувствительности не изменяется как минимум до 100 000 знакопеременных циклов сжатия-растяжения при образцов деформации ±0,14%. Для композитов ОПБИ-МСГ-2,00 И ОПБИ-МСГ-0.75 коэффициентов зависимость тензочувствительности от количества циклов нагрузки показаны на Рисунке 61.



Рисунок 61 – Зависимость коэффициентов тензочувствительности композитов ОПБИ-МСГ-2,00 (квадратные маркеры) и ОПБИ-МСГ-0,75 (треугольные маркеры) от количества знакопеременных циклов нагрузки деформациями ±0,14%

На Рисунке 62 приведена зависимость измеряемого электросопротивления образцов при нулевой деформации от количества циклов. Увеличение электросопротивления может быть связано с ухудшением контактов между частицами проводящей фазы либо с усталостным старением данных частиц, что может приводить к изменению количества линий протекания тока в образце, и, как следствие, к уменьшению полного электросопротивления образца. Однако это, как было показано выше, не приводит к изменению тензочувствительности образцов композитов.



Рисунок 62 – Зависимость электросопротивления образцов композитов ОПБИ-МСГ-2,00 (квадратные маркеры, ось электросопротивления слева) и ОПБИ-МСГ-0,75 (треугольные маркеры, ось электросопротивления справа) от количества знакопеременных циклов сжатия-растяжения деформациями ±0,14%

## **4.3** Гистерезис и сопротивление ползучести тензорезистивных элементов на основе матрицы полибензимидазола

Сопротивление ползучести определялось при деформации 0,14% после 10 тренировочных циклов сжатия-растяжения образца деформациями ±0,14%. В ходе эксперимента непрерывно измерялось электросопротивление образца, образец подвергался нагрузке в течение 1 ч. Полученная экспериментальная зависимость показана на Рисунке 63. На данной зависимости отсутствует характерный участок уменьшения электросопротивления, как для металлического тензорезистора (см. Рисунок 27), при этом электросопротивление деформированного образца изменялось менее чем на 0,1%. Из этого можно сделать вывод, что композиты на основе матрицы ОПБИ с проводящими наполнителями имеют относительно перспективно высокое сопротивление ползучести, ЧТО точки зрения с

практического применения таких материалов в качестве тензорезистивных элементов. А также можно судить о том, что методика приклеивания композитов при помощи лака ВЛ-931 является приемлемой.

Механический гистерезис определялся в процессе эксперимента по определению коэффициента тензочувствительности. Для образца композита ОПБИ-МСГ-2,00, для которого в настоящей работе приведены зависимости  $R(\varepsilon)$ , K(количество циклов), R(количество циклов) и часовая ползучесть, гистерезис показан на Рисунке 64. В основном для исследованных образцов композитов гистерезис имел схожий характер, промежуточный между типами механического гистерезиса, приведёнными на Рисунке 29.



Рисунок 63 – Часовая ползучесть образца композита ОПБИ-МСГ-2,00 при деформации +0,14%



Рисунок 64 – Механический гистерезис образца композита ОПБИ-МСГ-2,00 в процессе цикла сжатия-растяжения деформациями ±0,14%

# 4.4 Тензочувствительность плёнок разупорядоченных одностенных углеродных нанотрубок на подложках из полиэтилентерефталата

Как было показано в Разделе 3.2, изменение электросопротивления плёнки ОУНТ на ПЭТФ с временем осаждения ОУНТ 120 мин в диапазоне температур от -30 до +30°C составляет 0,7%. Поскольку с практической точки зрения важным фактором является температурная зависимость электросопротивления тензорезистивного элемента, то данная плёнка со слабой зависимостью R(T) в практически значимом диапазоне температур была выбрана для исследования тензорезистивного эффекта. Плёнку нагружали 100 циклами сжатия-растяжения. Деформация поверхности балки была ±0,12%, что, с учётом толщины плёнки ПЭТФ, соответствовало деформации приповерхностного слоя плёнки ПЭТФ с ОУНТ порядка ±0,15%. Изменение электросопротивления плёнки, измеряемого двухконтактным методом, под действием деформации в течение первых десяти циклов сжатия-растяжения приведено на Рисунке 65. Из полученной зависимости видно, что тренировка образца происходит в первые циклы нагружения.

Дальнейшей тренировки образца не происходит, как это видно из Рисунка 66. После 45 циклов сжатия-растяжения образца были нанесены два дополнительных контакта для измерения электросопротивления образца четырёхконтактным Изменение электросопротивления образца, методом. измеряемого четырёхконтактным приведено Рисунке 67. Измерения методом, на электросопротивления образца двух- и четырёхконтактными методами дало одинаковый результат при оценке коэффициента тензочувствительности.

Зависимость относительного изменения электросопротивления OT деформации приведена на Рисунке 68. Из полученной зависимости видно, что коэффициент тензочувствительности плёнки отрицательный, то есть при растяжении образца (положительное значение ε) его электросопротивление уменьшается, а при сжатии наоборот – увеличивается. В Разделе 3.2 было показано, что данная плёнка представляет собой перколяционную сетку металлических ОУНТ. Объяснение наблюдаемой отрицательности коэффициента может быть представлено следующим образом. Когда подложка находится под растягивающим напряжением, её длина увеличивается, а поперечное сечение уменьшается (положительный коэффициент Пуассона ПЭТФ [101]). Уменьшение поперечного сечения подложки приводит к уменьшению расстояния между нанотрубками, расположенными друг над другом в приповерхностном слое ПЭТФ. Такое уменьшение расстояния даёт как результат большее перекрытие волновых функций электронов соседних ОУНТ, расположенных друг над другом, что, в свою очередь, приводит как к уменьшению электросопротивления контактов между нанотрубками, образующими пути протекания тока через массив ОУНТ, так и к образованию новых путей. Когда подложка находится под напряжением сжатия наблюдается обратная ситуация. Различие тензочувствительности плёнки при сжатии и растяжении может быть связано с большой толщиной подложки и с неточной оценкой погрешности передачи деформации от поверхности балки к плёнке ОУНТ через подложку ПЭТФ. Что касается изменения электросопротивления самих нанотрубок, то деформация приводит нанотрубок подложки скорее к изменению положения друг

99

относительно друга, чем к их настолько значительной деформации, что это возможно было бы зарегистрировать на фоне изменения общего электросопротивления плёнки.

Полученный коэффициент тензочувствительности близок по величине к коэффициентам, полученным в работах [15, 18, 102-104] для подобных объектов – плёнок разупорядоченных нанотрубок в полимерных матрицах, в которых природой проявляемого тензорезистивного эффекта является также изменение туннельного тока между нанотрубками при деформации образцов. Отличие с указанными работами состоит в том, что в них сообщается о положительном коэффициенте тензочувствительности – при растяжении образцов наблюдалось увеличение электросопротивления, при сжатии – уменьшение.



Рисунок 65 – Изменение электросопротивления плёнки разориентированных ОУНТ на ПЭТФ подложке (время синтеза плёнки 120 мин), измеряемого двухконтактным методом, под действием деформации в течение первых 10 циклов сжатия-растяжения при деформации ±0,15%



Рисунок 66 – Изменение электросопротивления плёнки разориентированных ОУНТ на ПЭТФ подложке (время синтеза плёнки 120 мин), измеряемого двухконтактным методом, под действием деформации в течение первых 45 циклов сжатия-растяжения при деформации ±0,15%



Рисунок 67 – Изменение электросопротивления плёнки разориентированных ОУНТ на ПЭТФ подложке (время синтеза плёнки 120 мин), измеряемого четырёхконтактным методом, под действием деформации в течение пяти циклов сжатия-растяжения при деформации ±0,15%



102

Рисунок 68 – Зависимость относительного изменения электросопротивления плёнки разориентированных ОУНТ на ПЭТФ подложке (время синтеза 120 мин) от деформации. Поверхностное электросопротивление плёнки при нулевой деформации  $R_{\rm S} = 2,1$  кОм/кв.

### 4.5 Тензочувствительность образцов халькогенидов переходных металлов

Для исследования тензорезистивного эффекта в образцах ХПМ, получаемых распылением дисперсий частиц ХПМ в водно-этанольных растворах, были подготовлены четыре образца  $Mo_{0.95}Re_{0.05}S_2$ . Характерная зависимость относительного изменения электросопротивления образцов Mo<sub>0.95</sub>Re<sub>0.05</sub>S<sub>2</sub> от деформации приведена на Рисунке 69. Значения оценённых коэффициентов тензочувствительности и поверхностных электросопротивлений приведены в Таблице 4. Образцы 1s и 2s были получены распылением дисперсии на одну балку равного сопротивления изгибу, 3s и 4s – на другую. Из полученных данных слелать воспроизводимости можно вывол 0 результатов по тензочувствительности образцов, формируемых распылением дисперсий. Для образцов была исследована зависимость коэффициента тензочувствительности от количества знакопеременных циклов сжатия-растяжения при деформациях  $\pm 0,12\%$ . Полученные зависимости приведены на Рисунке 70. Из полученных зависимостей можно заключить, что значительной деградации образцов не происходит до, как минимум, 100 000 циклов нагрузки при деформации  $\pm 0,12\%$ .



Рисунок 69 – Зависимость относительного изменения электросопротивления поликристаллического образца Мо<sub>0,95</sub>Re<sub>0,05</sub>S<sub>2</sub>, полученного распылением дисперсии, от деформации при температуре 296 К. Треугольные маркеры соответствуют нагрузке образца, круглые – разгрузке

| Образец                          | 1s           | 2s               | 3s           | 4s               |
|----------------------------------|--------------|------------------|--------------|------------------|
| <i>d</i> , мкм                   | 1,2          | 1,1              | 0,7          | 0,7              |
| $a \times b$ , мм                | 2,0 × 2,6    | $2,5 \times 2,5$ | 8,3 × 2,5    | $8,5 \times 2,5$ |
| Коэффициент<br>формы, <i>а/b</i> | 0,77         | 1,00             | 3,32         | 3,40             |
| <i>R</i> <sub>S</sub> , МОм/кв.  | 10,0 ± 1     | 19,0 ± 1         | 64,5 ± 2     | 66,7 ± 2         |
| K                                | $12,3 \pm 2$ | $11,8 \pm 2$     | $12,7 \pm 2$ | 13,1 ± 2         |
| $\Delta_{\rm eff}$ , мэВ         | 150          | 153              | 147          | 148              |

Таблица 4 – Параметры образцов Mo<sub>0.95</sub>Re<sub>0.05</sub>S<sub>2</sub>



Количество циклов

Рисунок 70 – Зависимость коэффициента тензочувствительности образцов Мо<sub>0,95</sub>Re<sub>0,05</sub>S<sub>2</sub> от циклов знакопеременной нагрузки при деформации ±0,12%. Образцы 1s – 4s – поликристаллические образцы, полученные распылением дисперсий частиц Мо<sub>0.95</sub>Re<sub>0.05</sub>S<sub>2</sub> на балки покрытые лаком ВЛ-931

В Разделе 3.3 показано, что основной вклад в электросопротивление образцов, получаемых из дисперсий ХПМ, дают межзёренные границы. Исследование природы таких границ является задачей в рамках данной работы нереализуемой, однако можно заключить, что одной из главных причин возникновения тензорезистивного эффекта в данных материалах является электросопротивления межзёренных границ при деформации изменение образцов – изменение туннельного тока через изменяющиеся при деформации межзёренные границы. Поскольку частицам ХПМ нанометрового размера по сравнению с объёмными ХПМ свойственны более высокие значения модуля Юнга [105], то при линейной деформации образцов, полученных из дисперсий, частицы будут смещаться друг относительно друга, но не деформироваться сами. Такое смещение приведёт к изменению перекрытия соседних частиц в путях протекания тока по образцу. Соответственно при растяжении площадь контактов между частицами будет уменьшаться – электросопротивление будет увеличиваться, и наоборот – при сжатии перекрытие частиц будет увеличиваться, и как результат электросопротивление будет уменьшаться. Данная картина и наблюдается в экспериментах. Природа проявляемого тензорезистивного эффекта в образцах ХПМ, таким образом, схожа с природой эффекта в композиционных образцах, исследованных в Разделе 4.1.

#### Выводы по главе 4

1. Тензорезистивный эффект в композиционных образцах на основе полибензимидазола наноструктурированными матрицы с углеродными наполнителями был исследован для ряда составов с различными концентрациями проводящей фазы: от 0,25 до 2,00 % (масс.) для композитов ОПБИ-МСГ и от 17 до 45% (масс.) для ОПБИ-ГНП. Показано, что в пределах погрешности коэффициент тензочувствительности не зависит от концентрации наполнителя, несмотря на большие отличия в удельных электросопротивлениях, и равен 15 для композитов ОПБИ-МСГ и 13 для ОПБИ-ГНП. Также показано, что величина измеряемого коэффициента тензочувствительности не зависит от способа измерения электросопротивления – двух- или четырёхконтактного. Природа эффекта тензорезистивного связана изменением электросопротивления с туннельных контактов, образованных диэлектрическими прослойками между частицами проводящей фазы, при деформации образцов.

2. Исследование усталостных характеристик образцов ОПБИ-МСГ и ОПБИ-ГНП показало, что коэффициент тензочувствительности сохраняет своё значение как минимум до 100 000 знакопеременных циклов нагрузки при деформации ±0,14%. При этом на примере композитов ОПБИ-МСГ-0,75 и ОПБИ-МСГ-2,00 продемонстрировано, что электросопротивление при нулевой деформации увеличивается после 100 000 циклов менее чем на 4%.

3. Статическая нагрузка образцов ОПБИ-МСГ-2,00 деформацией +0,14% в течение одного часа не приводит к регистрируемому уменьшению

105

электросопротивления, то есть образцы проявляют достаточно высокое сопротивление ползучести благодаря механическим свойствам полимерной электросопротивления матрицы. Изменения составляют менее 0,1%. В экспериментах по определению коэффициента тензочувствительности был определён гистерезис, величина составляет менее 0.05%. характер промежуточный между типами механического гистерезиса для металлических тензорезисторов.

4. Исследование тензорезистивного эффекта в образцах плёнок ОУНТ на ΠЭΤΦ подложках показало. коэффициент тензочувствительности что отрицательный и равен –14. Природа проявляемого тензорезистивного эффекта связана с тем, что при растяжении подложки имеет место уменьшение её поперечного сечения, что в свою очередь приводит к уменьшению расстояния между нанотрубками, расположенными друг над другом в приповерхностном слое подложки. Результатом этого является уменьшение электросопротивления всей плёнки за счёт уменьшения контактного электросопротивления между ОУНТ и образования дополнительных путей протекания. При сжатии наблюдается обратная ситуация. Также показано, что величина измеряемого коэффициента тензочувствительности не зависит от способа измерения электросопротивления – двух- или четырёхконтактного.

5. Исследование тензорезистивного эффекта в образцах халькогенидов переходных металлов Mo<sub>0.95</sub>Re<sub>0.05</sub>S<sub>2</sub>, полученных распылением дисперсий на балки равного сопротивления изгибу, показало воспроизводимость коэффициента тензочувствительности для данного метода получения образцов. Зависимости относительного изменения электросопротивления от деформации соответствуют погрешности линейному закону в пределах эксперимента, коэффициент тензочувствительности равен 12. При этом коэффициент показано, что тензочувствительности не изменяется до, как минимум, 100 000 знакопеременных циклов нагрузки при деформации ±0,12%.

6. В Разделе 3.1 показано, что влажность воздуха влияет на удельное электросопротивление композитов на основе матрицы ОПБИ. Результаты

106

измерений зависимостей электросопротивления образца ОПБИ-МСГ-2,00 от деформации при изменении относительной влажности воздуха до 100% показали, что коэффициент тензочувствительности в пределах погрешности сохраняет своё значение. При разработке тензорезисторов на основе композитов ОПБИ-МСГ и ОПБИ-ГНП следует учитывать факт зависимости электросопротивления композитов от относительной влажности воздуха, а в качестве рекомендации указать на необходимость нанесения защитных покрытий и/или можно использования для компенсации измерительных мостовых схем.

7. При разработке тензорезисторов на основе композитов ОПБИ-МСГ и ОПБИ-ГНП в качестве рекомендации следует указать необходимость учёта факта зависимости электросопротивления композитов от относительной влажности воздуха. Для этого следует наносить защитные покрытия и/или использовать для компенсации измерительные мостовые схемы.

8. Совокупность полученных данных по тензорезистивному эффекту и матрицы ОПБИ электронному транспорту В композитах на основе И относительная простота синтеза таких композитов позволяет рассматривать данные материалы в качестве тензорезистивных элементов для сенсорной, в том числе высокотемпературной и гибкой, электроники. Полученные характеристики однозначно определяют перспективность дальнейших исследований данных композитов.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты и выводы диссертационной работы заключаются в следующем:

1. Установлены диапазоны концентраций частиц МСГ и ГНП в матрице 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 ХПМ Mo<sub>0,95</sub>Re<sub>0,05</sub>S<sub>2</sub> для формирования из них поликристаллических образцов.

2. Установлено, что механизм электропроводности в композитах ОПБИ-МСГ и ОПБИ-ГНП – 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 ТКС 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 K<sup>-1</sup>. В диапазоне температур от -50 до  $+100^{\circ}$ C величина ТКС композитов ОПБИ-ГНП-45 и ОПБИ-МСГ-2,00 не превышает 0,0007 K<sup>-1</sup> и 0,0010 K<sup>-1</sup> соответственно; при комнатной температуре ТКС соответственно равны -0,0004 K<sup>-1</sup> и -0,0006 K<sup>-1</sup>.

4. Установлено, что электронный транспорт в образцах исследованной серии плёнок ОУНТ на ПЭТФ подложках в диапазоне температур от 77 до 295 К может быть описан в рамках модели туннельной проводимости обусловленной тепловыми флуктуациями. Установлено, что образец с бо́льшим исследованным 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°C изменение электросопротивления плёнки с временем синтеза 120 мин составляет 0,7%.

5. Установлено, что вклад межзёренных границ В удельное поликристаллических образцов ΧΠΜ электросопротивление  $Mo_{0.95}Re_{0.05}S_2$ 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 ОПБИ-МСГ ОПБИ-ГНП. Коэффициент образцах композитов И тензочувствительности в пределах погрешности не зависит от концентрации наполнителя и равен 15 и 13 соответственно. Как минимум 100 000 циклов знакопеременной нагрузки при деформации ±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  $Mo_{0,95}Re_{0,05}S_2$ , 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 СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ГНП графитовые нанопластины
- ДХПМ дихалькогениды переходных металлов
- МП N-метил-2-пирролидон
- МСГ малослойный графен
- ОПБИ поли-2,2'-п-оксидифенилен-5,5'-бисдибензимидазолоксид
- ОУНТ одностенные углеродные нанотрубки
- ПБИ полибензимидазол
- ПКМ полимерные композиционные материалы
- ПЭМ просвечивающая электронная микроскопия
- ПЭТФ полиэтилентерефталат
- РФА рентгенофазовый анализ
- СЭМ сканирующая электронная микроскопия
- ТКС температурный коэффициент сопротивления
- ХПМ халькогениды переходных металлов
- DFT теория функционала плотности (density functional theory)
- DOS плотность состояний (density of states)
- EtOH этанол

## БЛАГОДАРНОСТИ

В заключение автор считает своим долгом выразить искреннюю признательность научному руководителю к.т.н., доценту А. С. Бердинскому за помощь в постановке задач и плодотворное обсуждение полученных результатов, а также научному консультанту д.ф.-м.н., профессору А. И. Романенко за наставничество и постоянную помощь в работе.

благодарность Автор выражает всем сотрудникам кафедры Полупроводниковых приборов и микроэлектроники НГТУ за плодотворное помощь работе, отдельно хочется поблагодарить сотрудничество И В А.С. Черкаева, М.А. Чебанова и Н.В. Тюльдюкова за помощь в постановке эксперимента. Особую благодарность автор выражает д.т.н., профессору В. А. Гридчину.

Также автор благодарит всех сотрудников Лаборатории физики низких ИНХ СО РАН температур за плодотворное сотрудничество. Особую благодарность хочется выразить к.ф.-м.н. А. Н. Лаврову за помощь в постановке обсуждение экспериментов И механизмов электронного транспорта В экспериментальных образцах.

Автор благодарит всех сотрудников Лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов ИНХ СО РАН. Особую благодарность хочется выразить д.х.н., профессору В. Е. Фёдорову за интересные новые идеи, постановку задач и плодотворное обсуждение результатов. Автор также признателен коллективу Лаборатории физикохимии наноматериалов ИНХ СО РАН и всем сотрудникам ИНХ СО РАН, принимавшим участие в синтезе и характеризации экспериментальных образцов и в обсуждении результатов в процессе подготовки работы.

Также автору хотелось бы выразить благодарность сотрудникам Лаборатории химии полимеров БИП СО РАН – к.х.н. Б. Ч. Холхоеву и д.х.н. В. Ф. Бурдуковскому за обсуждение результатов и синтез композиционных материалов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kaiser, A. B. Electronic Conduction in Polymers, Carbon Nanotubes and Graphene / A. B. Kaiser, V. Skakalova // Chem. Soc. Rev. – 2011. – Vol. 40. – N 7. – P. 3786-3801.
- Reich, S. Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties. / S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch, 2007. – 1-215 p.
- Sheng, P. Fluctuation-Induced Tunneling Conduction in Carbon-Polyvinylchloride Composites / P. Sheng, E. K. Sichel, J. I. Gittleman // Physical Review Letters. – 1978. – Vol. 40. – N 18. – P. 1197-1200.
- Sheng, P. Fluctuation-Induced Tunneling Conduction in Disordered Materials / P. Sheng // Physical Review B. – 1980. – Vol. 21. – N 6. – P. 2180-2195.
- Shiraishi, M. Conduction mechanisms in single-walled carbon nanotubes / M. Shiraishi, M. Ata // Synthetic Metals. – 2002. – Vol. 128. – N 3. – P. 235-239.
- Barnes, T. M. Reversibility, Dopant Desorption, and Tunneling in the Temperature-Dependent Conductivity of Type-Separated, Conductive Carbon Nanotube Networks / T. M. Barnes [et al.] // ACS NANO. – 2008. – Vol. 2. – N 9. – P. 1968-1976.
- Skakalova, V. Electrical properties of C<sup>4+</sup> irradiated single-walled carbon nanotube paper / V. Skakalova [et al.] // Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics. – 2008. – Vol. 245. – N 10. – P. 2280-2283.
- Ravi, S. Improved conduction in transparent single walled carbon nanotube networks drop-cast from volatile amine dispersions / S. Ravi, A. B. Kaiser, C. W. Bumby // Chemical Physics Letters. – 2010. – Vol. 496. – N 1-3. – P. 80-85.
- Smith, C. S. Piezoresistance Effect in Germanium and Silicon / Smith, C. S. // Physical Review. – 1954. – Vol. 94. – P. 42-49.
- Maluf, N. An Introduction to Microelectromechanical Systems Engineering. Artech House Microelectromechanical Systems (MEMS) Series. / N. Maluf, K. Williams – Boston: Artech House Inc., 2004. Artech House Microelectromechanical Systems (MEMS) Series. – 304 p.

- Gerlach, G. 50 Years of Piezoresistive Sensors History and State of the Art of Piezoresistive Sensors / G. Gerlach, R. Werthschutzky // tm - Technisches Messen. - 2005. – Vol. 72. – N 2. – P. 53-76.
- Elwenspoek, M. Mechanical microsensors. Microtechnology and MEMS. / M. Elwenspoek, R. J. Wiegerink; ed. H. Fujita, D. Liepmann. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001. Microtechnology and MEMS. 295 p.
- Volodin, N. M. Samarium-Monosulfide-Based Semiconductor Strain Gages for Spacecraft-Strain Transformation / N. M. Volodin [et al.] // Solar System Research. – 2013. – Vol. 47. – N 7. – P. 601-604.
- Kanda, Y. Piezoresistance Effect of Silicon / Y. Kanda // Sensors and Actuators A: Physical. – 1991. – Vol. 28. – N 2. – P. 83-91.
- Kang, I. A carbon nanotube strain sensor for structural health monitoring / I. Kang [et al.] // Smart Materials and Structures. – 2006. – Vol. 15. – N 3. – P. 737–748.
- Zhou, L. Flexible substrate micro-crystalline silicon and gated amorphous silicon strain sensors / L. Zhou [et al.] // IEEE Transactions on Electron Devices. – 2006.
   Vol. 53. – N 2. – P. 380-385.
- Pham, G. T. Processing and modeling of conductive thermoplastic/carbon nanotube films for strain sensing / G. T. Pham [et al.] // Composites: Part B -Engineering. – 2008. – Vol. 39. – N 1. – P. 209-216.
- Hu, N. Investigation on sensitivity of a polymer/carbon nanotube composite strain sensor / N. Hu [et al.] // Carbon. – 2010. – Vol. 48. – N 3. – P. 680-687.
- Won, S. M. Piezoresistive Strain Sensors and Multiplexed Arrays Using Assemblies of Single-Crystalline Silicon Nanoribbons on Plastic Substrates / S. M. Won [et al.] // IEEE Transactions on Electron Devices. – 2011. – Vol. 58. – N 11. – P. 4074-4078.
- Bessonov, A. Highly reproducible printable graphite strain gauges for flexible devices / A. Bessonov [et al.] // Sensors and Actuators A-Physical. 2014. Vol. 206. P. 75-80.
- Kuilla, T. Recent advances in graphene based polymer composites / T. Kuilla [et al.] // Progress in Polymer Science. 2010. Vol. 35. N 11. P. 1350-1375.

- Kim, H. Graphene/Polymer Nanocomposites / H. Kim, A. A. Abdala, C. W. Macosko // Macromolecules. 2010. Vol. 43. N 16. P. 6515-6530.
- Verdejo, R. Graphene filled polymer nanocomposites / R. Verdejo [et al.] // Journal of Materials Chemistry. – 2011. – Vol. 21. – P. 3301-3310.
- 24. Huang, X. Graphene-based composites / X. Huang [et al.] // Chemical Society Reviews. 2012. Vol. 41. N 2. P. 666-686.
- Elmarakbi, A. Non-linear elastic moduli of Graphene sheet-reinforced polymer composites / A. Elmarakbi, W. Jianhua, W. L. Azoti // International Journal of Solids and Structures. – 2016. – Vol. 81. – P. 383-392.
- He, L. Nanostructured transparent conductive films: Fabrication, characterization and applications / L. He, S. C. Tjong // Materials Science and Engineering: R: Reports. - 2016. - Vol. 109. - P. 1-101.
- Idumah, C. I. Emerging trends in graphene carbon based polymer nanocomposites and applications / C. I. Idumah, A. Hassan // Reviews in Chemical Engineering. – 2016. – Vol. 32. – N 2. – P. 223–264.
- Li, M. Controllable Synthesis of Graphene by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition and Its Related Applications / M. Li [et al.] // Advanced Science. – 2016. – Vol. 3. – N 11. – P. 1600003.
- Li, X. Graphene in Photocatalysis: A Review / X. Li [et al.] // Small. 2016. Vol. 12. – N 48. – P. 6640-6696.
- Nguyen, D. N. Recent Advances in Nanostructured Conducting Polymers: from Synthesis to Practical Applications / D. N. Nguyen, H. Yoon // Polymers. – 2016. – Vol. 8. – N 4. – P. 118.
- Saleem, H. Mechanical and Thermal Properties of Thermoset–Graphene Nanocomposites / H. Saleem [et al.] // Macromolecular Materials and Engineering. - 2016. – Vol. 301. – N 3. – P. 231-259.
- Fraden, J. Handbook of Modern Sensors. / J. Fraden 5 ed. Cham: Springer International Publishing, 2016.

- 33. Wu, S. Y. Strain Sensors with Adjustable Sensitivity by Tailoring the Microstructure of Graphene Aerogel/PDMS Nanocomposites / S. Y. Wu [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2016. – Vol. 8. – N 37. – P. 24853-24861.
- 34. Chiacchiarelli, L. M. The role of irreversible and reversible phenomena in the piezoresistive behavior of graphene epoxy nanocomposites applied to structural health monitoring / L. M. Chiacchiarelli [et al.] // Composites Science and Technology. 2013. Vol. 80. P. 73-79.
- Zha, J.-W. High-performance strain sensors based on functionalized graphene nanoplates for damage monitoring / J.-W. Zha [et al.] // Composites Science and Technology. – 2016. – Vol. 123. – P. 32-38.
- 36. Njuguna, M. K. Sandwiched carbon nanotube film as strain sensor / M. K. Njuguna [et al.] // Composites: Part B. 2012. Vol. 43. N 6. P. 2711-2717.
- 37. Nag-Chowdhury, S. Non-intrusive health monitoring of infused composites with embedded carbon quantum piezo-resistive sensors / S. Nag-Chowdhury [et al.] // Composites Science and Technology. – 2016. – Vol. 123. – P. 286-294.
- Lee, Y. Wafer-Scale Synthesis and Transfer of Graphene Films / Y. Lee [et al.] // Nano Letters. - 2010. - Vol. 10. - P. 490-493.
- 39. Zhao, J. Ultra-sensitive strain sensors based on piezoresistive nanographene films /
  J. Zhao [et al.] // Applied Physics Letters. 2012. Vol. 101. P. 063112.
- Li, X. Stretchable and highly sensitive graphene-on-polymer strain sensors / X. Li [et al.] // Scientific Reports. – 2012. – Vol. 2. – P. 870.
- 41. Material Properties Database [Электронный ресурс]. Canada: Iron Boar Labs
   Ltd. Режим доступа: https://www.makeitfrom.com/material properties/Polybenzimidazole-PBI/, (свободный). (Дата обращения: 04.12.2018).
- Vogel, H. Polybenzimidazoles, New Thermally Stable Polymers / H. Vogel, C. S. Marvel // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1996. Vol. 34. N 7. P. 1125-1153.
- Chung, T.-S. A Critical Review of Polybenzimidazoles / Chung, T.-S. // J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev. – 1997. – Vol. 37. – N 2. – P. 277-301.

- 44. High Temperature Polymer Blends / Ed. M. T. DeMeuse. Woodhead Publishing,
   2014. 232 p.
- 45. Experimental structure analysis Metallic bonded resistance strain gages Characteristics and testing conditions. Dusseldorf: Verein Deutscher Ingenieure, 2007. 1-40 p.
- QUADRANT. Material Selection Tool [Электронный ресурс], Режим доступа: https://www.quadrantplastics.com/eu-en/support/material-selection-tool/, свободный. (Дата обращения: 04.12.2018).
- 47. Kolobov, A. V. Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides / A. V. Kolobov, J. Tominaga // Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides. Cham: Springer International Publishing Ag, 2016. P. 1-538.
- 48. Wang, H. T. Physical and chemical tuning of two-dimensional transition metal dichalcogenides / H. T. Wang [et al.] // Chemical Society Reviews. 2015. Vol. 44. N 9. P. 2664-2680.
- 49. Wilson, J. A. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties / J. A. Wilson, A. D. Yoffe
  // Advances in Physics. 1969. Vol. 18. N 73. P. 193-335.
- 50. Kalikhman, V. L. Transition-metal chalcogenides with layer structures and features of the filling of their brillouin zones / V. L. Kalikhman, Y. S. Umanskii // Soviet Physics Uspekhi. – 1973. – Vol. 15. – N 6. – P. 728-741.
- Wang, Q. H. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides / Q. H. Wang [et al.] // Nature nanotechnology. – 2012. – Vol. 7. – N 11. – P. 699-712.
- 52. Fedorov, V. E. Tuning electronic properties of molybdenum disulfide by a substitution in metal sublattice / V. E. Fedorov [et al.] // 36<sup>th</sup> International Convention on Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics (MIPRO) / Ed. P. Biljanovic [et al.]. Opatija, Croatia: IEEE, 2013. P. 11-14.

- 53. Dalmatova, S. A. XPS experimental and DFT investigations on solid solutions of Mo<sub>1-x</sub>Re<sub>x</sub>S<sub>2</sub> (0 < x < 0.20) / S. A. Dalmatova [et al.] // Nanoscale. – 2018. – Vol. 10. – N 21. – P. 10232-10240.
- 54. Холхоев, Б. Ч. Функциональные композиты на основе полибензимидазола и графитовых нанопластин / Б. Ч. Холхоев [и др.] // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89. № 5. С. 647-653.
- 55. 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.
- 56. Kuznetsov, V. A. Composite Films of Polybenzimidazole Matrix with Graphene Filler as Strain-Sensing Elements / V. A. Kuznetsov [et al.] // 12<sup>th</sup> International Forum on Strategic Technology (IFOST) / Ed. C.-M. Park Vol. 1 Ulsan, S.Korea: University of Ulsan, 2017. P. 63-66.
- 57. 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.
- 58. Кузнецов, В. А. Электронный транспорт в композитах малослойный графен полибензимидазол / В. А. Кузнецов [и др.] // Ш Байкальский материаловедческий форум / под ред. Е. Г. Хайкина – Т. 2 – Улан-Удэ: Издво БНЦ СО РАН, 2018. – С. 77-79.
- 59. Makotchenko, V. G. The synthesis and properties of highly exfoliated graphites from fluorinated graphite intercalation compounds / V. G. Makotchenko [et al.] // Carbon. - 2011. - Vol. 49. - N 10. - P. 3233-3241.
- Makotchenko, V. G. The ways of use of multilayered graphene in engineering ecology / V. G. Makotchenko, E. V. Makotchenko, D. V. Pinakov // Environmental Science and Pollution Research. – 2016. – P. 1-10.

- 61. Грайфер, Е. Д. Высокорасщепленный графит, графен, их производные и родственные слоистые материалы: 005052322 / В. Е. Федоров; Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН. Новосибирск, 2013. 156 с.
- 62. 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.
- 63. Nasibulin, A. G. Synthesis of Single Walled Carbon Nanotubes by Aerosol Method / A. G. Nasibulin [et al.] // Inorganic Materials: Applied Research. 2011. Vol. 2. N 6. P. 589-595.
- 64. Брянцев, Я. А. Контроль электропроводности пленок однослойных углеродных нанотрубок в процессе синтеза / Я. А. Брянцев [и др.] // Первая ежегодная российская национальная конференция по нанотехнологиям, наноматериалам и микросистемной технике HMCT-2016 / под ред. А. V. Gridchin – Sedova Zaimka, Novosibirsk: Novosibirsk State Technical University, 2016. – C. 11-15.
- Bryantsev, Y. A. Control Conductance of Single Walled Carbon Nanotubes Films During Synthesis / Y. A. Bryantsev [et al.] // Journal of Siberian Federal University-Mathematics & Physics. – 2018. – Vol. 11. – N 2. – P. 222-226.
- 66. Romanenko, A. I. Temperature Dependence of Electrical Conductivity and Thermoelectric Power of Transparent SWCNT Films Obtained by Aerosol CVD Synthesis / A. I. Romanenko [et al.] // Physica Status Solidi B - Basic Solid State Physics. – 2018. – Vol. 255. – N 10. – P. 1700642.
- Jorio, A. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering / A. Jorio [et al.] // New Journal of Physics. 2003. Vol. 5. P. 139.1-139.17.
- Kuznetsov, V. A. Film Mo<sub>0.95</sub>Re<sub>0.05</sub>S<sub>2</sub> as a strain-sensing element / V. A. Kuznetsov [et al.] // Sensors and Actuators A-Physical. 2015. Vol. 226. P. 5-10.

- 69. Kuznetsov, V. A. Strain-sensing Element Based on Layered Sulfide Mo<sub>0.95</sub>Re<sub>0.05</sub>S<sub>2</sub>
  / V. A. Kuznetsov [et al.] // Microelectronics, Electronics and Electronic Technology MEET / Ed. P. Biljanović Opatija, Croatia: IEEE, 2015. P. 15-18.
- Kuznetsov, V. A. Piezoresistive Effect in Polycrystalline Bulk and Film Layered Sulphide W<sub>0.95</sub>Re<sub>0.05</sub>S<sub>2</sub> / V. A. Kuznetsov [et al.] // Microelectronics, Electronics and Electronic Technology MEET / Ed. P. Biljanovic – Opatija, Croatia: Croatian Society MIPRO, 2016. – P. 10-13.
- 71. Yakovleva, G. E. Thermoelectric properties of polycrystalline WS<sub>2</sub> with Nb replacement of metal atoms / G. E. Yakovleva [et al.] // The 11<sup>th</sup> International Forum on Strategic Technology IFOST 2016. Vol. 1: New materials and nanotechnologies Novosibirsk, Russia, 2016. P. 106-108.
- 72. Kuznetsov, V. A. Electron Transport Properties of Polycrystalline Tungsten-Rhenium Disulphide / V. A. Kuznetsov [et al.] // The 11<sup>th</sup> International Forum on Strategic Technology IFOST 2016. – Vol. 1: New materials and nanotechnologies – Novosibirsk, Russia, 2016. – P. 182-184.
- 73. Яковлева, Г. Е. Влияние катионного и анионного замещений в дисульфиде и диселениде вольфрама на электропроводность и термоэдс / Г. Е. Яковлева [и др.] // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51. № 6. С. 759-762.
- 74. Kuznetsov, V. A. Tungsten Dichalcogenides as Possible Gas-Sensing Elements /
  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. 48-52.
- 75. Kozlova, M. N. A DFT study and experimental evidence of the sonication-induced cleavage of molybdenum sulfide Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub> in liquids / M. N. Kozlova [et al.] // Journal of Materials Chemistry C. 2017. Vol. 5. N 26. P. 6601-6610.
- 76. Романенко, А. И. Электронные Транспортные Свойства Термоэлектриков на Основе Слоистых Дихалькогенидов Переходных Металлов с Замещениями /

А. И. Романенко [и др.] // Журнал Структурной Химии. – 2017. – Т. 5. – С. 932-939.

- Windom, B. C. A Raman Spectroscopic Study of MoS<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub>: Applications to Tribological Systems / B. C. Windom, W. G. Sawyer, D. W. Hahn // Tribology Letters. - 2011. - Vol. 42. - N 3. - P. 301-310.
- 78. Bronsema, K. D. On the Structure of Molybdenum Diselenide and Disulfide / K. D. Bronsema, J. L. Deboer, F. Jellinek // Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie. 1986. Vol. 541. N 9-10. P. 15-17.
- Avallone, E. A. Marks' standard handbook for mechanical engineers. / E. A. Avallone, T. B. III, A. M. Sadegh 10 ed. New York: McGraw Hill Companies, Inc., 2006. 1800 p.
- Borrmann, R. Vorbereitung des Dehnungsmessstreifens (DMS) [Электронный ресурс фильм, созданный по заказу компании HBM, обработка: AMICO GbR Leipzig, монтаж: Regie Borrmann: HBM]. Режим доступа: https://www.youtube.com/watch?v=URYIwZWsAns, свободный. (Дата обращения: 04.12.2018).
- Tkachev, E. N. Separating Weak-Localization and Electron-Electron-Interaction Contributions to the Conductivity of Carbon Nanostructures / E. N. Tkachev [et al.] // J. Exp. Theor. Phys. – 2007. – Vol. 105. – N 1. – P. 223-226.
- Tkachev, E. N. Current-Conducting Properties of Paper Consisting of Multiwall Carbon Nanotubes / E. N. Tkachev [et al.] // J. Exp. Theor. Phys. – 2013. – Vol. 116. – N 5. – P. 860-865.
- B3. Gerischer, H. Density of the electronic states of graphite: derivation from differential capacitance measurements / H. Gerischer [et al.] // Journal of Physical Chemistry. 1987. Vol. 91. N 7. P. 1930-1935.
- McClure, J. W. Band Structure of Graphite and de Haas-van Alphen Effect / J. W. McClure // Physical Review. – 1957. – Vol. 108. – N 3. – P. 612-618.
- Ahuja, R. Calculated electronic and optical properties of a graphite intercalation compound: LiC<sub>6</sub> / R. Ahuja [et al.] // Journal of Physics-Condensed Matter. – 1997. – Vol. 9. – N 45. – P. 9845-9852.

- Bahn, J. R. Density of states in graphite from electrochemical measurements on Li<sub>x</sub>(C<sub>1-z</sub>B<sub>z</sub>)<sub>6</sub> / J. R. Dahn [et al.] // Physical Review B. 1992. Vol. 45. N 7. P. 3773-3777.
- 87. Tatar, R. C. Electronic properties of graphite: A unified theoretical study / R. C. Tatar, S. Rabii // Physical Review B. 1982. Vol. 25. N 6. P. 4126-4141.
- McClure, J. W. Energy Band Structure of Graphite / J. W. McClure // IBM Journal of Research and Development. – 1964. – Vol. 8. – N 3. – P. 255-261.
- Mele, E. J. Fermi-Level Lowering and the Core Exciton Spectrum of Intercalated Graphite / E. J. Mele, J. J. Ritsko // Physical Review Letters. – 1979. – Vol. 43. – N 1. – P. 68-71.
- Mott, N. F. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. / N. F. Mott, E. A. Davis 2nd ed. New York: Oxford University Press, 2012.
- Shklovskii, B. I. Electronic Properties of Doped Semiconductors. Springer Series in Solid-State Sciences. / B. I. Shklovskii, A. L. Efros – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1984. Springer Series in Solid-State Sciences.
- 92. Kuznetsov, V. L. Electrical Resistivity of Graphitized Ultra-Disperse Diamond and Onion-Like Carbon / V. L. Kuznetsov [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 336. – N 5. – P. 397-404.
- 93. Krasnikov, D. V. Side Reaction in Catalytic CVD Growth of Carbon Nanotubes: Surface Pyrolysis of a Hydrocarbon Precursor with the Formation of Lateral Carbon Deposits / D. V. Krasnikov [et al.] // Carbon. – 2018. – Vol. 139. – P. 105-117.
- 94. Gomez-Navarro, C. Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets / C. Gomez-Navarro [et al.] // Nano Lett. – 2007.
  – Vol. 7. – N 11. – P. 3499-3503.
- 95. Robertson, J. Amorphous Carbon / J. Robertson // Adv. Phys. 1986. Vol. 35. N 4. – P. 317-374.
- 96. Eda, G. Graphene-Based Composite Thin Films for Electronics / G. Eda, M. Chhowalla // Nano Lett. 2009. Vol. 9. N 2. P. 814-818.

- 97. Xie, H. Fluctuation-induced tunneling conduction through nanoconstrictions / H. Xie, P. Sheng // Physical Review B. 2009. Vol. 79. N 16. P. 10.
- 98. Sichel, E. K. Observation of Fluctuation Modulation of Tunnel-Junctions by Applied ac Stress in Carbon Polyvinylchloride Composites / E. K. Sichel [et al.] // Physical Review B. – 1981. – Vol. 24. – N 10. – P. 6131-6134.
- 99. Paschen, S. Tunnel-Junctions in a Polymer Composite / S. Paschen [et al.] // Journal of Applied Physics. – 1995. – Vol. 78. – N 5. – P. 3230-3237.
- 100. Salvato, M. Charge Transport and Tunneling in Single-Walled Carbon Nanotube Bundles / M. Salvato [et al.] // Physical Review Letters. – 2008. – Vol. 101. – N 24. – P. 4.
- 101. Zhang, S. L. Anisotropic elastic moduli and Poisson's ratios of a poly(ethylene terephthalate) film / S. L. Zhang, J. C. M. Li // Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics. – 2004. – Vol. 42. – N 2. – P. 260-266.
- 102. Kanoun, O. Flexible Carbon Nanotube Films for High Performance Strain Sensors
  / O. Kanoun [et al.] // Sensors. 2014. Vol. 14. P. 10042-10071.
- 103. Li, C.-Y. Strain and pressure sensing using single-walled carbon nanotubes / C.-Y. Li, T.-W. Chou // Nanotechnology. 2004. Vol. 15. P. 1493-1496.
- 104. Obitayo, W. A Review: Carbon Nanotube-Based Piezoresistive Strain Sensors / W. Obitayo, T. Liu // Journal of Sensors. 2012. Vol. 2012. P. 15.
- 105. Castellanos-Gomez, A. Elastic Properties of Freely Suspended MoS<sub>2</sub> Nanosheets /
   A. Castellanos-Gomez [et al.] // Advanced Materials. 2012. Vol. 24. N 6. P.
   772-775.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А АКТЫ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

| УТВЕРЖДАЮ  |
|--|
| Генеральный директор   |
| ООО «Карбой тех» В В рабых   |
| «05» февраля 2019 го (просто тех) вод<br>АКТ ССИЯ, гновоомоческие сама с с с с с с с с с с с с с с с с с |

об использовании результатов диссертационной работы Кузнецова Виталия Анатольевича «Электронные транспортные и тензорезистивные свойства композитов с углеродными наноструктурированными материалами и халькогенидов переходных металлов»

Настоящим актом подтверждается, что отдельные результаты диссертационной работы Кузнецова В. А., представляемой на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.27.01 Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах, были использованы в научно-исследовательской деятельности ООО «Карбон тех».

В рамках научно-исследовательской деятельности ООО «Карбон тех» с Кузнецовым В. А. заключено соглашение на предмет сотрудничества по исследованию функциональных свойств новых композиционных материалов, в частности будут использованы методики измерения параметров тензорезистивного Кузнецовым В. А. Использование разработанные предложенных эффекта, Кузнецовым В. А. подходов обеспечит дальнейшее развитие отдельных новых направлений развития компании. Так, исследование температурных зависимостей электросопротивления композиционных материалов в совокупности с рядом параметров тензорезистивного эффекта позволит определять физическую природу проявляемых эффектов и как результат – прикладной потенциал таких материалов.

Данный акт не является основанием для предъявления финансовых претензий или претензий, связанных с авторскими правами.

Технический директор ООО «Карбон тех», д.х.н. В. В. Чесноков

**УТВЕРЖДАЮ** Заместитель директора, по научной работе ФГУП «СНИИМ», к.т.н., член-корреспондент РМА А.Б. Гаврилов 2019 г. AKT

об использовании результатов диссертационной работы

Кузнецова Виталия Анатольевича «Электронные транспортные и тензорезистивные свойства композитов с углеродными наноструктурированными материалами и халькогенидов переходных металлов» представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.27.01 Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых

эффектах.

Настоящим актом подтверждается, что в рамках НИОКР ФГУП «СНИИМ» запланировано использование в третьем квартале 2019 г. отдельных результатов диссертационной работы Кузнецова В. А. в части применения разработанных автором тензорезисторов в задачах измерений больших масс и нагрузок в динамических режимах.

Авторские тензорезисторы на основе полимерных композиционных материалов, представляющие собой полимерную матрицу полибензимидазола с проводящим наполнителем, обладают рядом положительных свойств: - большей по сравнению с металлическими тензорезисторами тензочувствительностью, относительно малыми величинами механического гистерезиса, слабой температурной зависимостью электросопротивления и большим сопротивлением ползучести, что создает преимущества в применении этих тензорезисторов для широкого круга метрологических задач

Данный акт не является основанием для предъявления финансовых претензий или претензий, связанных с авторскими правами.

Начальник отдела ФГУП «СНИИМ», д.т.н., член-корреспондент РМА

А. С. Толстиков