

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
ім. Б. І. ВЄРКІНА**

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
ім. Б. І. ВЄРКІНА**

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Мірзоєв Ільгар Гахірович

УДК 538.935

ДИСЕРТАЦІЯ

**«ТРАНСПОРТНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРОВІДНИХ НАНОСИСТЕМ:
ПРОЯВ КВАНТОВИХ ЕФЕКТІВ»**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Науковий керівник:
Колесніченко Юрій Олексійович
доктор фізико-математичних наук, професор

Харків – 2017

АНОТАЦІЯ

Мірзоєв І. Г. Транспортні властивості провідних наносистем: прояв квантових ефектів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття вченого ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – «Фізика твердого тіла». – Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б. І. Веркіна Національної академії наук України, Харків, 2017.

У дисертаційній роботі викладено результати експериментального дослідження транспортних властивостей і квантових ефектів в наносистемах на основі кремнію з вбудованими в нього нанокристалітами дисиліциду хрому та систем на основі чистих та модифікованих багатостінних вуглецевих нанотрубок.

У **вступі** приведено стислу характеристику області досліджень, розкрито суть та стан наукової проблеми, обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, визначено мету та задачі досліджень, а також методи їх досягнення, сформульовано основні результати роботи, їх наукова новизна та практичне значення, викладено основний вклад дисертанта, представлені відомості про публікації здобувача та апробацію роботи.

Перший розділ «Транспортні властивості систем зі зниженою розмірністю» містить огляд літератури по дослідженню транспортних властивостей низьковимірних систем на основі вуглецевих нанотрубок та на основі нанокристалітів дисиліциду хрому CrSi_2 , вбудованих в напівпровідникову матрицю. Розділ містить загальну інформацію про провідність твердих тіл та її типи, опис ефектів впливу магнітного поля. Пояснено поняття слабкої локалізації носіїв заряду та електрон-електронної взаємодії. Розглянуто квантові поправки до провідності, що викликані цими ефектами. Описано механізми стрибкової провідності. Описана будова вуглецевих нанотрубок (ВНТ), вводяться поняття одностінних (ОСВНТ) та багатостінних ВНТ (БСВНТ). Приводяться основні властивості вуглецевих нанотрубок. Показано, що модифікація ВНТ за допомогою допування та функціоналізації дозволяє змінювати та контролювати їх властивості. Існують різні результати теоретичних та експериментальних досліджень впливу допування на

властивості ВНТ, зокрема БСВНТ. Тому, для прояснення процесу зміни структури та транспортних властивостей ВНТ після процесу їх допування, необхідні додаткові дослідження. Попередні дослідження транспортних властивостей функціоналізованих ВНТ здебільшого стосуються композитів на основі діелектричної матриці з включеннями ВНТ (частіше ОСВНТ), температурний інтервал цих досліджень не включає низькі температури (4 К та нижче) та відсутні співставлення результатів з методом функціоналізації. Тому, спостерігається необхідність в додатковому дослідженні впливу функціоналізації та її методів на транспортні властивості БСВНТ.

Викладено дані про кремній та дисиліцид хрому, а також інформацію щодо процесу виготовлення структур на їх основі: нанокристаліти дисиліциду хрому, вбудовані в площину кристалу кремнію. Показано, що в таких структурах нанокристаліти можуть розглядатись як квантові точки, що робить ці об'єкти дуже цікавими для дослідження з практичної та фундаментальної точки зору. З'ясовано, що у літературі спостерігається брак дослідження транспортних властивостей структур на базі кремнію з вбудованими в нього квантовими точками з дисиліциду хрому.

У **другому розділі** дисертації «Об'єкти та методи експериментальних досліджень» описано методику отримання систем на основі багатостінних вуглецевих нанотрубок та методику отримання систем на основі кремнію з вбудованими в його площину нанокристалітами. Наведено структурні параметри досліджуваних систем. Чисті та доповані БСВНТ були вирощені методом розпилювального піролізу з використанням у якості вихідної сировини бензолу та ацетонітрилу з 2% фероцену, відповідно. Інші вихідні чисті БСВНТ були виготовлені методом осадження з газової фази з використанням нікелю у якості каталізатора. Функціоналізовані вуглецеві нанотрубки отримані обробкою останніх вихідних БСВНТ концентрованою сумішшю H_2SO_4 та HNO_3 в об'ємному співвідношенні 3 до 1. Зразки на основі недопованих БСВНТ характеризуються значенням зовнішнього діаметра ~ 30 нм, їх внутрішній діаметр 5 – 20 нм. Зразки на основі БСВНТ, допованих азотом, мають внутрішній діаметр 30 – 40 нм, зовнішній

діаметр 50 – 100 нм, довжина становить 15 мкм. Зовнішній діаметр чистих та функціоналізованих нанотрубок коливається від 10 нм до 20 нм, довжина нанотрубок приблизно дорівнює 15 мкм. Зразки на основі БСВНТ були підготовлені для вимірювання методом холодного пресування з використанням матриці з полівінілацетату. Щільність отриманих зразків склала $1,38 \text{ г/см}^{-3}$ для серії недопованих ВНТ та $1,40 \text{ г/см}^{-3}$ для допованих, а також близько $1,35 \text{ г/см}^{-3}$ для серії функціоналізованих та чистих ВНТ. Зразки мали довжину ~ 10 мм, ширину ~ 4 мм та товщину ~ 2 мм.

В зразках на основі кремнію з вбудованими нанокристалітами CrSi_2 , отриманих за допомогою методів реактивної та молекулярно-променевої епітаксії, є два типи нанокристалітів дисиліциду хрому: великі з латеральними розмірами близько 20 – 40 нм, та дрібні – близько 3 нм, їх висота становить приблизно 2 – 4 нм. Середня відстань між дрібними нанокристалітами становить в середньому 20 нм та їх поверхнева щільність близько $2,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Для великих нанокристалітів поверхнева щільність дорівнює приблизно $3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$. Для електричних вимірювань Холлівська конфігурація площі зразків складалась зі смужок довжиною ~ 9 мм та шириною 1,5 мм.

Викладено методику та техніку вимірювань провідності при низьких температурах до 1,6 К. Наведено інформацію про вимірювальну частину експериментальної установки, яка дозволяє встановлювати гальваномагнітні властивості досліджуваних в даній дисертаційній роботі зразків.

У **третьому розділі** «Транспортні властивості систем на основі вуглецевих нанотрубок: квантові поправки до провідності» наведено результати дослідження зразків на основі БСВНТ. Розділ складається з двох підрозділів.

У **підрозділі 3.1** дисертації приведено експериментальні результати дослідження провідних властивостей зразків на основі чистих та допованих атомами азоту багатостінних вуглецевих нанотрубок в інтервалі температур 1,6 К – 286 К та магнітному полі до 5 Тл.

У **підрозділі 3.2** представлено результати дослідження впливу функціоналізації вуглецевих нанотрубок на їх транспортні властивості, для чого

були вивчені два типи зразків: вихідні тільки виготовлені ВНТ та функціоналізовані ВНТ, в інтервалі температур 1,6 К – 85 К та магнітному полі до 5 Тл.

У **четвертому розділі** дисертаційної роботи представлені експериментальні результати дослідження транспортних властивостей квазідвовимірних провідних систем на основі кристалу кремнію різного типу провідності з вбудованими в його площину нанокристалітами CrSi_2 . Розділ складається з трьох підрозділів.

У **підрозділі 4.1** розглянуто транспортні властивості системи, що утворена нанокристалітами дисиліциду хрому в площині (111) кремнію р-типу провідності при низьких температурах. Представлено результати дослідження залежностей опору зразка від температури та магнітного поля, а також е.р.с. Холла в інтервалі температур 10 К – 70 К.

У **підрозділі 4.2** розглянуто провідність системи, яка утворена нанокристалітами дисиліциду хрому в площині (111) кремнію р-типу провідності в більш широкому інтервалі температур 10 – 300 К.

В **підрозділі 4.3** наведено результати дослідження впливу кремнієвої матриці на транспортні властивості зразка. Порівнюються експериментальні дані для зразків з кремнієвою матрицею n-типу та р-типу (матриця містить підкладку з електронним та дірковим типом провідності).

Наприкінці наведено **висновки** дисертаційної роботи.

Наукова новизна отриманих результатів. Вперше встановлено, що в провідних системах на основі багатостінних вуглецевих нанотрубок до та після модифікації допуванням атомами азоту, а також функціоналізації, проявляються квантові поправки до провідності, які пов'язані з ефектами слабкої локалізації носіїв заряду та електрон-електронної взаємодії. Визначено вплив модифікації вуглецевих нанотрубок методом функціоналізації та допуванням атомами азоту на їх транспортні властивості. Встановлено несуттєве підвищення опору вуглецевих нанотрубок після процесу функціоналізації та зменшення опору зразків приблизно у 6 разів після їх допування атомами азоту. Вперше експериментально визначені транспортні характеристики квазідвовимірних провідних систем на основі кремнію різного типу провідності з вбудованими нанокристалітами CrSi_2 . Знайдено, що

рухомість носіїв заряду при низьких температурах є дуже великою (приблизно $2,5 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при температурі 25 К) для таких неоднорідних систем. Виявлено особливості у поведінці магнітоопору квазідвовимірних провідних систем на основі кремнію різного типу провідності з вбудованими нанокристалітами CrSi_2 . Зокрема, при низьких температурах (25 – 40 К) знайдена лінійна залежність опору від магнітного поля, а при більших температурах має місце від'ємний магнітоопір. Вперше в квазідвовимірних провідних системах на основі кремнію різного типу провідності з вбудованими нанокристалітами CrSi_2 виявлено наявність двох каналів транспорту, де провідність здійснюється між локалізованими поблизу нанокристалітів станами, а також у дозволеній енергетичній зоні.

Практичне значення отриманих результатів. В процесі виконання досліджень провідних систем на основі нанокристалітів дисиліциду хрому, які розташовані в площині матричного кристалу кремнію, визначено велику рухомість носіїв заряду в них при низьких температурах. Цей новий результат може бути корисним для застосування в мікроелектроніці, для структурних елементів якої рухомість носіїв заряду є однією з найважливіших транспортних характеристик.

Добре відомо, що чисті ВНТ мають велику кількість цікавих для практичних цілей властивостей, але для інтеграції з іншими матеріалами потрібна додаткова підготовка їх поверхні. Така підготовча обробка вуглецевих нанотрубок не повинна призводити до негативних змін їх властивостей, а саме, електропровідності. В роботі визначено слабкий вплив функціоналізації на провідність вуглецевих нанотрубок, а також показано, що допування вуглецевих нанотрубок атомами азоту істотно (приблизно у 6 разів) підвищує їх провідність. Це є важливим результатом з точки зору використання вуглецевих нанотрубок в промисловості і такі дані можуть бути використані для визначення методів модифікації поверхні вуглецевих нанотрубок зі слабким впливом на початкові параметри.

Ключові слова: транспортні властивості, наносистема, вуглецеві нанотрубки, нанокристаліти, дисиліцид хрому, квантові ефекти, допування, функціоналізація.

ABSTRACT

Mirzoiev I. G. Transport properties of conducting systems: quantum effects manifestation. – Manuscript of the qualification scientific work.

Thesis for the candidate's degree in physics and mathematics by speciality 01.04.07 – “Solid state physics”. – B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of the National academy of sciences of Ukraine, Kharkov, 2017.

The results of experimental study of transport properties and quantum effects in nanosystems based on silicon with embedded chromium disilicide nanocrystallites, and systems based on pure and modified carbon nanotubes are presented.

In the introduction a brief description of the field of research, the essence and state of the scientific problem are given, the actuality of the topic of the dissertation is substantiated, the purpose and tasks of the research are determined, as well as the methods of their achievement. The main results of the work, their scientific novelty and practical significance, the main contribution of the dissertation, information about publication of the applicant and testing of work are presented.

The first section, "Transport properties of the low dimension systems", contains a review of literature on the study of transport properties of low-dimensional systems based on carbon nanotubes and based on chromium disilicide nanocrystallites CrSi_2 embedded in a semiconductor matrix. The section contains general information about conductivity of solids and its types, a description of the influence of the magnetic field. The concept of weak localization of charge carriers and electron-electron interaction is explained. The quantum corrections to conductivity caused by these effects are considered. The mechanisms of jump conductivity are described. The structure of carbon nanotubes CNT is described, the concept of single-walled carbon nanotubes (SWCNT) and multi-walled CNT (MWCNT) is introduced. The basic properties of carbon nanotubes are given. It is shown that the modification of CNT by doping and functionalization methods allows to modify and control their properties. There are various results of theoretical and experimental studies of the effect of doping on the properties of CNT, in particular, SWCNT. Therefore, additional research is needed to clarify the process of changing the structure and transport properties of CNT after the process of their doping. Previous

investigations of transport properties of functionalized CNT relate mainly to composites based on a dielectric matrix with CNT inclusions (often SWCNT), the temperature interval of these studies does not include low temperatures (4 K and below) and no comparison of results with the functionalization method. Therefore, there is a need for an additional study of the impact of functionalization and its methods on the transport properties of MWCNT.

The data about silicon and chromium disilicide, as well as information about the process of making structures on their basis are presented: chromium disilicide nanocrystallites embedded in a silicon crystal plane. It is shown that in such structures nanocrystallites can be considered as quantum dots, which makes these objects very interesting for research from a practical and fundamental point of view. It is found out that in the literature is a shortage of studies of transport properties of silicon-based structures with embedded chromium disilicide quantum dots.

The second section of the dissertation "Objects and methods of experimental studies" describes the methods of obtaining systems based on MWCNT and obtaining silicon-based systems with nanocrystallites integrated in its plane. Structural parameters of the studied systems are presented. Pure and doped MWCNT were grown by spray pyrolysis chemical deposition method using benzene and acetonitrile containing 2% ferrocene as a feedstock material, respectively. Other pure as-prepared MWCNT were produced by chemical vapour deposition method using nickel catalyst. Functionalized carbon nanotubes are obtained by a treatment initial CNT with a mixture concentrated H_2SO_4 and HNO_3 with a volume ratio of 3:1. Samples based on undoped MWCNT have ~ 30 nm external diameter, internal diameter is 5 – 20 nm. Doped with nitrogen MWCNT based samples have 30 – 40 nm internal and 50 – 100 nm external diameter, the length is 15 μm . The external diameter of the pure and functionalized nanotubes varies from 10 nm to 20 nm, the length of the nanotubes is about 15 μm . Pure MWCNT based samples were prepared with method of cold pressing using polyvinyl acetate adhesive. The density of the obtained pure and doped CNT based specimens was about 1,38 g/cm^{-3} and 1,40 g/cm^{-3} , respectively. Functionalized and pure CNT based series had density 1,35 g/cm^{-3} . The specimens had: length ~ 10 mm, width ~ 4 mm and thickness ~ 2 mm.

Silicon samples with embedded CrSi_2 nanocrystallites obtained by reactive and molecular beam epitaxy methods. There are two types of chromium disilicide nanocrystallites: large have lateral parameters 20 – 40 nm and small ones is about 3 nm, their height is about 2 – 4 nm. The average distance between small nanocrystallites is about 20 nm and their surface density is about $2,5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. For large ones the surface density is about $3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$. For electrical measurements Hall configuration of the sample area consisted of strips with length ~ 9 mm and 1,5 mm width. The method and technique of conductivity measurements at low temperatures down to 1,6 K is described. There is given information about the measuring part of the experimental setup, which allows to define the galvanomagnetic properties of the studied in this dissertation samples.

In the third section "Transport properties of systems based on carbon nanotubes: quantum corrections to conductivity", the results of the research of the MWCNT based samples are presented. The section consists of two divisions.

Subsection 3.1 of the dissertation presents experimental results of the research of the properties of the pure and doped nitrogen atoms MWCNT based samples in the temperature range 1,6 K – 286 K and in the magnetic field up to 5 T.

Subsection 3.2 presents the results of the study of the effect of the carbon nanotubes functionalization on their transport properties, for which two types of samples were studied: just prepared pure and functionalized CNT, in the temperature range 1,6 K – 85 K and in the magnetic field up to 5 T.

The fourth section of the dissertation presents the experimental results of the study of transport properties of the quasi-two-dimensional conducting systems based on silicon crystal of different types of conductivity with CrSi_2 nanocrystallites embedded in its plane. The section consists of three subsection.

In subsection 4.1 the transport properties of the system formed by chromium disilicide nanocrystallites in the plane (111) of silicon of p-type conductivity at low temperatures are studied. The results of the study of temperature and magnetic field dependences of the sample resistance, as well as the Hall emf in the temperature interval 10 K – 70 K are given.

In subsection 4.2 the conductivity of the system formed by the chromium disilicide nanocrystallites in the plane (111) of the p-type conductivity silicon in the wider temperature interval 10 K – 300 K is studied.

Subsection 4.3 has the results of the study of the influence of the silicon matrix on the transport properties of the sample. Experimental data for samples with n-type and p-type silicon matrix (the matrix contains a substrate with an electron and hole conductivity type) are compared.

In the end the conclusions of the dissertation work are presented.

Scientific novelty of the obtained results. It was first established that in conducting systems based on MWCNT before and after modification by doping nitrogen atoms, as well as functionalization, quantum corrections to the conductivity are manifested what caused the quantum effects of weak localization of charge carriers and electron-electron interaction. The influence of modification of carbon nanotubes by the method of functionalization and doping of nitrogen atoms on their transport properties is determined. An insignificant increase in the resistance of carbon nanotubes after the process of functionalization and reduction of the resistance of samples approximately 6 times after nitrogen atoms doping are established. For the first time it is experimentally defined transport characteristics the quasi-two-dimensional conducting systems based on silicon of different types of conductivity with embedded in its plane CrSi_2 nanocrystallites. It was found that the mobility of the charge carriers at very low temperatures is large (about $2,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ at 25 K) as for such nonhomogeneous systems. The peculiarities in the behavior of the magnetoresistance of quasi-two-dimensional conducting systems based on different type conductivity silicon with built-in in it crystalline CrSi_2 are revealed. In particular, at low temperatures (25 K – 40 K) the linear dependence of the resistance with the magnetic field and negative magnetoresistance at higher temperatures are found. For the first in such samples two channels of transport have been identified, where conductivity is carried out between localized near nanocrystallites states and in the allowed energy zone.

The practical value of the results. At the process of researching of conducting systems based on chromium disilicide nanocrystallites, which are located in the plane of

the matrix crystal of silicon, the high mobility of its charge carriers at low temperatures is determined. This new result can be useful for applying in microelectronics, because for its structural elements the mobility of charge carriers is one of the most important transport characteristics. It is well known that pure CNT have a large number of practical properties for practical purposes, but for integration with other materials additional preparation of their surface is required. Such a preparation treatment of carbon nanotubes should not lead to negative changes of their properties, namely of the electrical conductivity. In this work the weak influence of functionalization on the conductivity of carbon nanotubes was determined, and it was shown that the doping of carbon nanotubes by nitrogen atoms significantly (about 6 times) increases their conductivity. It is important result from the point of view of the use of carbon nanotubes in industry and the results data can be used to determine the methods for modifying of carbon nanotubes with a weak influence on the initial parameters.

Keywords: transport properties, nanosystem, carbon nanotubes, nanocrystallites, chromium disilicide, quantum effects, doping, functionalization.

Список публікацій здобувача.

Результати, які представлені в дисертаційній роботі, опубліковано в 9 наукових працях, серед яких 5 статей в спеціалізованих наукових журналах [1-5] та 4 тези доповідей у збірниках матеріалів міжнародних наукових конференцій [6-9]:

1. Komnik Yu. F. The 2D conducting system formed by nanocrystallites CrSi_2 in the (111) plane of silicon: new object / Yu. F. Komnik, V. V. Andrievskii, I. B. Berkutov, **I. G. Mirzoiev**, N. G. Galkin, D. L. Goroshko // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* – 2014. – V. 64 – P. 165–168.
2. Andrievskii V. V. Kinetic properties of the two-dimensional conducting system formed by CrSi_2 nanocrystallites in plane (111) of silicon / V. V. Andrievskii, Yu. F. Komnik, I. B. Berkutov, **I. G. Mirzoiev**, N. G. Galkin and D. L. Goroshko // *Physica Status Solidi B* – 2014. – V. 251, № 3 – P. 601–608.
3. Berkutov I. B. The galvanomagnetic properties of two-dimensional conducting systems formed by nanocrystallites CrSi_2 in the plane (111) of Si single crystals with a different type of conductivity / I. B. Berkutov, V. V. Andrievskii, **I. G. Mirzoiev**, Yu. F.

- Komnik, N. G. Galkin, D. L. Goroshko // Вісник ХНУ, серія «Фізика» – 2015. – В. 23 – С. 110-116.
4. Ovsienko I. V. Magnetoresistance and electrical resistivity of N-doped multi-walled carbon nanotubes at low temperatures / I. V. Ovsienko, T. A. Len, L. Yu. Matsuy, Yu. I. Prylutsky, I. B. Berkutov, V. V. Andrievskii, Yu. F. Komnik, **I. G. Mirzoiev**, G. E. Grechnev, Yu. A. Kolesnichenko, R. Hayn and P. Scharff // Physica Status Solidi B – 2015 – V. 252, № 6 – P.1402–1409.
 5. Ovsienko I. Magnetoresistance of functionalized carbon nanotubes / I. Ovsienko, T. Len, L. Matzui, V. Tkachuk, I. Berkutov, **I. Mirzoiev**, Y. Prylutsky, N. Tsierekzos, U. Ritter // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik – 2016 – V. 47, № 2-3 – P. 254-262.
 6. Berkutov I. B. Peculiarities of the Temperature Dependence of Resistance of Silicon Based Geterosystems with incorporated Chromium Disilicide Nanocrystallites / I. B. Berkutov, **I. G. Mirzoiev**, V. V. Andrievskii, Yu. F. Komnik, N. G. Galkin // III International Conference for Young Scientists Low Temperature Physics (ICYS–LTP–2012), 14 – 18 May 2012: book of abstract. – Ukraine, Kharkov, 2012. – P. 53.
 7. Berkutov I. B. The quasi 2D conducting system based on silicon crystal with CrSi_2 nanocrystallites buried in the (111) Si plane / I. B. Berkutov, V. V. Andrievskii, Yu. F. Komnik, **I. G. Mirzoiev**, N. G. Galkin, D. L. Goroshko // IV International Conference for Young Scientists Low Temperature Physics (ICYS–LTP–2013), 3-7 June, 2013: book of abstract. – Ukraine, Kharkov 2013. – P. 125.
 8. Tkachuk V. Ya. Influence of the functionalization of the kinetic properties of carbon nanotube / V. Ya. Tkachuk, I. V. Ovsienko, T. A. Len, L. Yu Matsuy, I. B. Berkutov, **I. G. Mirzoiev**, Yu. I. Prylutsky, U. Ritter // Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and Nanobiotechnology, 21-25 September 2015: book of abstract. – Ukraine, Kyiv, 2015. – P. 197.
 9. Беркутов И.Б. Двумерные системы нанокристаллитов CrSi_2 , расположенные в плоскости (111) кремния: особенности транспорта носителей заряда / И. Б. Беркутов, **И. Г. Мирзоев**, В. В. Андриевский, Ю. Ф. Комник, Н. Г. Галкин, Д. Л. Горошко // XII міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 1-4 грудня 2015: тези доповідей. – Україна, Харків, 2015. – С. 24.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	15
ВСТУП.....	17
РОЗДІЛ 1. ТРАНСПОРТНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМ ЗІ ЗНИЖЕНОЮ РОЗМІРНІСТЮ.....	25
1.1. Провідність, типи провідності.....	25
1.2. Вплив магнітного поля на провідність. Ефект Холла	28
1.3. Провідні систем з різною розмірністю.....	30
1.4. Квантові інтерференційні поправки до провідності	33
1.4.1 Квантова поправка, викликана ефектом слабкої локалізації.....	34
1.4.2 Квантова поправка, викликана електрон-електронною взаємодією.....	36
1.5. Модифікація вуглецю, вуглецеві нанотрубки.....	38
1.5.1 Будова вуглецевих нанотрубок.....	39
1.5.2 Отримання вуглецевих нанотрубок.....	40
1.5.3 Властивості вуглецевих нанотрубок.....	41
1.6. Механізми транспорту носіїв заряду.....	44
1.7. Провідні системи на основі кремнію та дисиліциду хрому.....	49
Висновки та постановка задачі.....	50
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ВИМІРЮВАННЯ ПРОВІДНОСТІ ПРИ НИЗЬКІЙ ТЕМПЕРАТУРІ.....	52
2.1 Кріогенна частина вимірювальної системи.....	52
2.2 Вимірювання температури в кріостаті.....	56
2.3 Джерело магнітного поля.....	58
2.4 Вимірювальна частина експериментальної установки	64
2.5 Методика отримання зразків на основі вуглецевих нанотрубок	67
2.5.1. Чисті та модифіковані допуванням зразки.....	67
2.5.2. Чисті та функціоналізовані зразки.....	69
2.6 Методика отримання систем на основі кремнію з вбудованими нанокристалітами CrSi ₂	71

Висновки до другого розділу	75
РОЗДІЛ 3. ТРАНСПОРТНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК: КВАНТОВІ ПОПРАВКИ ДО ПРОВІДНОСТІ.....	77
3.1 Вплив допування атомами азоту на транспортні властивості вуглецевих нанотрубок.....	77
3.2 Вплив функціоналізації вуглецевих нанотрубок на їх транспортні властивості.....	85
Висновки до третього розділу.....	90
РОЗДІЛ 4. ТРАНСПОРТНІ ВЛАСТИВОСТІ КВАЗІДВОВИМІРНИХ ПРОВІДНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ КРЕМНІЮ З ВБУДОВАНИМИ НАНОКРИСТАЛІТАМИ CrSi ₂	91
4.1 Двовимірна провідність системи, утвореної нанокристалітами CrSi ₂ в площині (111) кремнію при низьких температурах.....	92
4.2 Провідність системи, утвореної нанокристалітами CrSi ₂ в площині (111) кремнію в інтервалі температур 10 – 300 К	102
4.2.1. Вплив величини струму на опір зразка.....	108
4.2.2. Поведінка провідності в магнітному полі.....	113
4.3. Вплив кремнієвої матриці на транспортні властивості зразка.....	116
Висновки до четвертого розділу.....	124
ВИСНОВКИ.....	126
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	128
ДОДАТОК.....	134

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

VNT	вуглецеві нанотрубки
v_d	дрейфова швидкість
\mathcal{E}	напруженості електричного поля
μ	рухливість носіїв заряду
j	щільність електричного струму
n	концентрація носіїв заряду
σ	електропровідність
ρ	електричний опір
E_g	ширина забороненої зони
B	індукція магнітного поля
U_H, U_{xy}	поперечна різниця потенціалів, е.р.с. Холла
\mathcal{E}_H	поперечне електричне поле (напряга Холла)
R_H	постійна Холла
$\Delta\rho$	магнітоопір
2D системи	двовимірні системи
E_n	дозволені значення енергії носіїв заряду
m^*	ефективна маса носіїв заряду
1D	одновимірні
СЛ	слабка локалізація
ЕЕВ	електрон-електронна взаємодія
τ_ϕ	час збою фази хвильової функції електрона за рахунок непружних зіткнень, час фазової релаксації
τ	час розсіяння без зміни енергії та фази хвильової функції електрону (пружне розсіяння), час релаксації
λ_D	дебройлівська довжина хвилі
σ^L	поправка до провідності у разі СЛ носіїв заряду
D	коефіцієнт дифузії носіїв заряду
d	розмірність провідної системи.

τ_{so}	час релаксації за рахунок спін-орбітальної взаємодії
Φ_0	квант магнітного потоку
L_φ	довжина дифузії електронів
ω	циклотронна частота
L_T	довжина когерентності електронів
λ_D	константа електрон-електронної взаємодії в дифузійному каналі
λ_C	константи електрон-електронної взаємодії в куперівському каналі
ОСВНТ	одностінні ВНТ
БСВНТ	багатостінні ВНТ
E_A	енергія активації
НК	нанокристаліти
ДПЕ	дифракція повільних електронів
ЕОС	електронна оже-спектроскопія
АСМ	атомно-силова мікроскопія
МПЕ	молекулярно-променева епітаксія
УФЕС	ультрафіолетова фотоелектронна спектроскопія
СЕМ	скануюча електронна мікроскопія
ПЕМ	просвітлююча електронна мікроскопія
B_{ee}	характеристичне магнітне поле у випадку електрон-електронної взаємодії
B_{loc}	характеристичне магнітне поле у випадку слабкої локалізації носіїв заряду

ВСТУП

Актуальність теми. Системи зі зниженою розмірністю є одним з основних об'єктів досліджень сучасної фізики твердого тіла та нанофізики. Низьковимірні провідні системи отримують при послідовному зменшенні розмірів звичайного макроскопічного об'єкта до нанометрового діапазону – зміна можлива від тривимірного до одновимірного випадку. Якщо розміри зразка тільки в одному напрямку лежать в нанометровому діапазоні, то мова йде про провідні площини. Коли зразок має нанорозміри в двох вимірах, мова йде про квантові дроти. Якщо надмалими є всі три розміри зразка, такі об'єкти мають назву квантові точки. Інтерес до провідних наносистем викликано наявністю в них різноманіття унікальних фізичних властивостей, які не проявляються в звичайних тривимірних об'єктах, наприклад, квантовий ефект Холла та ефекти слабкої локалізації носіїв заряду.

Провідні структури зі зниженою розмірністю є найбільш перспективними для практичного застосування в елементах сучасної електроніки. По мірі зменшення розмірів зразків підвищується ймовірність прояву в них квантових явищ, таких як квантовий розмірний ефект, слабка локалізація носіїв заряду та їх взаємодія між собою, а також сильна локалізація носіїв заряду, яка призводить до стрибкової провідності. В низьковимірних провідних системах вказані квантові ефекти грають важливу роль у процесі переносу заряду, визначаючи їх кінцеву провідність. Інформацію про транспортні властивості провідних наноструктур можливо отримати з експериментів по дослідженню електричного опору, його залежності від температури та магнітного поля.

Представниками наноструктур є вуглецеві нанотрубки (ВНТ), що є об'єктом численних теоретичних та експериментальних наукових праць. ВНТ через їх нанометровий діаметр та мікронну довжину наближені до ідеальних одновимірних систем та пасують для перевірки теорій квантових явищ. Велика кількість знайдених в результаті досліджень незвичайних фізичних характеристик вуглецевих нанотрубок може бути застосована для значного удосконалення сучасних промислових виробів. Зазначеними особливостями вуглецевих нанотрубок є їх

висока механічна міцність спільно з малою питомою вагою, здатність накопичувати та зберігати різноманітні речовини, термічна стабільність, висока здатність переносити тепло та електричний заряд. Особливо важливим є той факт, що провідність вуглецевих нанотрубок залежить від їх структури, тому може бути підібрана методом їх синтезу.

Для придання вуглецевим нанотрубкам додаткових властивостей та поліпшення їх інтегрування у наявну промислову базу такі нанооб'єкти потребують модифікації їх поверхні. Основними методами модифікації є допування різноманітними атомами та функціоналізація (хімічне приєднання до поверхні вуглецевих нанотрубок різних функціональних груп). Наразі наявна в літературі невелика кількість інформації про вплив вказаної модифікації ВНТ на їх транспортні властивості різняться, в результаті чого відсутнє цілісне уявлення про цей процес. Тому дослідження впливу вказаних методів модифікації на транспортні властивості вуглецевих нанотрубок є нагальною задачею, яка потребує подальшого пошуку нових рішень.

Синтез одиничних вуглецевих нанотрубок, які підходять до гальваномагнітних вимірювань, як і сам процес такого вимірювання, являє собою технологічно складну задачу. Частіше в експериментах використовують джгути з нанотрубок, а також пресовані з них системи. Зазвичай пресовані зразки для придання їм форми, цілісності, та міцності розміщують у діелектричну матрицю. В результаті, провідність таких систем здійснюється по всьому об'єму через велику кількість одиничних нанотрубок, тобто такий об'єкт може розглядатись як слабовпорядкована система. Утворена таким чином система схожа з шаром окремих провідних нанокристалітів, які вбудовано в кристалічну матрицю.

Структури, що проводять, на основі кристалу легованого кремнію з вбудованими в його площину нанокристалітами дисиліциду хрому CrSi_2 є ще одним представником провідних систем на основі нанооб'єктів. Носії заряду в таких системах при низьких температурах сильно локалізовані поряд з нанокристалітами CrSi_2 , а їх енергія квантується. Нанокристаліти дисиліциду хрому, що вбудовані у матрицю з кремнію, можуть розглядатись у якості квантових точок. Подібні

квантові точки є основою для створення екранів на світлодіодах з високою роздільною здатністю, а також швидких детекторів. Вироби мікроелектроніки на основі таких систем – це особливо вдалий вибір, тому що вони добре сумісні з традиційною кремнієвою технологією.

Оптичні, фотоелектричні та термоелектричні властивості систем на базі нанокристалів дисиліциду хрому на сьогоднішній день досліджені досить добре, але транспортні властивості вивчені недостатньо. Залишається відкритим питання можливого шунтування матричним кристалом провідності двовимірного шару нанокристалів, що може бути особливо актуальним при відносно високих температурах. Також, в таких структурах ймовірно реалізується складний характер процесу переносу носіїв заряду, зважаючи на наявність вбудованих в кремнієвий кристал нанокристалів CrSi_2 , які можуть бути центрами сильної локалізації носіїв заряду.

В розглянутих низьковимірних структурах через особливості їх будови в провідності повинні проявлятися ефекти квантового характеру (слабка локалізація носіїв заряду, електрон-електронна взаємодія, сильна локалізація носіїв заряду, яка призводить до стрибкового механізму транспорту). Тому, дослідження транспортних властивостей вказаних систем є важливим для фундаментальної фізики (для розуміння процесу квантового транспорту носіїв заряду), а також з практичної точки зору в зв'язку з перспективами використання таких систем в промисловості, що в цілому вказує на **актуальність** теми дисертації.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу було виконано у відділі транспортних властивостей провідних та надпровідних систем Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України в рамках тематичного плану інституту відповідно до відомчої теми: «Електронний транспорт в нових провідних і надпровідних системах» (номер державної реєстрації 0112U002637, термін виконання 2012-2016 рр.).

Мета та завдання дослідження. *Метою* дисертаційної роботи є встановлення механізму транспорту носіїв заряду та наявності квантових ефектів в наносистемах на основі кремнію з вбудованими в нього нанокристалітами

дисиліциду хрому та провідних системах на основі вуглецевих нанотрубок. З'ясування впливу модифікації вуглецевих нанотрубок на їх провідність.

Для досягнення мети, що ставилась, в дисертаційній роботі вирішувались наступні *задачі*:

1. Експериментально визначити температурні та магнітопольові залежності опору зразків на основі вуглецевих нанотрубок, а також на основі кристалу кремнію з вбудованими в його площину нанокристалітами дисиліциду хрому.
2. Визначити наявність квантових поправок до провідності у зразках на основі вуглецевих нанотрубок.
3. Експериментально з'ясувати вплив допування та функціоналізації вуглецевих нанотрубок на їх провідність.
4. Встановити наявність квантованого стану носіїв заряду поблизу нанокристалітів дисиліциду хрому в зразках, де вони вбудовані у площину кремнію, а також наявність стрибкового механізму транспорту в цих зразках при низьких температурах.
5. З'ясувати вплив матриці кремнію на транспортні властивості структур з вбудованими в площину цієї матриці нанокристалітами дисиліциду хрому.

Об'єктом дослідження є транспортні властивості наносистем на основі вуглецевих нанотрубок та на основі кремнію з вбудованими в його площину нанокристалітами дисиліциду хрому.

Предметом дослідження є квантові ефекти в процесі транспорту носіїв заряду зразків на основі вуглецевих нанотрубок та на основі кремнію з вбудованими в його площину нанокристалітами дисиліциду хрому.

Методи дослідження. Для вирішення задач, що були поставлені в дисертаційній роботі, проведені експериментальні дослідження гальваномагнітних ефектів зразків за допомогою чотирьохзондового методу вимірювання електричного опору в інтервалі температур 1,6 К – 300 К та магнітних полях до 5 Тл. Морфологія поверхні досліджуваних систем на основі кремнію з вбудованими нанокристалітами CrSi_2 була вивчена за допомогою методу атомно-силової мікроскопії. Метод ультрафіолетової фотоелектронної спектроскопії спільно з іонним травленням був

застосований для визначення електронної структури отриманих зразків. Структура зразків на основі ВНТ вивчена за допомогою методів скануючої електронної мікроскопії та просвітлюючої електронної мікроскопії

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Вперше встановлено, що в двовимірних провідних системах на основі вуглецевих нанотрубок до та після модифікації допуванням атомами азоту, а також функціоналізації, проявляються квантові поправки до провідності, які пов'язані з квантовими ефектами слабкої локалізації носіїв заряду та електрон-електронної взаємодії.
2. Визначено вплив модифікації вуглецевих нанотрубок методом функціоналізації та допуванням атомами азоту на їх транспортні властивості. Встановлено несуттєве підвищення опору вуглецевих нанотрубок після процесу функціоналізації та зменшення опору зразків приблизно у 6 разів після їх допування атомами азоту.
3. Вперше експериментально визначені транспортні характеристики квазідвовимірних провідних систем на основі кремнію різного типу провідності з вбудованими нанокристалітами CrSi_2 . Знайдено, що рухомість носіїв заряду при низьких температурах є дуже великою (приблизно $2,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ при температурі 25 K) для таких неоднорідних систем.
4. Виявлено особливості у поведінці магнітоопору квазідвовимірних провідних систем на основі кремнію різного типу провідності з вбудованими нанокристалітами CrSi_2 . Зокрема, при низьких температурах (25 – 40 K) знайдена лінійна залежність опору від магнітного поля, а при більших температурах має місце від'ємний магнітоопір.
5. Вперше в квазідвовимірних провідних системах на основі кремнію різного типу провідності з вбудованими нанокристалітами CrSi_2 виявлено наявність двох каналів транспорту, де провідність здійснюється між локалізованими поблизу нанокристалітів станами, а також у дозволеній енергетичній зоні.

Практичне значення отриманих результатів. В процесі виконання досліджень провідних систем на основі нанокристалітів дисиліциду хрому, які розташовані в площині матричного кристалу кремнію, визначено велику рухомість носіїв заряду в них при низьких температурах. Цей новий результат може бути корисним для практичного застосування в мікроелектроніці, для структурних елементів якої рухомість носіїв заряду є однією з найважливіших транспортних характеристик.

Добре відомо, що чисті ВНТ мають велику кількість цікавих для практичних цілей властивостей, але для інтеграції з іншими матеріалами потрібна додаткова підготовка їх поверхні. Така підготовча обробка вуглецевих нанотрубок не повинна призводити до негативних змін їх властивостей, а саме, електропровідності. В роботі визначено слабкий вплив функціоналізації на провідність вуглецевих нанотрубок, а також показано, що допування вуглецевих нанотрубок атомами азоту істотно (приблизно у 6 разів) підвищує їх провідність. Це є важливим результатом з точки зору використання вуглецевих нанотрубок в промисловості і такі дані можуть бути використані для визначення методів модифікації поверхні вуглецевих нанотрубок зі слабким впливом на початкові параметри.

Особистий вклад дисертанта. Автор самостійно провів основну частину експериментів по визначенню залежностей опору вивчених об'єктів від температури та магнітного поля. Здобувач налаштовував та модернізував експериментальне обладнання. Для автоматизації процесу вимірювання за участю автора були виконані комунікація апаратури для вимірювання з комп'ютером, а також розроблено програмне забезпечення для процесу обміну даними між ними. Дисертантом проводились первинна обробка отриманого масиву даних, а також участь у розрахунках основних кінетичних характеристик вивчених зразків. Автор приймав участь в обговоренні концепції описання отриманих результатів та написанні наукових статей і доповідей. Таким чином, особистий внесок дисертанта є визначальним.

Апробація результатів дисертації.

Основні результати дисертаційної роботи були представлені на таких міжнародних конференціях:

1. Berkutov I. B. Peculiarities of the Temperature Dependence of Resistance of Silicon Based Heterosystems with Incorporated Chromium Disilicide Nanocrystallites / I. B. Berkutov, I. G. Mirzoiev, V. V. Andrievskii, Yu. F. Komnik, N. G. Galkin // Proceedings of the International Conference for Young Scientists Low Temperature Physics (ICYS–LTP–2012) – 14 - 18 May, 2012 – Kharkov, P. 53.
2. Berkutov I. B. The quasi 2D conducting system based on silicon crystal with CrSi₂ nanocrystallites buried in the (111) Si plane / I. B. Berkutov, V. V. Andrievskii, Yu. F. Komnik, I. G. Mirzoiev, N. G. Galkin, D. L. Goroshko // Proceedings of the International Conference for Young Scientists Low Temperature Physics (ICYS–LTP–2013) – 3-7 June, 2013 – Kharkov, P. 125.
3. Tkachuk V. Ya. Influence of the functionalization of the kinetic properties of carbon nanotube / V. Ya. Tkachuk, I. V. Ovsienko, T. A. Len, L. Yu Matsuy, I. B. Berkutov, I. G. Mirzoiev, Yu. I. Prylutskyu, U. Ritter // Proceedings of the Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and Nanobiotechnology – 21-25 September, 2015 – Kyiv, P. 197.
4. Беркутов И.Б. Двумерные системы нанокристаллитов CrSi₂, расположенные в плоскости (111) кремния: особенности транспорта носителей заряда / И. Б. Беркутов, И. Г. Мирзоев, В. В. Андриевский, Ю. Ф. Комник, Н. Г. Галкин, Д. Л. Горошко // Матеріали XII міжнародної наукової конференції «Фізичні явища в твердих тілах» – 1-4 грудня, 2015 – Харків, С. 24.

Публікації. Результати, які представлені в дисертаційній роботі, опубліковано в 9 наукових працях: 5 статей в спеціалізованих наукових журналах та 4 тези докладів у збірниках матеріалів міжнародних наукових конференцій.

Структура дисертації. Дисертація складається з анотацій, вступу, огляду літератури, розділу з методикою експериментальних досліджень, двох розділів з

експериментальними результатами, висновків, списку використаної літератури та додатку. Загальний обсяг дисертації 136 сторінка, вона містить 59 рисунків, 2 таблиці та список використаної літератури з 94 найменуваннями на 6 сторінках.

РОЗДІЛ 1

ТРАНСПОРТНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМ ЗІ ЗНИЖЕНОЮ РОЗМІРНІСТЮ

1.1. Провідність, типи провідності

Квантовим уявленням про процес транспорту носіїв заряду в твердих тілах передує класична теорія провідності. Тому спочатку розглянемо процес виникнення електричного току в твердих тілах з класичної точки зору. Направлений рух електронів, тобто виникнення електричного струму, можна викликати дією зовнішнього електричного поля. В результаті, електрони починають рухатись зі середньою швидкістю v_d (дрейфова швидкість) [1]. Зазвичай дрейфова швидкість пропорційна напруженості електричного поля \mathcal{E} :

$$v_d = \mu \mathcal{E}, \quad (1.1)$$

де μ – дрейфова рухливість носіїв заряду. Для електронів прийнято вважати рухомість від'ємною, для дірок – додатною.

Щільність електричного струму у разі одного типу носіїв заряду дорівнює:

$$j = en v_d = en \mu \mathcal{E}, \quad (1.2)$$

де e – заряд однієї частки, n – концентрація носіїв заряду.

Використовуючи закон Ома маємо наступний вираз, який визначає щільність струму (диференційний закон Ома в ізотропному середовищі):

$$j = \sigma \mathcal{E}. \quad (1.3)$$

У разі розглядання проекцій на прямокутні координатні вісі, вектор щільності струму у формулі (1.3) можна розкласти на компоненти (j та \mathcal{E} векторні величини) [2]:

$$j_x = \sigma \mathcal{E}_x, \quad j_y = \sigma \mathcal{E}_y, \quad j_z = \sigma \mathcal{E}_z. \quad (1.4)$$

Тоді, якщо провідне середовище є анізотропним, компоненти вектору щільності струму (1.3) можуть бути виражені як:

$$j_i = \sum_k \sigma_{ik} \mathcal{E}_k, \quad (1.5)$$

де i, k приймають значення x, y, z .

Питома електропровідність, як буде показано далі в цьому розділі, на ряду з концентрацією та рухомістю носіїв заряду, є важливою характеристикою твердих тіл та може бути представлена у вигляді:

$$\sigma = en\mu = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (1.6)$$

Ця формула називається формулою Друде [3], та є наслідком класичного розглядання руху носіїв заряду в провідних телах. З цієї формули видно, що провідність лінійно залежить від концентрації та рухомості носіїв заряду. На практиці зручно використовувати величину, зворотну провідності (електричний опір):

$$\rho = \frac{1}{\sigma}, \quad (1.7)$$

В залежності від величини електроопору усі тіла умовно можна розділити на три групи: метали (порядку 10^{-5} Ом·см), діелектрики (порядку 10^{12} Ом·см) [4] та напівпровідники, які характеризуються проміжними величинами електроопору. З точки зору зонної теорії такий розподіл кристалів на групи відбувається в залежності від наявності та величини забороненої зони. Схематично наявність забороненої зони шириною E_g для напівпровідникових та діелектричних твердих тіл зображено на рисунку 1.1.

Метали характеризуються частково заповненою енергетичною зоною, тоді як напівпровідники та діелектрики мають повністю заповнену валентну зону, яка відділена від наступної вільної енергетичної зони (зони провідності) забороненою областю E_g . Відмінність напівпровідників від діелектриків полягає у величині забороненої зони. Величина $E_g > 3$ еВ є характерною для діелектриків, типові напівпровідники мають величину забороненої зони приблизно 1 еВ чи менше [5]. Зазвичай для напівпровідникового матеріалу при кімнатній температурі теплової енергії достатньо, щоб подолати таку заборонену зону та з'явилися вільні носії заряду в дозволений зоні.

Однією з ознак, по котрій можливо експериментально визначити до якого типу (метал чи напівпровідник) відноситься тверде тіло, є вид температурної

залежності провідності (опору). Для металів зі зниженням температури провідність зростає (опір зменшується), для напівпровідників в цьому випадку провідність зменшується (опір зростає).

У металах електричний струм починає протікати практично при будь-якій малій величині прикладеного зовнішнього поля, тому як найближчі енергетичні рівні вільні. Тоді як у випадку напівпровідників, при низьких температурах (коли теплової енергії електронів недостатньо для досягнення дозволеної зони) прикладення зовнішнього поля не викликає протікання струму в них, тобто при таких температурах подібні кристали проявляють діелектричні властивості. Виникнути електричний струм під дією зовнішнього поля може тільки коли частина електронів валентної зони через термічне збудження здобуде енергію, достатню для подолання забороненої зони та переходу до зони провідності. Напівпровідник у такому випадку має назву власний. Чим менше заборонена зона, тим нижче потрібна температура для переходу електронів у зону провідності. На практиці частіше доводиться мати справу з домішковими напівпровідниками, у яких постачальниками електронів у зону провідності є донори (напівпровідники n-типу), а постачальниками дірок у валентну зону – акцептори (напівпровідники p-типу), енергетичні зони котрих приведені на рисунку 1.1. Додаючи різні типи та кількості домішкових атомів, отримують напівпровідники з різними електричними властивостями [2].

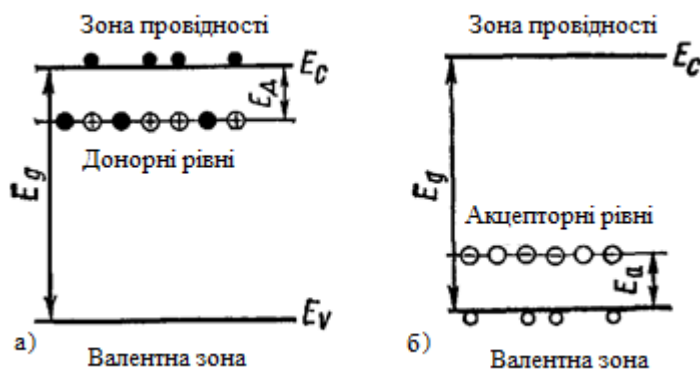


Рисунок 1.1. Схематичне зображення енергетичних зон у випадку наявності в напівпровіднику донорів (а), та акцепторів (б) [5].

Таким чином, при відносно високих температурах електропровідність у напівпровідниках характеризується власними носіями заряду, які термічно активуються в зону провідності з валентної зони. При зменшенні температури відбувається зменшення числа власних носіїв заряду, через те, що вони не в змозі подолати заборонену зону.

Для визначення концентрації носіїв заряду в твердому тілі необхідно додаткове прикладання магнітного поля до зразка. Далі буде представлено інформацію о поведінці носіїв заряду у сумісно діючих електричних та магнітних полях, а також спосіб визначення концентрації носіїв заряду.

1.2. Вплив магнітного поля на провідність. Ефект Холла [1, 6].

У присутності магнітного поля навіть для ізотропного зразка маємо залежність щільності струму та напруженості електричного поля, що представлена виразом 1.5. Результируючий вид провідності можна пояснити впливом сили Лоренца, яка направлена перпендикулярно векторам швидкості носіїв заряду та магнітної індукції. Ця сила призводить до різного руху носіїв заряду у різних напрямках. Такий вплив магнітного поля сумісно з діючим електричним полем призводить до таких гальваномагнітних явищ, як ефект Холла та зміна опору.

Ефект Холла полягає у виникненні поперечної відносно напрямку струму різниці потенціалів для зразка в магнітному полі. Ефект Холла є основою методу визначення концентрації носіїв заряду в твердому тілі. Для виникнення цього ефекту необхідно прикладення магнітного поля, перпендикулярного площині протікання струму. Далі розглянемо природу виникнення ефекту Холла у випадку основних носіїв заряду електронів. Середня швидкість носіїв v під дією електричного поля E паралельна цьому полю. Під дією магнітного поля B перпендикулярно цьому вектору швидкості, носії заряду будуть відхилятися у напрямку, перпендикулярному вектору $v \times B$, тобто перпендикулярно їх початковому руху та напрямку магнітного поля. Таке відхилення є результатом дії сили Лоренца та призводить до накопичення носіїв заряду біля однієї з сторін зразка, що

призводить до виникнення поперечної різності потенціалів $U_H \equiv U_{xy}$ та для випадка двовимірного зразка $\equiv \mathcal{E}_H$, тому що $\mathcal{E}_H = d \cdot U_H$, де d – товщина зразка (рисунок 1.2).

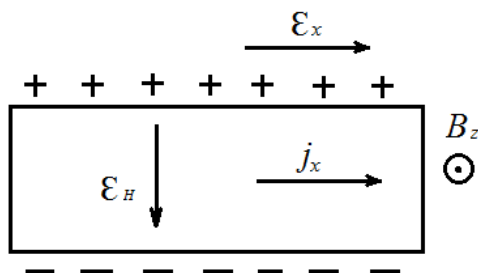


Рисунок 1.2. Схематичне зображення ефекту Холла (вид зверху)

Такий процес припиниться, коли врівноважаться сила Лоренца та сила, яка викликана різністю потенціалів, що виникає:

$$e \cdot \mathcal{E}_H + e \cdot \mathbf{v} \times \mathbf{B} = 0. \quad (1.8)$$

Прийнявши до уваги формулу (1.2), з формули (1.10) можна отримати величину напруженості поперечного електричного поля:

$$\mathcal{E}_H = R_H B j, \quad (1.9)$$

де коефіцієнт пропорційності, який називається постійна (константа) Холла, дорівнює:

$$R_H = -\frac{1}{ne}. \quad (1.10)$$

Таким чином, експериментально визначив напругу Холла \mathcal{E}_H , з формули (1.9) можна визначити коефіцієнт Холла, та потім використовуючи формулу (1.10) можна розрахувати концентрацію n і з формули (1.6) рухомість носіїв заряду. По знаку постійної Холла можна визначити тип носіїв заряду. Виникаючі у розглянутому випадку поздовжні σ_{xx} , ρ_{xx} та поперечні (холловські) σ_{xy} , ρ_{xy} компоненти провідності та опору можна представити з виразу (1.5) наступним чином, відповідно:

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} &= \frac{\rho_{xx}}{\rho_{xx}^2 + \rho_{xy}^2}; & \sigma_{xy} &= -\frac{\rho_{xy}}{\rho_{xx}^2 + \rho_{xy}^2} \\ \rho_{xx} &= \frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2}; & \rho_{xy} &= -\frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2} \end{aligned} \quad (1.11)$$

Зміна поздовжнього опору у магнітному полі (магнітоопір $\Delta\rho$) часто виражається у процентному співвідношенні через приведений опір (для випадка, коли напрям зовнішнього електричного поля відповідає осі x):

$$\rho_{xx}(B) = \frac{\Delta\rho_{xx}}{\rho_{xx}(0)} = \frac{\rho_{xx}(B) - \rho_{xx}(0)}{\rho_{xx}(0)}. \quad (1.12)$$

Отже, на основі інформації, отриманої при вивченні гальваномагнітних властивостей провідних кристалів можна визначити такі важливі кінетичні характеристики як концентрація, рухомість та тип носіїв заряду. Додатково, визначивши величину та вид залежності опору від величини зовнішнього магнітного поля (від'ємний чи додатний хід) можна судити о механізмі транспорту носіїв заряду в твердому тілі. Також, спосіб транспорту носіїв істотно залежить від розмірності зразка, поняття та вид таких зразків розглянуто далі.

1.3. Провідні системи з різною розмірністю [7].

Розвиток фізики призвів до зміщення уваги від гарно вивчених звичайних тривимірних об'єктів до зразків, розміри та провідність яких обмежені у певних напрямках – низьковимірним системам. Такими новими об'єктами дослідження є двовимірні (2D) системи (провідні площини), одновимірні системи (провідні нитки) та нульвимірні об'єкти – квантові точки. Розглянемо принципи формування та основні особливості систем зі зниженою розмірністю.

Зміна енергетичного спектру носіїв заряду в низьковимірних електронних системах називається розмірним квантуванням. Принцип розмірного квантування можна зрозуміти розглядаючи електрони у тонкій плівці з провідного матеріалу. Товщина плівки L є шириною квантової ями, у котрій знаходяться її носії заряду. Глибина цієї ями дорівнює роботі виходу носіїв заряду. Згідно законам квантової механіки, енергія носіїв заряду в такій ямі може приймати лише певні дозволені значення E_n (індекс n – цілі числа $1, 2, 3, \dots$), тобто енергія квантується. Ці дозволені енергії називають рівнями розмірного квантування. Описане квантування енергії відбувається вздовж тієї осі зразка, де його розмір обмежений довжиною хвилі де Бройля носіїв заряду (зазвичай десятки нанометрів) в цьому об'єкті.

Для 2D випадка, де таке обмеження відбувається тільки в одному напрямку (зазвичай вибирають ось Z) енергія вздовж осі квантування приймає дискретні значення та дорівнює:

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2m^* L^2}. \quad (1.13)$$

Ефективна маса m^* носіїв заряду вводиться для того, щоб була можливість описати стан електрона як у разі його вільного руху. Тобто вільний електрон масою m , у випадку якщо він знаходиться у кристалічній решітці твердого тіла, поводить себе під дією зовнішніх полів таким чином, якщо б він мав масу m^* . Ефективна маса залежить від зонної структури твердого тіла.

Зважаючи на необмеженість руху носіїв заряду в інших напрямках (у площині XY) та на те, що вони в цій площині зазвичай мають квадратичний енергетичний спектр з ефективною масою m^* , повний закон дисперсії (рисунок 1.3) виглядає наступним чином:

$$E = E_n + \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m^*}, \quad (1.14)$$

де p_x, p_y компоненти імпульсу в площині XY .

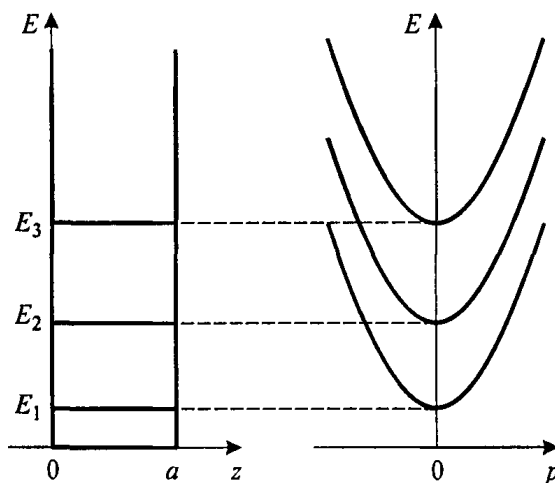


Рисунок 1.3. Квантований енергетичний спектр тонкої плівки. $p = \sqrt{p_x^2 + p_y^2}$ –

імпульс електронів у плівці.

Слід зазначити, що електрони, які належать одному рівню E_n , можуть мати будь-яку енергію в межах від E_n до нескінченності (рисунок 1.3) за рахунок безперервної компоненти енергетичного спектра. Та цей набір станів для певного n називають квантовим рівнем чи підзоною розмірного квантування.

У разі якщо рух носіїв заряду обмежений в двох напрямках, то транспорт відбувається уздовж однієї лінії, наприклад, ОХ. В інших напрямках в площині ХУ енергія квантується та характеризується дискретними значеннями E_{mn} з квантовими цілими числами m та n . Такі 1D електронні структури називають квантовими нитками. В цьому випадку повний спектр енергії має наступний вид:

$$E = E_{mn} + \frac{p_x^2}{m^*}, \quad (1.15)$$

Спектр квантових ниток, як і у випадку 2D систем, складається з сукупності підзон розмірного квантування, але не двовимірних, а одновимірних.

Квантована енергія у випадку одновимірного транспорту оцінюється наступним виразом:

$$E_{mn} \sim \frac{\hbar^2}{m^* L^2}. \quad (1.16)$$

У нульвимірних квантових структурах чи квантових точках, які нагадують штучні атоми, рух обмежено у трьох напрямках. Енергетичний спектр у цьому разі не має безперервної компоненти, тобто не складається з підзон розмірного квантування, а є повністю дискретним. Подібно атому, енергетичний спектр квантових точок описується трьома (без врахування спіну) дискретними квантовими числами, та записується як $E = E_{lmn}$.

В результаті розмірного квантування у твердому тілі змінюються його електронні властивості в порівнянні зі звичайним трьохвимірним випадком. Уперше експериментальне спостереження описаного вище квантового розмірного ефекту в провідності здійснено на тонких плівках вісмуту, які були напилені на слюду та мали високу рухомість носіїв заряду, в 1966 році [8]. У цій роботі спостерігалась осцилюючий зв'язок рухомості та магнітоопору з товщиною зразка. Більш детально схожі результати отримані та представлені у статті Ю.Ф. Комніком та

Е.Б. Бухштабом для текстурованих плівок вісмуту в 1968 році [9], де спостерігались осциляції опору з періодичною (400 \AA) зміною товщини.

Зі сказаного вище випливає, що зміна енергетичного спектру твердотільних структур, яка відбувається в результаті розмірного квантування, призводить до суттєвої зміни усіх електронних властивостей цих систем, що позначається на їх провідності. Додатковий вплив на провідність твердих тіл має наявність в них домішок. Розглянемо можливі варіанти такого впливу на провідність по мірі зміни кількості домішок в різних твердих тілах (метали, напівпровідники).

1.4. Квантові інтерференційні поправки до провідності.

При низьких температурах залишковий опір металевих твердих тіл визначається розсіюванням носії заряду на домішках та дефектах. Модель Друде (підрозділ 1.1), тобто випадок, коли мається незначна кількість центрів розсіювання (дефектів), дає пропорційну залежність залишкового опору від концентрації дефектів N_i [10]. При збільшенні N_i з'являються ефекти слабкої локалізації (СЛ), що викликані інтерференцією хвиль, які пружно розсіюються на дефектах. Електрон-електронна взаємодія (ЕЕВ) також пов'язана з інтерференцією електронних хвиль при процесі повторного зіткнення двох частинок за період часу їх взаємодії. Тобто, наявність великої кількості актів розсіяння призводить до необхідності вводити квантові поправки до провідності [11]. Такі поправки проявляються також і для сильнолегованих напівпровідників. Перевага часу збою фази хвильової функції електрона за рахунок непружних зіткнень τ_ϕ над часом розсіяння без зміни енергії та фази хвильової функції електрону (пружне розсіяння) τ , тобто ($\tau_\phi \gg \tau$), є умовою необхідності врахування квантових поправок до провідності. В указаному випадку частіше відбуваються акти пружного розсіяння на статичних дефектах. Далі розглядаються квантові поправки до провідності, причини їх виникнення, а також залежність цих поправок від температури та магнітного поля, що дозволяє визначити різні кінетичні характеристики зразків. Механізм формування квантових поправок загальний для зразків будь-якої розмірності, але проявляється такі

поправки сильніше у низьковимірних провідних системах, тому далі буде приведено формули для двовимірного випадку.

1.4.1. Квантова поправка, викликана ефектом слабкої локалізації.

Слабку локалізацію можна описати наступним чином. Електронні хвилі, початкова точка яких O , з довжиною хвилі порядку дебройлівської λ_D , після ряду пружних розсіювань потрапляють знов в область стартової точки O та інтерферують попарно. Приклад подібної траєкторії руху електрону з середньою довжиною вільного пробігу l , початок якої в точці A та кінець в точці B , наведено на рисунку 1.4 [12].

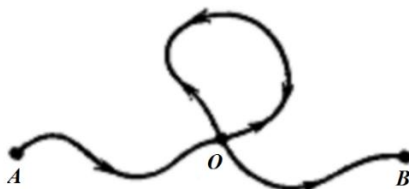


Рисунок 1.4. Схематичне зображення траєкторії руху електрона, що призводить до інтерференції його хвиль [12].

Така інтерференція призводить до росту вірогідності виявити частку знов в точці початку руху, що знижує дифузію. Описаний процес інтерференції призводить окрім поправки до провідності до нових ефектів, таких як від'ємний магнітоопір та аномальний додатний магнітоопір. Поправка до провідності у разі слабкої локалізації носіїв заряду називається інтерференційною та може бути записана у вигляді [12]:

$$\Delta\sigma^L \sim -\int_{\tau}^{\tau_0} \frac{dt}{(Dt)^{d/2}}, \quad (1.17)$$

де D – коефіцієнт дифузії носіїв заряду, d – розмірність провідної системи.

Для випадка двовимірної системи, який буде розглядатися далі, температурна залежність такої поправки приймає наступний вид [3]:

$$\Delta\sigma_2^L(T) = -G_0 \ln(\tau_\varphi / \tau), \quad (1.18)$$

$$\text{де } G_0 = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar}.$$

В формулі (1.18) залежність від температури визначає час релаксації фази хвильової функції електрона τ_φ . В двовимірних провідних системах, в яких має місце сильна спіно-орбітальна взаємодія, залежність провідності від температури має інший вид [3, 13]:

$$\Delta\sigma_T^L = -G_0 \left(\frac{3}{2} \ln \frac{\tau_\varphi^*}{\tau} - \frac{1}{2} \ln \frac{\tau_\varphi}{\tau} \right), \quad (1.19)$$

де $\tau_\varphi^{*-1} = \tau_\varphi^{-1} + \frac{4}{3}\tau_{so}^{-1}$, τ_{so} – час релаксації за рахунок спіно-орбітальної взаємодії.

Квантові поправки, викликані ефектом слабкої локалізації, з врахуванням спину електронів описуються синглетною (сумарний спин дорівнює 0) та триплетною (сумарний спин дорівнює 1) складовими. В залежності від співвідношення τ_φ та τ_{so} переважає одна з них. Прояв впливу цих складових можна спостерігати при зміні магнітоопору провідних об'єктів. У разі, коли $\tau_{so} \gg \tau_\varphi$ квантові поправки слабкої локалізації призводять до від'ємного магнітоопору. У випадку зворотного співвідношення ($\tau_{so} < \tau_\varphi$), котре характеризує сильну спіно-орбітальну взаємодію, поправка СЛ призводить до аномального додатного магнітоопору з логарифмічним насиченням у великих магнітних полях.

Квантова поправка, пов'язана зі СЛ носіїв заряду, починає зникати та спостерігається від'ємний магнітоопір, коли магнітне поле діє перпендикулярно площині зразка, тобто під дією цього поля викривляються траєкторії руху електрона та руйнується інтерференція його хвильових функцій в точці O (рисунок 1.4). Мінімальне значення такого магнітного поля (характеристичне поле) дорівнює [11]:

$$H_{o\perp} \sim \frac{\Phi_0}{L_\varphi^2}, \quad (1.20)$$

де $\Phi_0 = \frac{\pi\hbar}{e}$ – квант магнітного потоку, $L_\varphi \approx \sqrt{D\tau_\varphi} \approx l\sqrt{\tau_\varphi/\tau}$ – довжина дифузії електронів.

Величина магнітного поля, що визначається виразом (1.20), що можна привести до умови $\omega\tau \ll 1$, відповідає значно меншим відносно класично сильних полів ($\omega\tau \gg 1$, де ω – циклотронна частота, τ – час релаксації) значенням. Розглядаючи двовимірну провідну систему, яка знаходиться в такому магнітному полі та враховуючи, що спін-орбітальна взаємодія слабка, тобто $\tau_{so} > \tau_\varphi$, отримаємо формулу для провідності [14]:

$$\Delta\sigma_{H_\perp} = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} f_2\left(\frac{4eHD}{\hbar}\tau_\varphi\right), \quad (1.21)$$

де $f_2(x) = \ln x + \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{x}\right) = \begin{cases} x^2/24, & x \ll 1, \\ \ln x, & x \gg 1. \end{cases}$, ψ – дігамма-функція.

З урахуванням спін-орбітальної взаємодії, вираз (1.21) розділиться на дві складових [12, 13]:

$$\Delta\sigma_{H_\perp} = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \left(\frac{3}{2} f_2\left(\frac{4eHD}{\hbar}\tau_\varphi^*\right) - \frac{1}{2} f_2\left(\frac{4eHD}{\hbar}\tau_\varphi\right) \right) \quad (1.22)$$

У випадку, коли $\tau_{so} \sim \tau_\varphi$ магнітоопір являє собою пряму, при співвідношенні $\tau_{so} \ll \tau_\varphi$ прогнозується додатний магнітоопір.

1.4.2. Квантова поправка, викликана електрон-електронною взаємодією.

З електрон-електронною взаємодією чи ефектом Аронова-Альтшулера в провідній системі пов'язані дві квантові поправки. Перша з них викликана взаємодією носіїв заряду з не сильно відмінними енергіями та імпульсами. Це може бути взаємодія електрона та дірки, що знаходиться, на відміну від цього електрона, нижче рівня Фермі. Такий вид взаємодії називається взаємодією в дифузійному каналі. При цьому враховуються синглетний та триплетний стани квазічастинок. Другий тип квантової поправки викликано взаємодією двох електронів з близькими енергіями та при цьому маючими малий сумарний імпульс (взаємодія в куперівському каналі), ця взаємодія особливо суттєва у надпровідниках. Довжина

когерентності електронів є характерним масштабом в ефектах ЕЕВ та виражається через залежність [3, 15]:

$$L_T = \sqrt{\frac{\hbar D}{kT}}. \quad (1.23)$$

Залежність провідності з урахуванням ЕЕВ від температури для двовимірних систем виражається формулою [3]:

$$\Delta\sigma_L^{ee}(T) = G_0 \left[\left(\lambda_D \ln \frac{kT\tau}{\hbar} - \ln \left(1 + \lambda_C \ln \frac{kT\tau}{\hbar} \right) \right) \right], \quad (1.24)$$

де λ_D та λ_C константи електрон-електронної взаємодії в дифузійному та куперівському каналах, відповідно.

Поправка до магнітопровідності для дифузійного каналу проявляється у класично сильних магнітних полях. Тоді як в куперівському каналі поправка залежить від магнітного поля навіть в слабких полях [14]. В цьому випадку зміна магнітоопору для двовимірної системи при перпендикулярному відносно її площини напрямі магнітного поля виражається залежністю [14]:

$$\Delta\sigma_{H_\perp}^k = -\lambda_c(T, H) \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \varphi_2\left(\frac{2eHD}{\pi kT}\right), \quad (1.25)$$

де $\varphi_2(x) = 0,3x^2$ при $x \ll 1$ та $\ln x$ для $x \gg 1$.

Таким чином, обидві квантові поправки до провідності у разі двовимірного зразка мають схожу залежність від температури та магнітного поля. Тому не простим питанням є розділ вкладу кожної поправки. Для цього потрібен аналіз сумісно температурних та магнітних залежностей провідності. У наслідок того, що характеристичне поле для кожного типу квантових поправок різне, це може бути одним зі способів розділення цих поправок. Поправка, пов'язана зі слабкою локалізацією носіїв заряду повинна зникати при менших магнітних полях, відносно випадка електрон-електронної взаємодії.

Дослідження квантових поправок, викликаних СЛ та ЕЕВ, а також їх розділення, проведено Ю.Ф. Комніком, В.В. Андрієвським, І.Б. Беркутовим у багатьох працях, наприклад, в зразках плівок з вісмуту [16], в двовимірних

структурах на основі кремнію [13, 17]. Квантові поправки до провідності також спостерігались в вуглецевих нанотрубках [18].

Інформація, що може бути отримана з вивчення квантових поправок (наприклад, час τ_{so} та τ_{ϕ}) є важливою для розуміння природи взаємодії носіїв заряду та процесу їх транспорту під дією зовнішніх сил. Як зазначалось в цьому розділі, квантові поправки до провідності найбільш сильно проявляються в низьковимірних системах, а саме, в двовимірних структурах на основі кремнію та вуглецевих нанотрубок.

В фізиці твердого тіла одним з напрямків дослідження останнього часу є алотропні модифікації вуглецю, зокрема, вуглецеві нанотрубки (ВНТ). Ці об'єкти проявляють унікальні фізичні властивості, та є вкрай цікавим та багатообіцяючим матеріалом для науки та промисловості. Тому, в даній роботі у якості об'єктів для дослідження транспортних властивостей та квантових ефектів вибрані провідні системи на основі вуглецевих нанотрубок. В наступному підрозділі наведено найбільш важливі дані, що мають на даний період, для вуглецевих нанотрубок.

1.5. Модифікація вуглецю, вуглецеві нанотрубки.

В матеріалах на основі вуглецю можуть бути реалізовані два типи ковалентного зв'язку: σ -зв'язок, який утворюється при перекритті електронних хмар в напрямку зв'язків та π -зв'язок, який є слабким відносно першого, він утворюється перпендикулярно лінії зв'язку за рахунок перекриття p -орбиталей. Таким чином, в з'єднаннях атомів вуглецю з sp^3 -гібридизацією зв'язки представляють собою чотири σ -зв'язка, у випадку sp^2 -гібридизації – три σ -зв'язка і один π -зв'язок, та при гібридизації по два σ - і π -зв'язка [19].

Гібридизація атомів вуглецю є основою класифікації алотропних модифікацій елемента. Так, алмаз (3D) має sp^3 -гібридизацію, sp^2 -гібридизація відповідає графену (2D), sp -гібридизація властива карбіну (1D). Згідно такої класифікації, ВНТ є квазіодновимірними аллотропами вуглецю з sp^n -гібридизацією, де $2 < n < 3$. Через таку структуру вуглецеві нанотрубки мають цікаві для науки та промисловості

властивості. Далі наведено основну інформацію про будову, методи отримання та властивості ВНТ [20].

1.5.1. Будова вуглецевих нанотрубок [20].

ВНТ були відкриті в 1991 році Іджимою [21], як побічний продукт отримання іншої алотропної модифікації вуглецю – фулеренів. Щоб мати розуміння, як виглядає нанотрубка, можна представити один шар атомів графіту, з'єднаних у формі правильних шестикутників (графен), згорнутий у циліндр. В дійсності нанотрубки не мають швів від згортання. Хіральність (визначається кутом розташування площини ВНТ відносно її осі) отриманої нанотрубки визначає її фізичні характеристики. Основні можливі варіанти кута α орієнтації шару графіту, тобто напрям, де сусідні гексагони мають загальну сторону, відносно до вісі отриманої нанотрубки, представлено на рисунку 1.5.

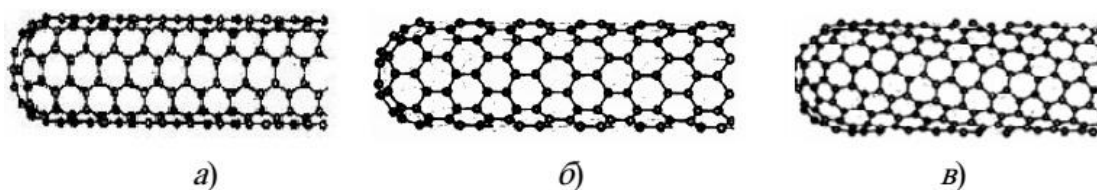


Рисунок 1.5. Можливі конфігурації нанотрубок: а) armchair; б) zigzag в) хіральна [22].

При $\alpha = 90^\circ$, так звана armchair конфігурація, пара сторін кожного гексагону перпендикулярна вісі ВНТ. Відповідно, при куті $\alpha = 0^\circ$ – паралельна та конфігурація зветься zigzag. При будь-якому іншому куті α нанотрубка називається хіральною ВНТ.

Вище були описані одностінні (одношарові) ВНТ (ОСВНТ). Далі розглянемо структуру багатостінних (багатошарових) вуглецевих нанотрубок (БСВНТ). Конфігурація та форма БСВНТ більш багата в порівнянні з ОСВНТ. В поперечному напрямі структуру БСВНТ можна розділити на дві основні групи: тип «російської

матрьошки», коли ОСВНТ у вигляді циліндрів вкладені одна в іншу коаксіальним чином (рисунок 1.6а), та тип «свиток» (рисунок 1.6б) [23]

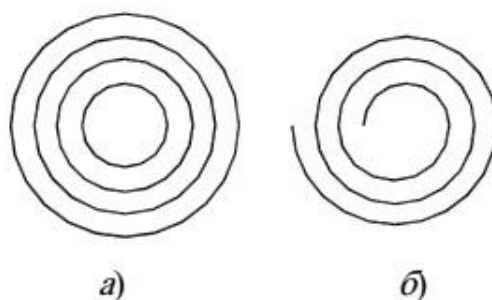


Рисунок 1.6. Графічне зображення типу будови БСВНТ: а) «російська матрьошка», б) «свиток» [23].

Слід зазначити, що для будь-якої з цих структур відстань між шарами графіту складає приблизно 0,34 нм, що відповідає міжшаровим дистанціям в кристалічному графіті.

1.5.2. Отримання вуглецевих нанотрубок.

Існує декілька методів отримання вуглецевих нанотрубок. Найбільш розповсюдженим є метод термічного розпилення. Він полягає у термічному розпиленні графітового електроду, що знаходиться в атмосфері гелію, за допомогою плазми дугового розряду та подальшому осадженні його парів при конденсації. Таким способом отримують у більшій ступені БСВНТ з діаметром до декількох десятків нанометрів та довжиною до 1 мкм.

Для вдосконалення процесу виробництва нанотрубок та отримання їх с заданими характеристиками для практичного застосування використовують каталізатори. Отримані в результаті термічного розпилення пари осідають на поверхні стінок робочої камери та катоду, утворюючи довгі ОСВНТ та БСВНТ, початком яких служать частки каталізаторів. Список металів та інших елементів, які можуть бути використані в якості каталізатора для вирощування нанотрубок, досить великий. Нанотрубки, отримані таким способом можуть досягати 700 нм в довжину

та мати діаметр 0,75 – 13 нм. Мінусом такого методу є той факт, що частинки матеріалу каталізатора можуть залишатися всередині ВНТ.

Також, використовують методи отримання ВНТ, де розпилення вуглецю викликається дією на нього лазерним випромінюванням. Для виготовлення нанотрубок може використовуватися метод хімічного осадження газів, які містять вуглець, на металевих каталізаторах.

1.5.3. Властивості вуглецевих нанотрубок.

Довжина нанотрубок складає десятки мікрометрів, в той час як їх діаметр досягає лише кількох нанометрів. ВНТ можуть бути відкритими або закритими на їх кінцях. В останньому випадку вони закінчуються напівсферою, схожою на половину молекули фулерена. Подальша обробка ВНТ методом окислення дозволяє отримати нанотрубки з відкритими кінцями та ОСВНТ. Такий контроль за одержуваними нанотрубками підштовхнув експериментаторів до активного дослідження їх фізичних властивостей.

ВНТ мають унікальні властивості [20]. Можливість отримувати нанотрубки з відчиненими кінцями надало можливість накопичувати всередині них гази, а також, завдяки капілярному ефекту, різноманітні рідини, в тому числі розплавлені метали. Все це відкриває перспективу мати провідники діаметром близько нанометра. Провідні якості ж самої нанотрубки залежать від її хіральності. Так, нанотрубки можуть бути напівпровідниками при одній хіральності та напівметалами при іншій. Це призводить до можливості використовуючи нанотрубки з різною хіральністю отримати нанорозмірний р-п-перехід [20]. Унікальність ВНТ не обмежується тільки їх електронними властивостями. Вони мають також високу механічну міцність сумісно з малою питомою вагою. До того ж нанотрубки характеризуються великою питомою поверхнею та хімічною інертністю [20].

Розглянемо електронні властивості вуглецевих нанотрубок. Як зазначалося раніше, електричні властивості ВНТ визначаються їх хіральністю. Це пов'язано з тим, що при зміні хіральності змінюється діаметр нанотрубок і залежна від нього ширина забороненої зони. Для того, щоб показати великий інтервал можливих

значень провідності, а також її залежність від геометрії одиничних нанотрубок, наводяться експериментальні дані (Таблиця 1.1), отримані за допомогою вимірювання чотирьохзондовим методом [24]. Змінювати електропровідність ВНТ можна шляхом їх інтеркаляції різними матеріалами.

Магнітні властивості Вуглецевих нанотрубок також мають свої особливості. Так, ВНТ мають сильну залежність провідності від магнітного поля. Часто ця залежність приймає додатний хід зі збільшенням величини магнітного поля.

Така кількість видатних властивостей робить ВНТ цікавим матеріалом для наукового дослідження та широкого застосування в промисловості сьогодення і майбутнього.

Таблиця 1.1. Результати вимірювання провідності різних ВНТ при кімнатній температурі [24].

№ Трубки	Радіус, нм	Відстань між контактами, мкм	Опір, Ом	Опір, Ом·мкм ⁻¹	Питомий опір, Ом·см
1	5,0	1,0	$\geq 10^8$	$\geq 10^8$	$\geq 0,8$
2	10,2	0,3	$10,8 \cdot 10^3$	$3,6 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
3	~3,0	0,35	$10,5 \cdot 10^3$	$3,0 \cdot 10^4$	$7,5 \cdot 10^{-5}$
4	6,3	0,5	$2,4 \cdot 10^8$	$4,8 \cdot 10^8$	5,8
5	3,6	0,9	$\geq 10^6$	$\geq 10^6$	$> 4 \cdot 10^{-3}$
6	9,1	1,0	$2,0 \cdot 10^2$	$2,0 \cdot 10^2$	$5,1 \cdot 10^{-6}$
7	6,1	0,5	$4,3 \cdot 10^4$	$8,6 \cdot 10^4$	$9,8 \cdot 10^{-4}$
8	7,4	0,5	$6,0 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^{-4}$

Важливим для практичного застосування ВНТ є факт можливості зміни та контролю їх властивостей шляхом обробки поверхні. Така обробка ВНТ здійснюється за допомогою допування та функціоналізації. Для допування ВНТ

найбільш пасують атоми азоту та бору, через схожість розмірів цих атомів з вуглецевим. Азот у випадку такого допування виступає в ролі донору, тоді як бор – в ролі акцептору [25]. Впровадження цих атомів в ВНТ перспективне для створення нанорозмірних р-п-переходів [26]. На основі теоретичної роботи [27] передбачено, що незалежно від хіральності та діаметру, нанотрубки можуть характеризуватись металевими властивостями після процесу допування атомами азоту та бору. Експериментально ж визначено, що ВНТ навіть після допування цими атомами проявляли напівпровідникові властивості [28]. Визначено, що допування азотом та бором призводить до зміни в структурі ВНТ, а також до зсувам енергетичних рівнів. [29]. Теоретичні роботи також показують, що допування атомами азоту та бору є методом зміни ширини забороненої зони ВНТ [30]. У підсумку, є різні результати теоретичних та експериментальних досліджень впливу допування на властивості ВНТ, зокрема БСВНТ. Результуючий вплив допування залежить від способу його проведення та, відтак, концентрації атомів заміщення. Тому, для прояснення процесу зміни структури та транспортних властивостей ВНТ після процесу їх допування, необхідні додаткові дослідження.

Доповані атомами азоту ВНТ можуть бути застосовані в якості каталізатора кисню в паливних комірках [31]. Це можливо за рахунок зміни поверхні нанотрубок, що в цьому випадку подібно результату їх функціоналізації.

Функціоналізацією називають хімічне щеплення до поверхні нанотрубок додаткових функціональних груп, які змінюють їх властивості. Функціоналізація ВНТ підвищує їх інтегрованість з іншими матеріалами [32–34]. Цей ефект є важливим, так як одним з напрямків використання ВНТ є створення композиційних матеріалів на їх основі: нанотрубки використовуються як наповнювач вихідної матриці. Наприклад, розподіл невеликої кількості (до 2 wt.%) ВНТ в діелектричній матриці збільшує її провідність на кілька порядків [25]. Подібним способом внесення нанотрубок можливе підвищення механічних властивостей матричного матеріалу. Найбільш поширений метод функціоналізації ВНТ – це вплив на них різними кислотами (ковалентна функціоналізація). В результаті такої обробки на поверхні ВНТ підвищується кількість дефектів, що загалом негативно позначається

на провідних властивостях. Тому, важливим є знайдення способу функціоналізації нанотрубок, який мінімально впливає на їх транспортні властивості. Існує багато результатів дослідження фізичних властивостей функціоналізованих ВНТ та композитів, що їх містять [35–37]. Але данні досліджень транспортних властивостей таких об'єктів здебільшого стосуються композитів на основі діелектричної матриці з включеннями ВНТ (частіше ОСВНТ), температурний інтервал цих досліджень не включає низькі температури (4 К та нижче), відсутні співставлення результатів з методом функціоналізації. Тому, спостерігається необхідність в додатковому дослідженні впливу функціоналізації та її методів на транспортні властивості БСВНТ.

1.6. Механізми транспорту носіїв заряду [38].

В попередніх підрозділах було показано як впливає наявність центрів розсіяння (домішок, дефектів) на провідність твердих тіл з металевим типом провідності: з'являються слаболокалізовані носії заряду на цих домішках, а також відбувається підсилення електрон-електронної взаємодії. При подальшому збільшенні кількості домішок може виникнути явище сильної локалізації носіїв заряду, в цьому випадку транспорт носіїв може здійснюватися тільки за рахунок стрибків між цими локалізованими станами. Провідність в такому випадку називається стрибковою. Вперше стрибковий механізм провідності спостерігався експериментально у напівпровідниковому зразку, для якого, на відміну від металевого твердого тіла, умовою його реалізації є мала кількість домішок, коли хвильові функції носіїв заряду, локалізованих біля домішкових атомів, практично не перекриваються.

Розглянемо температурну залежність слабологованого напівпровідника, за допомогою якої можна простежити етапи зміни механізмів транспорту носіїв заряду від звичайного активаційного до стрибкового (рисунок 1.7) [38]. Як було згадано вище, при температурах, достатніх для подолання носіями забороненої зони, напівпровідники характеризуються так званої власною провідністю (область А на

рисунку 1.8). Так як концентрація власних носіїв заряду (на прикладі електронів) n залежить від температури експоненційно:

$$n \sim \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right), \quad (1.26)$$

де E_g – ширина забороненої зони, то при зниженні температури, через велике значення ширини забороненої зони щодо енергії електронів в валентній зоні, їх концентрація в зоні провідності швидко зменшується. І при цих температурах головну роль в провідних здібностях таких об'єктів грають домішки, які мають меншу в порівнянні з шириною забороненої зони енергією активації, на цьому етапі провідність називається домішковою (ділянки Б, В, Г на рисунку 1.7). Варто відзначити, що область Б існує тільки якщо енергія іонізації домішок набагато менше ширини забороненої зони напівпровідника. У цьому температурному інтервалі, де концентрація носіїв заряду, джерелом яких є іонізовані домішки, не змінюється від температури. Тоді може спостерігатися деяке зменшення опору через зменшення впливу фононів. Провідність на температурних ділянках Б та В (рисунок 1.7) здійснюється носіями заряду в зоні провідності і тому називається зонною провідністю. Подальше зниження температури унеможливилює і таку домішкову активацію, тоді реалізується провідність за рахунок стрибків носіїв заряду по домішках, тобто в забороненій зоні напівпровідника (ділянка Г на рисунку 1.7). Стрибки можливі через наявність деякого перекриття хвильових функцій сусідніх домішок. Відповідно, такий механізм транспорту називається стрибковою провідністю [38] чи провідністю Міллера-Абрахамса [39].

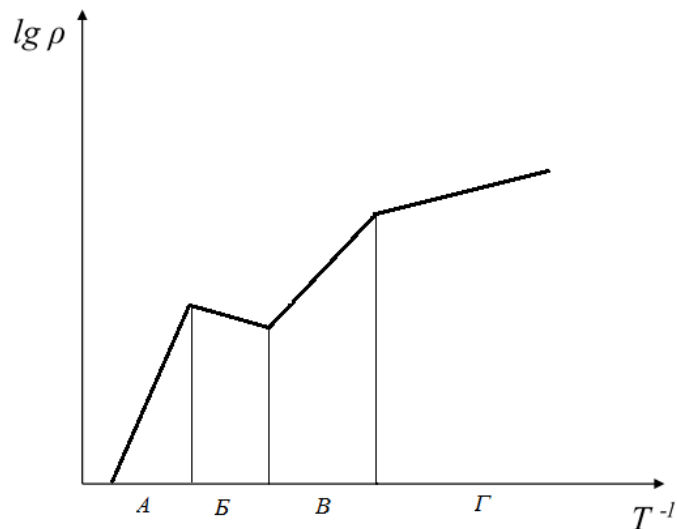


Рисунок 1.7. Схематичне зображення залежності опору слаболегованого напівпровідника від температури [38].

У разі реалізації умов для стрибкової провідності носії заряду є локалізованими, тоді важливими стають їх хвильові властивості і енергія таких носіїв набуває дискретних значень. Тому такі механізми транспорту вже відносяться до квантових явищ. Для забезпечення можливості стрибків електронів між домішками під дією прикладеного зовнішнього електричного поля на них повинно бути вільне місце, що зазвичай в разі слаболегованих напівпровідників досягається компенсацією. Так як енергетичні рівні домішок не зовсім однакові, то для здійснення стрибка між ними також необхідна енергія активації, але менша в порівнянні з зонної енергією активації. Такі стрибки супроводжуються випромінюванням та поглинанням фононів. Отже, провідність за рахунок стрибків характеризується активаційною температурною залежністю, подібно зонній провідності.

З огляду на те, що стрибкова провідність здійснюється в забороненій зоні, такому механізму характерна низька рухливість. Незважаючи на це, при низьких температурах стрибкова провідність перевершує зонну, так як кількість електронів, які беруть участь в останній, експоненційно мала (формула 1.26), а в стрибковій провідності беруть участь всі електрони.

Температурна залежність питомого електроопору слаболегованих напівпровідників в загальному випадку визначається наступним виразом [38]:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{E_A}{kT}\right), \quad (1.27)$$

де E_A – енергія активації електрона. Відмінність зонної та стрибкової провідності в цій формулі виражається в різних значеннях предекспоненційного множника ρ_0 та енергії активації.

У разі стрибкової провідності предекспоненційний множник експоненційно залежить від концентрації домішок N [38]. Причина експоненційної залежності полягає в тому, що ймовірність стрибка між двома домішками визначається перекриттям їх хвильових функцій, на великих відстанях (більше борівського радіуса a_B) відбувається експоненційний спад хвильових функцій. Внаслідок цього, з ростом відстані між домішками експоненційно зменшуються інтеграли перекриття між ними. Так як зі зменшенням концентрації домішок середня відстань між ними підвищується, то відбувається експоненційне зменшення ймовірності стрибків носіїв заряду, що в свою чергу знижує електропровідність системи. Тому, основною ознакою наявності стрибкового механізму провідності в зразках є експоненціальна залежність електропровідності від концентрації домішок. Наявність великого додатного магнітоопору, який експоненційно залежить від напруженості магнітного поля, є ще однією характерною особливістю стрибкового механізму провідності. Причина такої залежності від магнітного поля пояснена Сладеком в роботі [40] і полягає в наступному. Через стиснення хвильових функцій домішкових носіїв заряду магнітним полем в поперечному напрямку відбувається зменшення перекриття "хвостів" хвильових функцій для сусідніх домішок, це в свою чергу і призводить до зростання опору експоненціальним чином.

У 1968 р. Моттом [41] було виявлено, що при достатньо низьких температурах стрибкова провідність визначається станами з енергіями у вузькій смужці поблизу рівня Фермі. Так, у випадку відмінності від нуля щільності станів на рівні Фермі температурна залежність питомого опору визначається законом Мотта [41]:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left\{\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right\}, \quad (1.28)$$

де

$$T_0 = \frac{\beta}{kg(\mu)a^3}, \quad (1.29)$$

$g(\mu)$ – щільність станів на рівні Фермі; a – радіус локалізованих станів, близьких до рівня Фермі; β – чисельний коефіцієнт.

Електропровідність, яка описується законом Мотта, також називають електропровідністю з монотонно спадаючою енергією активації. Таку назву мають всі температурні залежності виду:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp \left\{ \left(\frac{T_0}{T} \right)^p \right\}, \quad \text{где } 0 < p < 1 \quad (1.30)$$

У тривимірних системах, в яких виконується закон Мотта, середня довжина стрибка носіїв заряду зростає пропорційно $T^{-1/4}$. Тоді як в температурній області, де може бути застосована залежність (1.27), для звичайної стрибкової провідності з постійною енергією активації середня довжина стрибка порядку перколяційного радіусу, або середньої відстані між домішками, та від температури не залежить [38]. Для акцентування уваги на відмінності в характері транспорту, властивого електропровідності, що описується законом Мотта, її називають електропровідністю зі змінною довжиною стрибка. Закон Мотта (1.30) можна виразити у формі, узагальненої для простору довільної розмірності d . Для цього показник ступені виражається як $p = (d + 1)^{-1}$.

Стрибковий механізм переносу заряду було спрогнозовано уперше Гудденом в теоретичній роботі ще у 1935 році [42]. Експериментально такий тип транспорту спостерігався уперше у слабовпорядкованих зразках карбиду кремнію лише в 1946 році [43]. Одна з перших експериментальних робіт, де було розглянуто процес стрибків носіїв заряду між домішками, вийшла у 1954 році [44], у якій об'єктом дослідження були зразки германію з великим змістом домішок, транспорт у домішковій зоні було виявлено при низьких температурах. Роль домішок в напівпровіднику, по котрим відбуваються стрибки, можуть грати квантові точки чи нанокристаліти з іншого матеріалу. Приклад такої структури – це квантові точки з германію, вбудовані у площину кремнію [45], також структури на основі квантових

точок широко представлені у роботі [46]. Такі тверді тіла повинні характеризуватися стрибковим механізмом транспорту носіїв заряду під дією електричного поля, що є проявом квантової природи носіїв, тому як в такому разі носії заряду локалізовані в областях розташування наноточок. Можливість застосування матеріалів на основі квантових точок широка: наприклад, дисплеї з високою роздільною здатністю, коли квантові точки використовуються у якості світлодіодів [47, 48]; швидкі детектори [49]; сонячні батареї [50]. Подібні об'єкти з квантовими включеннями були досліджені в цій дисертаційній роботі: з огляду на те, що в фізиці твердого тіла на протязі багатьох років кремній та структури на його основі є одним з основних напрямків дослідження, а також мікроелектроніка та інші області промисловості базуються на деталях, у будові яких задіяно кремній, доцільно взяти за основу зразків кремнієву матрицю; роль наноточок грають нанокристаліти дисиліциду хрому, вони вбудовані в площину (111) матричного кристалу кремнію (рисунок 1.8).

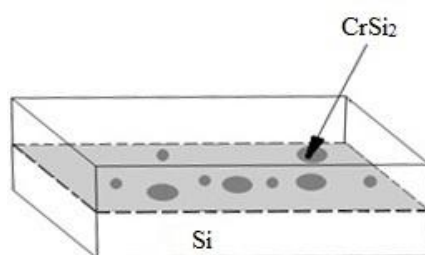


Рисунок 1.8. Схематичне зображення структури зразка.

Далі наведено основну інформацію про кремній, дисиліцид хрому та про вказані вище структури на їх основі.

1.7. Провідні системи на основі кремнію та дисиліциду хрому.

Кремній Si є хімічним елементом, який значно поширений в природі – в земній корі його міститься 27,6%, у вигляді двооксиду кремнію, – другий за поширеністю в природі. Кремній є основним елементом електроніки. Кристалічний кремній має структуру типу алмаза з постійною решітки $a=5,42 \text{ \AA}$ [1]. Варто відзначити, що кремній багато в чому за своїми властивостями схожий з іншим хімічним елементом – германієм. Кремній є непрямозонним напівпровідником з

шириною забороненої зони 1,12 eV при кімнатній температурі [51]. Для надання матеріалам на основі кремнію необхідних властивостей та поліпшення їх характеристик, використовують різні домішки та включення. Так, визначено, що кремній з орієнтацією (111) може бути використаний в якості матриці або підкладки для вирощування епітаксійних плівок дисиліциду хрому CrSi_2 [52]. У одержуваних таким способом епітаксійних плівках CrSi_2 спостерігалось помітне зростання рухливості носіїв заряду і зміна зонної структури. Ці зміни добре позначаються на можливості застосування даних структур в мікро- та оптоелектроніці у якості транзисторів або фотоелектричних перетворювачів.

Дисиліцид хрому – це непрямозонний напівпровідник з вузькою забороненою зоною (порядку 0,35 eV) [53]. Ця особливість позиціонує даний напівпровідник як перспективний для використання в різноманітних областях науки та техніки. Також, інтерес до силіцидів, а саме CrSi_2 , викликано перспективою їх використання в наявній кремнієвій технології. До того ж, такі матеріали мають високу термічну та хімічну стабільність. Серед інших силіцидів саме кристалічна структура CrSi_2 є найбільш порівняна з кремнієвою. Тому дисиліцид хрому найбільш цікавий для дослідження та перспективний для використання на практиці. Розглянемо детально структуру, що містить цей силіцид: кремнієва матриця з включеними в її площину нанорозмірними кристалітами з дисиліциду хрому. В таких обмежених у розмірах ділянках матеріалу може проявлятися квантоворозмірний ефект, що призводить до ефективного збільшення величини забороненої зони за рахунок квантування енергетичних рівнів. Квантування також може бути причиною зміни переходу – з непрямого на прямий, що є дуже суттєвим для властивостей самих нанокристалітів (НК) та для структур, що містять ці нанокристаліти. Так, це може викликати зміну електричних, термоелектричних, фотоелектричних та оптичних властивостей даних об'єктів.

Висновки та постановка задачі

З існуючої на сьогодні бази теоретичних та експериментальних робіт видна тенденція до поліпшення транспортних характеристик провідних матеріалів, а також

перехід від тривимірних об'єктів дослідження до систем зі зниженою розмірністю. Для цього синтезуються нові матеріали, а також модифікуються вже існуючі. Прикладом нових об'єктів можуть бути вуглецеві нанотрубки, отримання котрих стало величезним проривом в фізиці. Модифікація наявних матеріалів покликана вдосконалити їх фізичні властивості та особливо виправдана для тих матеріалів, застосування яких вже широко розповсюджено та заміна їх бази на нову потребує величезної роботи. Одним з найбільш відомих таких матеріалів є кремній. Він є незамінним елементом мікроелектроніки та інших областей промисловості, тому економічно доцільна його модифікація для досягнення необхідних властивостей. Одним з важливих факторів в нинішніх реаліях промисловості є компактність, мобільність та енергоефективність кінцевого продукту. Досягнення цих властивостей можливо з переходом до низьковимірних провідних систем.

Метою дисертаційної роботи є експериментальне визначення транспортних властивостей та наявності квантових ефектів в наносистемах на основі кремнію з вбудованими в нього нанокристалітами дисиліциду хрому та провідних системах на основі вуглецевих нанотрубок, а також дослідження впливу модифікації вуглецевих нанотрубок на їх провідність.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ВИМІРЮВАННЯ ПРОВІДНОСТІ ПРИ НИЗЬКІЙ ТЕМПЕРАТУРІ

Транспортні властивості провідних систем можуть бути визначені з експериментально знайдених залежностей опору зразка від температури та магнітного поля. Експеримент для визначення таких залежностей може бути проведений на установці, що складається з наступних принципових частин: кріогенна система та вимірювальна схема.

2.1. Кріогенна частина вимірювальної системи.

Найбільш поширеним способом отримання температур до 4,2 К є використання в якості холодоагенту рідкого гелію-4. Попередньо робочий об'єм може бути охолоджений за допомогою рідкого азоту до температури приблизно 77 К. Якщо необхідні температури нижче точки кипіння гелію-4, то можна використовувати наступний підхід.

Одним з найпростіших та розповсюджених способів зниження температури є відкачка парів над рідиною. Процес зниження температури рідини в процесі відкачування парів над її поверхнею можна пояснити наступним чином. При випаровуванні, молекули, які покинули рідину, мали більшу кінетичну енергію щодо решти в рідині, так як енергія вилітаючих з рідини молекул повинна бути більше, ніж робота з подолання молекулярних сил в поверхневому шарі цієї рідини. В результаті, так як у рідині залишаються молекули з меншою енергією, то і сумарна енергія молекул рідини зменшується, що означає зниження її температури. Деякі утворені таким чином молекули пару можуть повертатися назад в рідину, сповільнюючи тим процес випаровування та підвищуючи її температуру. Тобто, над рідиною постійно проходять процеси її випаровування та конденсації утворених парів назад. Отже, випаровування повільніше тоді, коли щільність пару над рідиною стає більше. Звідси можна зробити важливий для кріогеніки висновок, що чим менше щільність пара над поверхнею рідини, тим інтенсивніше відбувається

випаровування і зниження її температури, а зменшити цю щільність можливо за допомогою відкачування парів над рідкою фазою.

Описаним вище способом, з використанням рідкого гелію Камерлінг Оннес в 1922 році отримав температуру 0,81 К. Подальше вдосконалення цього способу було пов'язано із застосуванням більш потужних насосів та конструкцій кріостатів, що забезпечують мінімальний теплоприток. Найменші температури за допомогою описаного способу можливі, коли використовується рідкий гелій-3. Так, при відкачці парів над рідким гелієм-4 мінімально досяжна температура дорівнює 0,7 К, а з ізотопом гелія-3 відкачування дозволяє досягти 0,3 К [54].

Чим нижче температура кипіння рідини, тим нижче температуру можливо отримати при відкачці парів над нею. Але при використанні конкретної робочої рідини необхідно враховувати додаткові чинники, наприклад, доступність її отримання та використання. Наприклад, газоподібний гелій-3 є рідкісним ізотопом та його складно отримувати, що позначається на його вартості, тому використання його в рідкому стані не завжди виправдано, незважаючи на ефективність охолодження. При використанні водню необхідно дотримуватися додаткових правил поводження з ним, так як він є вибухонебезпечним. Тому, найбільш ефективним і економічно обґрунтованим методом досягнення низьких температур до 1 К є відкачування парів над рідким ^4He .

Перш за все, відсутність потрійної точки у ^4He , тобто його здатність зберігати рідкий стан при тиску насичених парів до як завгодно низьких температур. Іншою важливою властивістю ^4He є його перехід в надтекучий стан при температурі 2,172 К, що з одного боку, полегшує процес вирівнювання температур в рідині при низьких температурах, а з іншого боку, призводить до появи додаткового теплопритоку, який пов'язаний з виникненням рухомої надтекучої плівки. Зважаючи на низьке значення теплоти пароутворення гелію, кріостати, що охолоджуються з його допомогою, вимагають надійної теплоізоляції.

З огляду на той факт, що тиск насичених парів гелію-4 експоненційно зменшується зі зниженням температури (таблиця 2.1) та при $T < 1$ К виявляється менше 10 Па [55], для отримання низьких температур методом відкачування парів

над рідким гелієм-4 необхідно використовувати високовакуумні насоси з досить високими швидкостями відкачування. Принципіальна схема кріостату з відкачкою парів ^4He представлена на рисунку 2.1.

Таблиця 2.1. Залежність тиску насичених парів від температури рідкого ^4He [55].

Т, К	Р, Па	Т, К	Р, Па
0.5	$2.18 \cdot 10^{-3}$	2.2	$5.39 \cdot 10^3$
0.6	$3.75 \cdot 10^{-2}$	2.4	$8.44 \cdot 10^3$
0.7	$3.03 \cdot 10^{-1}$	2.6	$1.25 \cdot 10^4$
0.8	1.53	2.8	$1.77 \cdot 10^4$
0.9	5.54	3.0	$2.43 \cdot 10^4$
1.0	16.0	3.2	$3.23 \cdot 10^4$
1.2	83.3	3.4	$4.19 \cdot 10^4$
1.4	287	3.6	$5.34 \cdot 10^4$
1.6	760	3.8	$6.67 \cdot 10^4$
1.8	$1.66 \cdot 10^3$	4.0	$8.22 \cdot 10^4$
2.0	$3.17 \cdot 10^3$	4.2	$9.99 \cdot 10^4$

Азотний дьюар 3 призначений для попереднього охолодження гелієвого дьюара 4, а також для зменшення теплопритоку, що пов'язаний з радіаційним нагрівом, до гелієвого дьюара. Для забезпечення гарного теплового контакту з азотною ємністю на стадії охолодження кріостату до азотної температури, у вакуумній сорочці зовнішнього гелієвого дьюара 10 є деяка кількість теплообмінного газу, в даному випадку ^4He . Після попереднього охолодження азотом та початку процесу заливки в дьюар 4 рідкого гелію, теплообмінний газ з вакуумної сорочки 10 видаляється за допомогою адсорбційного насоса 6, що починає проявляти адсорбційні якості при зниженні його температури.

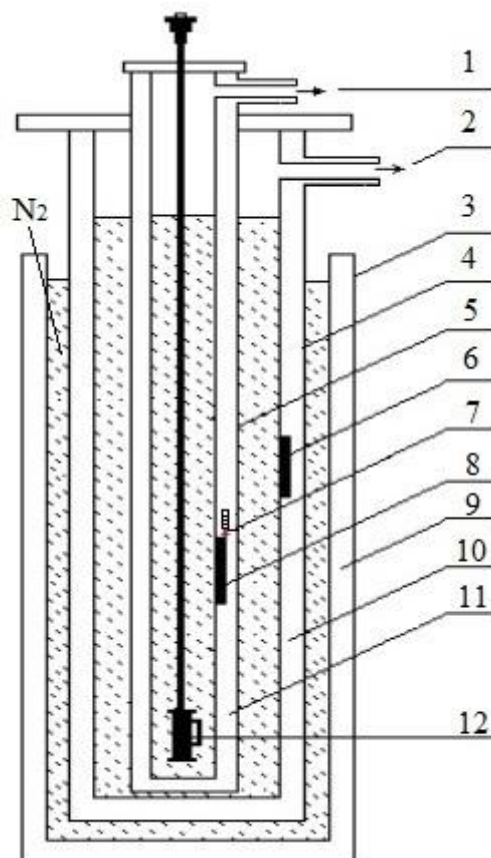


Рисунок 2.1. Принципова схема кріостату з відкачкою ^4He

1 – з'єднання внутрішньої гелієвої ємності з насосом для відкачки; 2 – трубопровід до газгольдеру; 3 – азотна ємність; 4 – зовнішня гелієва ємність з температурою близько 4,2 К; 5 – внутрішня гелієва ємність з можливістю відкачки; 6 – адсорбційний насос; 7 – нагрівач адсорбційного насоса 8; 9 – зовнішня вакуумна сорочка; 10 – вакуумна сорочка, що розділяє азотну та зовнішню гелієву ємності; 11 – вакуумна сорочка внутрішньої гелієвої ємності 4; 12 – зразок для дослідження.

Дьюар 4 є ще однією сходинкою в досягненні температур нижче 4,2 К, а також слугує в якості теплоізоляції для внутрішнього гелієвого дьюара 5, який також заповнюється рідким гелієм, але призначений для досягнення температур приблизно 1,5 К за допомогою його відкачування. У цей дьюар поміщають зразок 12, який мають намір досліджувати. Таким чином, гелій в дьюарі 4 знаходиться при атмосферному тиску і його пари відводяться через трубу 2 в газгольдер. З огляду на те, що гелій в дьюарі 5 може відкачуватися механічними або дифузійними насосами, це дає різницю температур у ванні 5 по відношенню до ванни 4. Тому у вакуумній

сорочці дьюара 5 також необхідно розмістити теплообмінний газ, який може бути видалений адсорбційним насосом 8 після початку відкачування рідкого гелію в дьюарі 5.

У переважній більшості експериментальних випадків дослідження необхідно проводити при різних температурах. Тому в кріостаті такого типу для регулювання температури (як збільшення, так і зменшення), передбачений нагрівач 7. При досягненні низької температури, при необхідності її збільшити вмикають нагрівач 7, який в свою чергу нагріває адсорбційний насос 8. Таким чином у вакуумній сорочці 11 з'являється деяка кількість теплообмінного газу з наносів, кількість якого регулюється ступенем нагрівання цього адсорбційного насоса, і тепло надходить із зовнішнього більш нагрітого дьюара.

Застосування адсорбційних насосів дозволяє зменшувати розміри всієї кріогенної установки. Основною характеристикою таких насосів є адсорбційна здатність використовуваних в них адсорбентів. Адсорбційна здатність визначається кількістю газу, яку може поглинути 1 грам адсорбенту. Ця характеристика сильно різниться для різних видів адсорбентів і їх якості, вона також сильно залежить від температури та тиску. Найбільш вживаними адсорбентами є активоване вугілля та паладований силікагель, що використовувалися в кріостаті для даних досліджень, а також цеоліти. В інтервалі температур 10 – 30 К відбувається помітне зниження адсорбційної ємності таких насосів і це сприяє процесу регенерації адсорбенту. При зниженні температури, насос знову може відкачувати газ.

Конструкції рефрижераторів подібного типу дозволяють проводити дослідження різноманітних фізичних властивостей матеріалів в діапазоні температур 1,5 – 300 К.

2.2. Вимірювання температури в кріостаті.

В експериментах, що проводяться при низьких температурах є важливим процес термометрії. Однією з основних труднощів вимірювання низьких температур є забезпечення хорошого теплового контакту між термометром та зразком,

температуру якого потрібно виміряти, а також в досягненні досить високої швидкості встановлення рівності їх температур.

Як відомо, термометри поділяються на дві категорії за способом вимірювання температури: первинні та вторинні [56]. Первинні термометри дозволяють визначати температуру без попереднього градування, так як їх температурна залежність підпорядковується добре встановленим фізичним закономірностям, незмінним для даного термометричного матеріалу. Вторинні термометри необхідно градувати при одній або декількох температурах за первинними термометрами.

Первинні термометри для вимірювання низьких температур – це термометри, прямо засновані на використанні основних термодинамічних співвідношень, таких, наприклад, як зв'язок між кількістю введеного тепла та зміною ентропії. Ці термометри ґрунтуються на принципі надійних температурних залежностей ряду фізичних властивостей, наприклад, тиску газу від його температури. Вторинні термометри для вимірювання низьких температур: термометри опору; магнітні термометри, що вимірюють магнітну сприйнятливність.

У даній роботі для вимірювання температури застосовувалися термометри опору, а саме діод з GaAs та високоомний термометр на основі RuO₂. Такі термометри є вторинними, оскільки потребують градування. Точність таких термометрів, тобто їх здатність відтворювати будь-яку загальноприйнятну температурну шкалу, залежить від методу їх градування, короткочасної або тривалої стабільності їх параметрів та інших чинників. Термометричні властивості зазначених термометрів можуть змінюватися з часом в результаті термоцикування, природного старіння матеріалів датчика, дифузії в об'єм датчика молекул різних газів і так далі. Критерієм тривалої стабільності термометра служить ступінь незмінності його показань за період часу не менше року, тоді як короткочасна його стабільність визначається здатністю здійснювати незмінні свідчення при будь-якій постійній температурі протягом декількох годин або днів.

Термометри опору отримали широку поширеність серед експериментаторів завдяки наступним перевагам: висока чутливість, тобто здатність реєструвати малі температурні зміни; порівняно мала інерційність, тобто здатність швидко реагувати

на зміну температури; невеликі габарити, що дозволяє розміщувати їх в різних вузлах для вимірювання; відносна простота техніки вимірювання електроопору. Так як кожен тип термометрів опору має властиву йому залежність опору від температури, яка може бути виражена відповідними інтерполяційними формулами, то в різних інтервалах температур можуть використовуватися більш підходящі та зручні для вимірювання термометри.

У даній роботі один з основних методів дослідження транспортних властивостей зразків є застосування зовнішнього магнітного поля. Важливим моментом, на який слід було звернути увагу при вимірюванні температури за допомогою термометрів опору в такому випадку, є залежність величини їх опору від магнітного поля. Відомо, що провідність багатьох матеріалів залежить від величини магнітного поля нелінійно, це ускладнює градування та використання таких термометрів. Все ж існують термометри опору, показання яких слабо залежать від магнітного поля, наприклад, використаний термометр RuO_2 .

Також, в цій дисертаційній роботі температура в кріостаті при її значенні менше 4,2 К визначалася по тиску парів гелію.

2.3. Джерело магнітного поля.

Магнітне поле великої напруженості може бути отримано за допомогою надпровідних соленоїдів.

З моменту відкриття Камерлінг Оннесом у 1911 році надпровідності, були проведені численні дослідження та досягнуті значні успіхи в технології та конструкції магнітів, виконаних на основі надпровідних матеріалів. Так, надпровідні магніти стали значно зручніше, ефективніше та дешевше звичайних магнітів. Найбільш важлива властивість надпровідних матеріалів – відсутність опору електричному струму при низькій температурі, дозволяє створювати магніти, які не виділяють тепло і володіють при цьому великою напруженістю магнітного поля [57]. З огляду на те, що струмова обмотка такого надпровідного соленоїда володіє нульовим опором, в ньому не відбуваються теплові втрати і, отже, сильні магнітні поля можуть бути реалізовані з мінімальним споживанням потужності. Зовнішня

потужність потрібна тільки для створення початкового поля, а також для підтримки низької температури надпровідного магніту. Ці витрати не можна порівняти з випадками використання звичайних не надпровідних обмоток для магнітів. Ще однією перевагою надпровідних соленоїдів перед їх звичайними попередниками є невеликі розміри, що позитивно позначається на розмірах всієї вимірювальної установки. Далі розглянемо фізичні параметри надпровідників, які важливі при виборі матеріалу для конструювання надпровідних магнітних котушок.

Відомо, що надпровідні матеріали можна розділити на дві групи за ознакою їх поведінки в магнітному полі: надпровідники 1-го та 2-го роду. Для надпровідників 1-го роду властиво повне витіснення зовнішнього магнітного поля з їх товщі до тих пір, поки напруженість цього поля не перевищить деякого критичного значення. Після перевищення цього так званого критичного магнітного поля надпровідник переходить в нормальний стан, тобто в ньому з'являється електричний опір. У надпровідниках цього типу спостерігаються невеликі значення критичного магнітного поля, що є перешкодою для їх використання для створення сильних магнітів. У надпровідниках 2-го роду немає такого різкого процесу проникнення магнітного поля в зразок. У таких надпровідників можна виділити два значення критичного магнітного поля: при першому, нижньому значенні, магнітне поле починає проникати в товщу надпровідника, при цьому явище надпровідності не руйнується повністю. По мірі збільшення зовнішнього магнітного поля, воно поступово проникає далі вглиб матеріалу і при досягненні верхнього критичного значення магнітного поля, зразок повністю переходить з надпровідного в нормальний стан. У надпровідниках 2-го роду теоретично можливе існування верхнього критичного магнітного поля до 30 Тл, що робить їх придатними для створення джерел великих магнітних полів.

Ще одним важливим параметром надпровідників, на який слід звертати увагу при створенні соленоїдів на їх основі, є значення критичної температури, тобто температури переходу матеріалу в надпровідний стан. Чим вище ця температура, тим простіше зберегти надпровідний стан. До того ж, при створенні соленоїду

необхідно звертати увагу на можливість і зручність намотування котушок надпровідного магніту.

Надпровідність може також зруйнуватися при пропущенні через зразок електричного струму, величиною вище деякого, властивого кожному матеріалу, значення – критичного струму. Наприклад, на рисунку 2.2 представлена залежність максимальної щільності струму від зовнішнього магнітного поля для трьох поширених надпровідників [58]. Чим більші показники має надпровідник, тим більші магнітні поля можна створити за його допомогою. З цієї залежності для трьох різних матеріалів видно, що найбільші щільності струму притаманні для сплавів ніобій-олово, в порівнянні зі сплавами ніобій-титану та ніобій-цирконію. Однак, більш докладний розгляд цих матеріалів виявить, що сплав ніобій-олово дуже крихкий і його виготовлення потребує великих затрат праці. Тому для практичного застосування більш підходять два інших сплави, що легкі у виготовленні та володіють високою пластичністю.

Саме ніобій-титан використовується для створення надпровідного соленоїда, що служать джерелом магнітного поля в даній роботі.

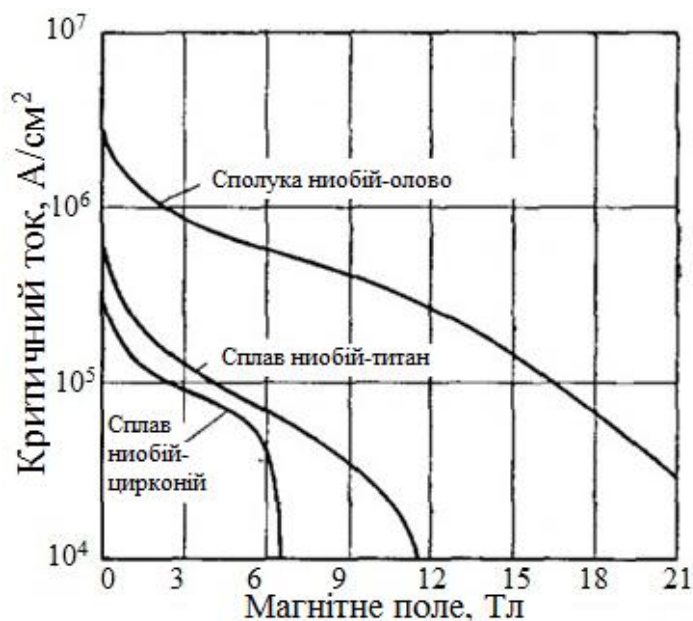


Рисунок 2.2. Криві залежності критичного струму від магнітного поля. [58]

Щільність струму, який тече в дроті обмотки магніту, що знаходиться в надпровідному стані може досягати 10^3 А/мм². Для порівняння, в побутових проводах такого ж перетину струм не повинен перевищувати 2 А для того, щоб запобігти його розплавлення. Тому дуже небезпечною є ситуація, коли при наявності великого струму в надпровіднику він переходить в нормальний стан. Розглянемо модель такого випадку.

Надпровідний соленоїд для охолодження розташований в резервуарі з рідким гелієм, при подачі живлення на магніт він створює магнітне поле, відповідне струму, що протікає через нього. Так як надпровідність можна зруйнувати різними способами, то в разі, наприклад, перевищення критичного струму, якщо на частині надпровідника з'явиться нормальна зона, там з'явиться і опір току, що призведе до нагрівання цієї ділянки. Під впливом цього нагріву будуть переходити до нормального стану і сусідні ділянки. Цей процес може відбуватися лавиноподібно. І тоді електрична енергія, що запасена в магніті, переходить в теплоту, яка випаровує весь гелій та може зруйнувати обмотку соленоїда. Це може призвести до непередбачуваних наслідків та зруйнувати експериментальну установку.

Уникнення або пом'якшення аварійної ситуації соленоїду можна досягти особливою його конструкцією, та забезпечуючи його різними засобами захисту. Так, для усунення потенційно аномальних зон надпровідний дріт покривають шаром добре провідного металу, зазвичай для цього використовують мідь, її опір щодо нормальної зони менше, а теплопровідність велика. Це робиться для шунтування зон надпровідника, що перейшли у нормальний стан, так відводиться тепло і надпровідність може відновитися. Такого ж ефекту можна домогтися, якщо надпровідні дроти розташовуються в мідній матриці.

Також для запобігання виділення тепла всередині кріостата у випадку переходу магніту в нормальний стан при протіканні через нього струму передбачені різноманітні системи, що вилучають запасену енергія соленоїда та дисипують її зовні кріостата. Розглянемо систему, що була використана в установці для вимірювання в даній роботі. Спрощена схема її будови приведена на рисунку 2.3.

У разі переходу соленоїда в нормальний стан він залишається замкнутим на низькоомний зовнішній опір R_0 . Це запобігає можливості межвиткового пробою в соленоїді та струм згасає плавно. Величина зовнішнього опору (шунта) залежить від допустимого значення напруги на кінцях обмотки соленоїда та необхідної його ефективності.

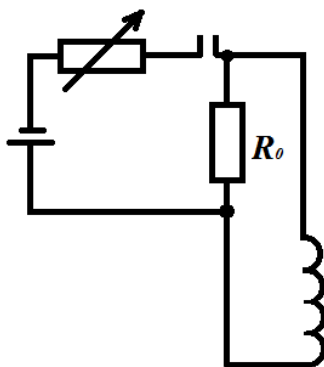


Рисунок 2.3. Схема підключення соленоїда з застосуванням захисного шунта.

Частка повної енергії, що знаходиться в соленоїді, може бути визначена за формулою [59]:

$$\frac{E}{E_0} = \left(\frac{\tau_m}{\tau_0} \right)^2, \quad (2.1)$$

де $\tau_m \approx L/R_0$, L – індуктивність котушки, τ_0 – характерний час затухання струму в магнітній котушці.

Величину магнітного поля, створюваного надпровідними соленоїдами можна визначати по струму, який пропускають по його дротам, але зазначені механізми захисту у разі переходу обмоток в нормальний стан вносять додатковий опір, на який відділяється частина струму від джерела живлення магніту. Тому найбільш точним є визначення величини напруженості магнітного поля за допомогою датчиків Холла. Датчики Холла перетворюють індукцію магнітного поля в електричний сигнал. Їх необхідно розміщувати поруч з досліджуванним зразком в області однорідності магнітного поля.

В роботі був застосований датчик Холла на основі гетероепітаксійної структури антимоніду індію. Магнітне поле, що отримується за допомогою надпровідного соленоїда з високою однорідністю поля, досягало 5 Тл.

Кріогенна система вимірювальної установки разом з насосом для відкачування гелію та соленоїдом представлена на рисунку 2.4. Форвакуумний насос ФН2 проводить попередню відкачку кріогенної системи від повітря та сторонніх газів до стану вакууму для можливості подальшого заповнення цієї системи газоподібним гелієм. За допомогою першого форвакуумного насоса (ФН1) при необхідності зниження температури нижче 4,2 К, здійснюється відкачування парів над рідкою фазою гелію-4. Тиск реєструється за допомогою манометра, за показаннями якого, звіряючись з добре відомою таблицею 2.2, визначається температура.

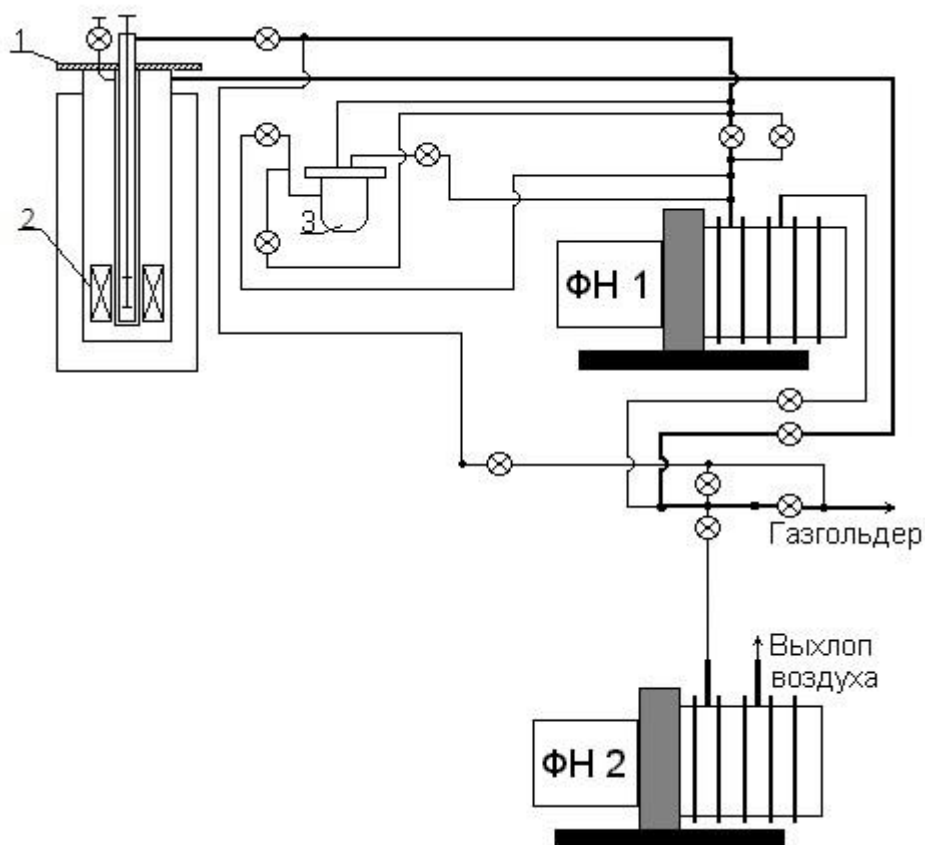


Рисунок 2.4. Кріогенна частина вимірювальної установки.

1 – кріостат з відкачкою ^4He ; 2 – надпровідний соленоїд; 3 – термостат; ФН1 – форвакуумний насос для відкачки ^4He ; ФН2 – форвакуумний насос для відкачки повітря з системи.

За допомогою термостату (моностату) відбувається фіксація тиску, який відповідає температурі, яку потрібно утримувати незмінною при відкачці парів над рідким гелієм. Відкачка парів ведеться тільки з внутрішньої камери кріостату.

2.4. Вимірювальна частина експериментальної установки.

Для дослідження транспортних властивостей вивчених об'єктів використовувалася система вимірювання параметрів зразка, система управління і реєстрації магнітного поля, система вимірювання температури та її контролю.

Схема для вимірювання падіння напруги на досліджуваному зразку приведена на рисунку 2.5. Сигнал від генератора Г подається на контакти 1 та 4 зразка із заданою напругою ($V = 10 \text{ мВ} - 5 \text{ В}$) та частотою $f = 7 - 20 \text{ Гц}$. У струмовому колі також знаходиться реостат, за допомогою якого можна домогтися стабільного значення вимірювального струму через контакти зразка.

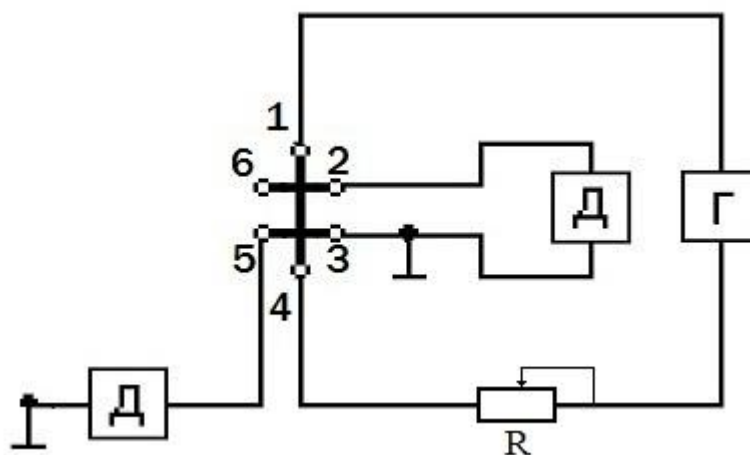


Рисунок 2.5. Вимірювальна схема електричних параметрів зразка.

1 – 6 – вимірювальні контакти зразка, Г – генератор, Д – синхронний детектор, R – реостат.

Конфігурація контактів на зразках була виконана у вигляді подвійного хреста, що дозволяє проводити вимірювання за допомогою чотирьохзондового методу, та детектувати в магнітному полі подовжню і холловську компоненти опору зразків. В такому випадку детектується сигнал з контактів зразка 2–3 та 3–5, відповідно.

Важливою особливістю при проведенні вимірювань в області низьких температур, якій слід приділяти увагу, є можливе нагрівання зразка і навколишнього його простору, якщо струм (напруга), що пропускають через нього має велике значення. Особливо це позначається в зразках, що володіють високим опором. З іншого боку, якщо використовувати малі значення робочих струмів, то значення детектуемого сигналу з потенційних контактів зразка виявляється малим та для його реєстрації потрібні високочутливі прилади.

Одним з таких чутливих приладів є двоканальний синхронний детектор типу Lock-in Amplifier 5302, що використовується в цій дисертаційній роботі. Цей прилад дозволяє одночасно проводити незалежні вимірювання 0° та 90° компонент струму (I^0 и I^{90}). Значення комплексної провідності при цьому може бути записано в наступному виді [60]:

$$Y = G + j\omega C, \quad (2.2)$$

де $G = \frac{I^0}{V}$ та $C = \frac{I^{90}}{\omega \cdot V}$, $\omega = 2\pi f$ – кутова частота.

При цьому фаза та амплітуда сигналу відповідно розраховуються по наступним формулам:

$$\phi = \arctan\left(\frac{G}{\omega \cdot C}\right), \quad (2.3)$$

$$|Y| = \sqrt{G^2 + \omega^2 \cdot C^2}. \quad (2.4)$$

Система контролю магнітного поля складається з блоку живлення, типу П-138, який дає можливість використовувати струми для живлення надпровідного соленоїда до 30 А. Управління блоком живлення здійснюється за допомогою генератора пилкоподібної напруги, який дозволяє контролювати швидкість розгортки магнітного поля.

Сигнал з датчиків температури та датчика Холла реєструвався за допомогою приладів комбінованих цифрових Щ300, а також ампервольтметра Ф30. Величина струму, що протікає в колі досліджуваного зразка контролювалася за допомогою вольтметра універсального В7-21А.

Процес вимірювання було автоматизовано і експериментальні дані поступали до комп'ютера. Спрощено автоматизований процес вимірювання опору при різних температурах та магнітних полях виглядає наступним чином (рисунок 2.6). Система вимірювання опору зразка складається з прибору Lock-in Amplifier 5302, що детектує падіння напруги на об'єкті дослідження, який підключається до комп'ютеру по стандартному СОМ-порту.

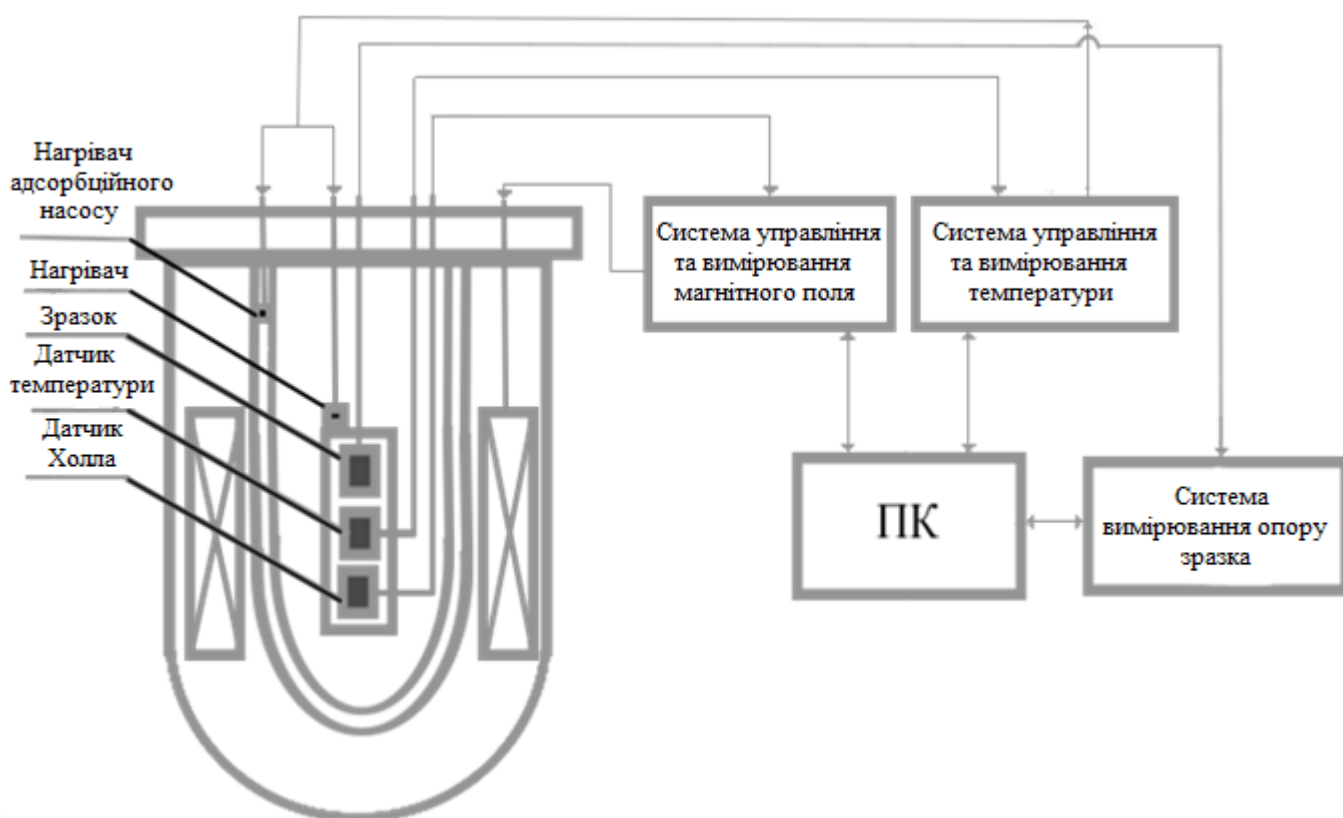


Рисунок 2.6. Спрощена схема установки для вимірювання опору зразка при різних температурах та магнітних полях.

Прилад комбінований цифровий Щ300 використовувався для визначення температури в кріостаті. Прилад Щ300 має оригінальний TTL (транзистор-транзисторна логіка) інтерфейс на 30 ліній з гальванічною розв'язкою від вимірювального кола. По цим лініям передаються наступні параметри: цифри вакуумних індикаторів вимірювального приладу в двійково-десятковому форматі; становище крапки; розмірність вимірювальної величини; синхронізуючий сигнал.

Для з'єднання Щ300 з комп'ютером використана плата Arduino Mega 2560 на базі мікроконтролера ATmega2560. Вольтметр Щ300 та плата Arduino пов'язані за допомогою спеціально виготовлених дротів. Програма для опитування приладу Щ300 виконана у середовищі розробки Arduino, на комп'ютері дані приймаються, оброблюються та зберігаються за допомогою програми, що написана в середовищі розробки Delphi.

Управління температурою зразка здійснюється за допомогою нагрівача, розташованого біля нього (підвищення температури), а також нагрівача на адсорбційному насосі (зменшення температури, якщо її значення більше 4,2 К, за рахунок зовнішнього дьюара з рідким гелієм).

2.5. Методика отримання зразків на основі вуглецевих нанотрубок.

Зразки для дослідження в цій роботі являють собою системи на основі чистих, допованих атомами азоту та функціоналізованих вуглецевих нанотрубок.

2.5.1. Чисті та модифіковані допуванням зразки.

Чисті та доповані БСВНТ були вирощені на підкладках з германію, що покритий оксидом, методом розпилювального піролізу (spray pyrolysis CVD) з використанням у якості вихідної сировини бензолу та ацетонітрилу з 2% фєроцену, відповідно [61]. Аргон використовувався у якості транспортувального газу при тиску 20 кПа. Схема установки для отримання БСВНТ приведена на рисунку 2.7.

Коротко процес отримання вуглецевих нанотрубок можна описати таким чином. Через розподільник подається необхідна кількість робочої вихідної речовини у вигляді аерозолу, потім потоком газу аргону краплі аерозолу переносяться в розігріту до 900 °С область установки, де відбувається розпорощення аерозолу та осадження його на підкладку з оксиду кремнію. Після цього нагрівання припиняється і відбувається охолодження потоком аргону до температури навколишнього середовища.

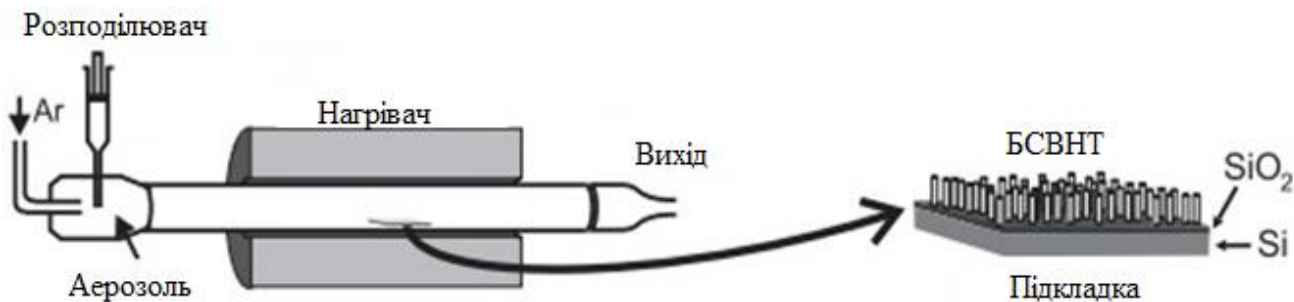


Рисунок 2.7. Схематичне зображення установки для виготовлення БСВНТ [61].

На рисунку 2.8 представлено знімки для ВНТ, отриманих за допомогою методу скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) [61, 62].

За допомоги методу просвітлюючої електронної мікроскопії (ПЕМ) було визначено (рисунок 2.9), що БСВНТ, отримані з використанням ацетонітрилу, мають бамбукоподібну морфологію, що характерно для вуглецевих нанотрубок, допованих азотом [62]. Внутрішній діаметр таких допованих нанотрубок дорівнює від 30 до 40 нм, тоді як зовнішній діаметр варіюється від 50 до 100 нм, довжина становить 15 мкм.

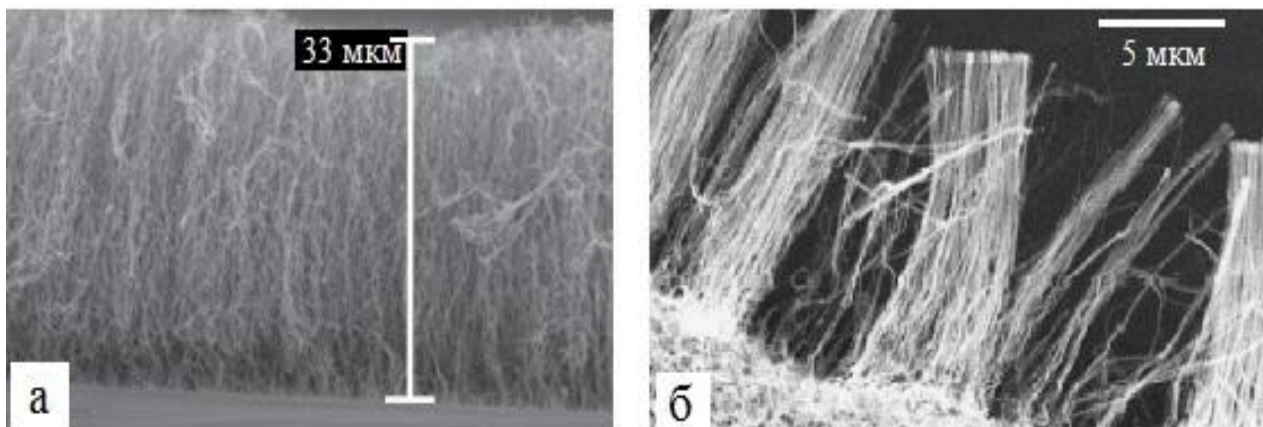


Рисунок 2.8. Зображення СЕМ для чистих (а) та допованих БСВНТ (б)

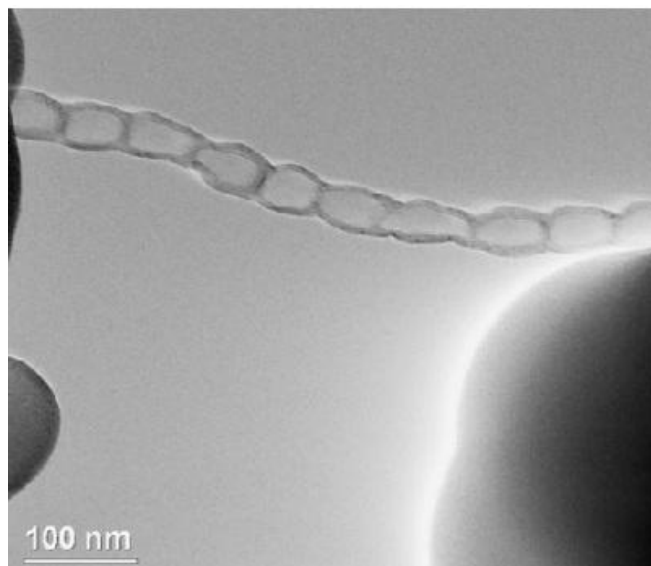


Рисунок 2.9. Зображення ПЕМ для допованих азотом ВНТ [62].

Для недопованих ВНТ середнє значення зовнішнього діаметра становить приблизно 30 нм, внутрішній діаметр становить від 5 до 20 нм, вони мають по всій довжині циліндричну форму.

Зразки на основі БСВНТ були підготовлені для вимірювання методом холодного пресування з використанням матриці з полівінілацетату в Київському національному університеті імені Тараса Шевченка. Щільність отриманих зразків склала $1,38 \text{ г/см}^{-3}$ для недопованих ВНТ та $1,40 \text{ г/см}^{-3}$ для допованих ВНТ.

2.5.2. Чисті та функціоналізовані зразки.

Другою серією об'єктів на основі ВНТ для дослідження в даній роботі є чисті та функціоналізовані вуглецеві нанотрубки.

Вихідні чисті багатостінні вуглецеві нанотрубки були виготовлені методом осадження з газової фази з використанням нікелю у якості каталізатора. Відповідно до даних, отриманих методами електронної мікроскопії (рисунок 2.10) [63], зовнішній діаметр отриманих нанотрубок коливається від 10 нм до 20 нм, кількість шарів до 30, довжина нанотрубок приблизно дорівнює 15 мкм.

Функціоналізовані вуглецеві нанотрубки отримані обробкою вихідних БСВНТ концентрованою сумішшю H_2SO_4 та HNO_3 у об'ємному співвідношенні 3 до 1. Отримана суспензія вуглецевих нанотрубок диспергувалась в магнітній центрифугі

протягом 1 години, потім проводилося кип'ятіння при температурі 353 К протягом 4 годин.

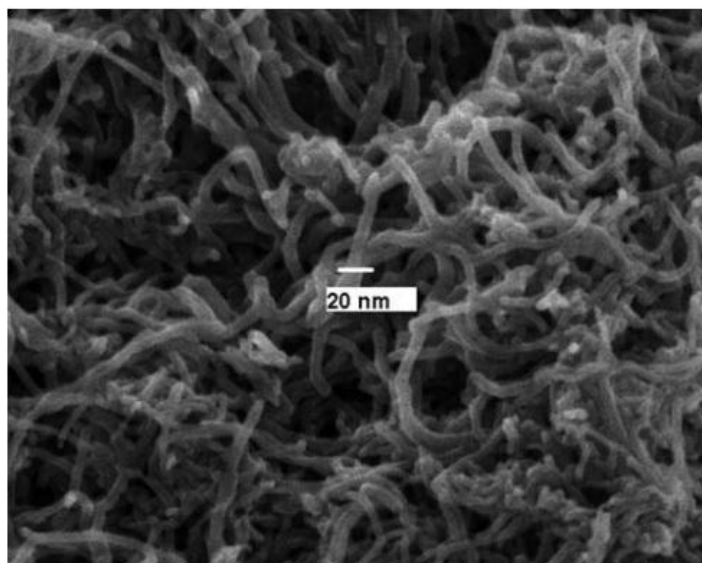


Рисунок 2.10. Фрагмент знімка, отриманого методом електронної мікроскопії для вихідних ВНТ [63].

На рисунку 2.11 представлено результат дослідження вихідних та функціоналізованих вуглецевих нанотрубок методом інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії. Видно, що для вихідних нанотрубок спектр має піки, що відповідають —C—H -групам (2852 см^{-1} , 2924 см^{-1}) [64]. Після процесу функціоналізації в спектрі вуглецевих нанотрубок з'являються нові піки, що відповідають групам —OH (3430 см^{-1}), —C=O (1636 см^{-1}) та —C—O (1136 см^{-1}).

Зразки на основі вихідних та функціоналізованих БСВНТ були підготовлені для вимірювання магніторезистивних властивостей методом холодного пресування з використанням матриці з полівінілацетату в Київському національному університеті імені Тараса Шевченка. Щільність отриманих зразків склала приблизно $1,35\text{ г/см}^{-3}$ для обох типів ВНТ. Зразки на основі вуглецевих нанотрубок мали довжину $\sim 10\text{ мм}$, ширину $\sim 4\text{ мм}$ та товщину $\sim 2\text{ мм}$.

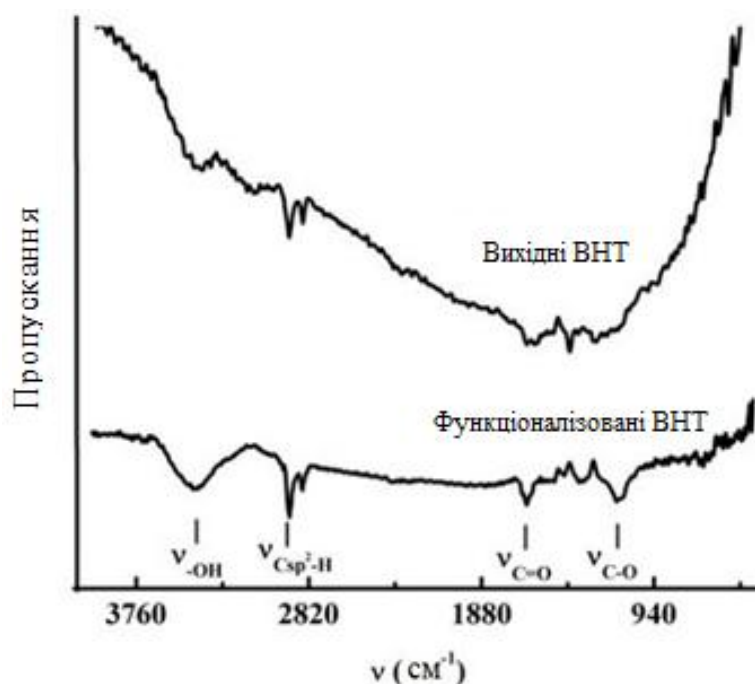


Рисунок 2.11. Інфрачервоний спектр вихідних та функціоналізованих ВНТ [63].

2.6. Методика отримання систем на основі кремнію з вбудованими нанокристалітами CrSi_2 [65, 66].

Першою серією досліджуваних зразків є провідні структури, що складаються з кристалів кремнію, в площині (111) яких розташовувалися нанокристаліти дисиліциду хрому CrSi_2 . Таким чином, шар нанокристалітів дисиліциду хрому розташовано в кремнієвій матриці. Зразки даного типу виготовлені в інституті автоматики та процесів управління Далекосхідного відділення Російської академії наук, Владивосток, Росія. Там проведено дослідження їх морфології. Наглядна будова таких систем представлена на рисунку 1.8.

Наявні для дослідження зразки даного типу можна розділити на дві групи: з підкладкою з кремнію, легованого бором, тобто провідність такої підкладки є дірковою (р-тип провідності); з підкладкою з кремнію, що легований фосфором, тобто провідність є електронною (n-тип провідності).

Камера для вирощування зразків відкачувалась до тиску $1 \cdot 10^{-9}$ Торр, в ній розташовувалися сублімаційні джерела кремнію та хрому. Товщина одержуваних зразків контролювалася за допомогою кварцового датчика.

Попередньо матеріал підкладки хімічно очищався, потім розміщувався у вакуумну камеру, де після відкачування її до необхідного тиску робили нагрів підкладки до 700 °С та витримували при цій температурі 6 – 8 годин, тобто дегазували цю підкладку. Після цього відбувався процес охолодження кремнієвої підкладки протягом 12 годин та відпал спалахами при температурі 1250 °С. Чистота очищених таким методом підкладок визначалася методами дифракції повільних електронів (ДПЕ) та електронної оже-спектроскопії (ЕОС). На всьому етапі виготовлення зразків якість їх поверхні контролювалося методом ДПЕ.

Після підготовки робочої поверхні підкладки Si (111) 7×7 її нагрівали до температури 500 °С, далі на неї осаджувався з наперед відпаленого танталового тримача у формі трубки хром зі швидкістю 1 Å/хв. Швидкість осадження хрому визначалася по кварцовому датчику товщини після трьох-чотирьох циклів осадження. Товщина хрому для кожного зразка з різним типом підкладки складала 1 Å.

Після завершення осадження хрому, підкладку підігрівали до температури 700°C протягом двох хвилин, тобто відбувся відпал. Додатковий відпал, який може бути проведений також на початковій стадії осадження кремнію поверх хрому, призводить до звільнення поверхні кремнію в результаті коагуляції частини наноострівців дисиліциду хрому, а також зменшення їх латеральних розмірів та зростання висоти.

За допомогою методу атомно-силової мікроскопії (АСМ) в напівконтактному режимі на скануючому зондовому мікроскопі Solver P47 була вивчена морфологія поверхні досліджуваних систем. Результат дослідження зразків після осадження хрому методом АСМ наведено на рисунку 2.12.

Зі знімку видно, що в зразку є два типи утворених нанокристалітів дисиліциду хрому: великі з латеральними розмірами близько 20 – 40 нм, та дрібні – близько 3 нм. Визначено також, що висота для усіх типів наноострівців становить приблизно 2 – 4 нм. Середня відстань між дрібними нанокристалітами становить в середньому 20 нм та їх поверхнева щільність близько $2,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Для великих нанокристалітів поверхнева щільність дорівнює приблизно $3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$.

З'ясовано, що при подальшому збільшенні кількості осадженого на кремнієву підкладку хрому відбувається збільшення лише латеральних розмірів утворених нанокристалітів дисиліциду хрому, а їх висота залишається на приблизно колишній позначці. Після завершення осадження хрому та процесу формування наноострівців дисиліциду хрому починався процес напилення кремнію.

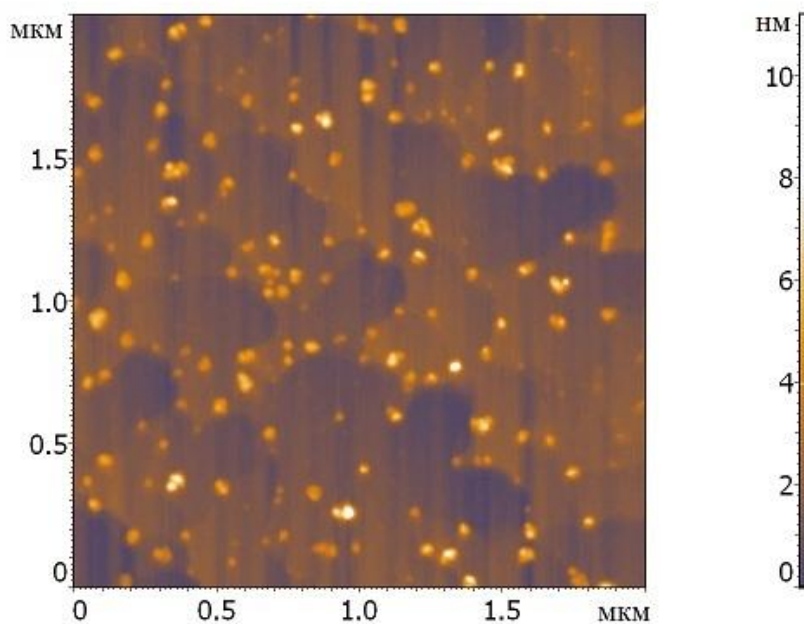


Рисунок 2.12. Зображення, отримане методом АСМ для нанокристалітів CrSi_2 , що вирощені на кристалі кремнію.

Кремнієве джерело у вигляді пластини розігрівали, пропускаючи через нього електричний струм. Покриття хрому кремнієм виробляли методом молекулярно-променевої епітаксії (МПЕ) зі швидкістю осадження 3 – 4 нм/хв. Швидкість осадження кремнію, як і хрому, визначалася за кварцовим датчиком товщини після трьох-чотирьох циклів осадження.

Для кращого проходження етапу напилення кремнієвого шару поверх нанокристалітів дисиліциду хрому підкладку підігрівали. На рисунку 2.13 приведена картина, отримана методом АСМ для утворених поверх наноострівців плівок кремнію при температурі 700 °С.

З'ясовано, що при такій температурі підкладки осаджений шар кремнію на островці дисиліциду хрому має середньоквадратичну шорсткість 0,245 нм. При підвищенні температури до 750 °С шорсткість кремнієвої поверхні незначно зменшується. Збільшення рельєфу поверхні відповідає деякій невпорядкованості як результат існування невбудованих атомів та окремих кластерів.

Епітаксійне зростання кремнію поверх наявних нанокристалітів дисиліциду хрому відбувається в такий спосіб. Спочатку відбувається двовимірне зростання кремнію між nanoострівцями дисиліциду хрому, потім шари кремнію поступово зростаються над цими кристалітами. Після цього відбувається вирівнювання поверхні кремнієвого шару та подальше пошарове зростання кремнію як на атомарно чистій його поверхні.

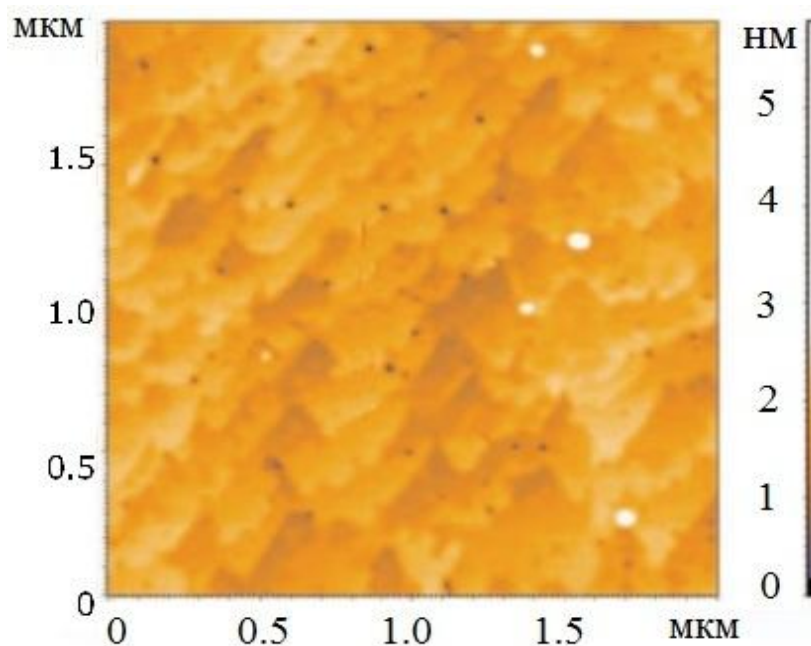


Рисунок 2.13. Зображення, отримане методом АСМ для плівок кремнію, що вирощені поверх нанокристалітів CrSi_2 при температурі 700 °С.

Метод ультрафіолетової фотоелектронної спектроскопії (УФЕС) спільно з іонним травленням був застосований для визначення електронної структури отриманих зразків. Результати застосування цього методу наведені на рисунку 2.14. Так, було визначено, що після виготовлення зразків в отриманому спектрі УФЕС

спостерігається тільки сигнал від валентної смуги кремнію. Після проведення іонного травлення, в результаті чого на поверхні був відсутній верхній шар кремнію та знаходився шар нанокристалітів дисиліциду хрому, в спектрі УФЕС з'являлася нова валентна смуга. Ця смуга збігається з даними, отриманими для дисиліциду хрому. Цей факт доводить те, що всередині кремнієвої матриці зберігаються нанокристаліти напівпровідникового дисиліциду хрому.

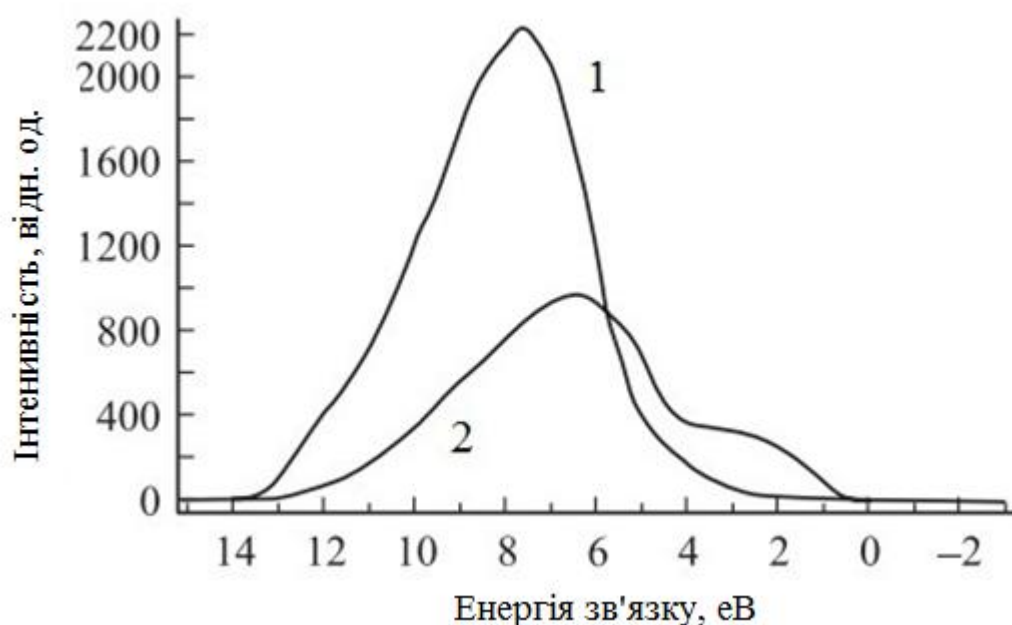


Рисунок 2.14. Результуючий спектр, отриманий методом УФЕМ для кремнієвих систем з вбудованими нанокристалітами CrSi_2 : крива 1 – до травлення зразка іонним пучком; крива 2 – після травлення.

Для вимірювання електричних властивостей зразки на основі кремнію з вбудованими нанокристалітами CrSi_2 мали форму подвійного хреста (Холлівська конфігурація) з шириною смужки $\sim 1,5$ мм та довжиною 9 мм з алюмінієвими контактами, імплантованими в зразок.

Висновки до другого розділу.

В даному розділі викладено опис експериментальної установки, що складається з двох основних частин: криогенної та вимірювальної.

Кріостати, що використовувалися в даній роботі дозволили досягати температур від кімнатної до 1,6 К. В кріогенній частині установки в свою чергу можна окремо приділити увагу необхідності правильного розташування датчиків температури.

Розглянуто важливе питання підключення та правильного використання надпровідного соленоїда, що здатен створювати магнітні поля до 5 Тл.

Також описано методику проведення безпосередньо вимірювання магніторезистивних властивостей вивчених провідних наносистем, що засновані на кремнії з вбудованими в його площину нанокристалітами дисиліциду хрому, а також на основі вуглецевих нанотрубок.

Визначено, що для дослідження квантових ефектів в таких низьковимірних системах необхідно прикладення малих вимірювальних струмів та використання точної апаратури, яка дозволяє реєструвати малі зміни сигналу.

Розроблено методику автоматизації процесу збору даних з вимірювальної апаратури персональним комп'ютером для подальшої їх обробки та аналізу.

РОЗДІЛ 3

ТРАНСПОРТНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК: КВАНТОВІ ПОПРАВКИ ДО ПРОВІДНОСТІ

Вуглецеві нанотрубки мають цілий ряд цікавих для дослідження та практичного застосування фізичних властивостей. Основними з яких є [20]: висока механічна міцність та мала питома вага; здатність накопичувати та зберігати у внутрішніх порожнинах різноманітні речовини, що знаходяться у різних агрегатних станах; можливість різного типу провідності (напівпровідники чи метали) в залежності від хіральності, що можна контролювати способом їх синтезування. Ці виявлені унікальні характеристики приваблюють дослідників до подальшого вивчення ВНТ, а також пошуку та розроблення шляхів їх практичного застосування.

Однією з головних задач для можливого практичного використання вуглецевих нанотрубок є забезпечення їх сумісності з іншими матеріалами при інтеграції в існуючу традиційну технологічну базу. Для цього основним методом є модифікація різними методами поверхні ВНТ, наприклад функціоналізація, а також допування різноманітними атомами.

Відомо, що модифікація ВНТ шляхом інтеркаляції та заповненням внутрішніх порожнин різними матеріалами призводить до суттєвої зміни їх властивостей [67–70]. Тому, важливим питанням, на яке в даній роботі робиться спроба відповісти, є можливий вплив поверхневої модифікації вуглецевих нанотрубок (функціоналізація та допування) на їх транспортні властивості.

3.1. Вплив допування атомами азоту на транспортні властивості вуглецевих нанотрубок. [71].

Для дослідження були взяті два типи зразків: на основі чистих багатостінних ВНТ; на основі багатостінних ВНТ, допованих атомами азоту. Опис об'єктів вивчення, результати дослідження їх структури, а також методи виготовлення наведено в підрозділі 2.6. Транспортні властивості зразків були досліджені в інтервалі температур 1,6 К – 286 К та магнітному полі до 5 Тл.

Результати вимірювання опору для чистих БСВНТ наведені на рисунку 3.1. Для обох типів зразків спостерігається підвищення питомого опору при зниженні температури, тобто напівпровідниковий хід кривої.

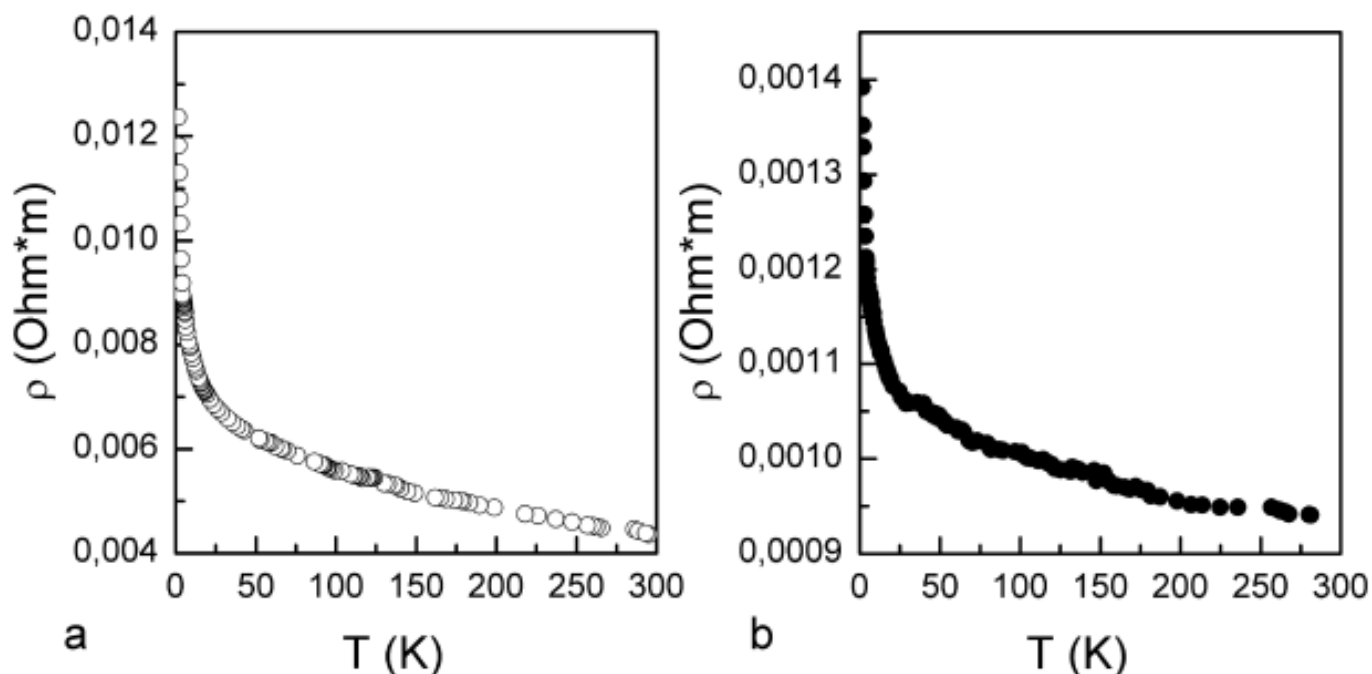


Рисунок 3.1. Температурна залежність опору чистих БСВНТ (а) та допованих азотом БСВНТ (б).

Відмінність полягає у величині питомої опору для різних типів зразків. На всьому дослідженому інтервалі температур модифікований зразок (доповані атомами азоту вуглецеві нанотрубки) має менший опір (приблизно у 6 разів) щодо зразка з чистими БСВНТ. Причина ймовірно криється в збільшенні концентрації вільних носіїв заряду після процесу допування вуглецевих нанотрубок.

При низьких температурах спостерігається різка зміна електричного опору для двох типів досліджених систем. З ростом температури, починаючи приблизно з 20 К зменшення опору з температурою сповільнюється та температурна крива монотонно знижується. Така поведінка опору з температурою має місце в матеріалах на основі графіту, включаючи також БСВНТ та пояснена в роботі [72]. З класичної точки зору [73] в таких системах основним механізмом розсіювання носіїв заряду є розсіювання

на кордонах кристалітів. Тому, в цілому розсіювання носіїв в досліджених зразках має слабо залежати від температури. Тоді, з огляду на слабку залежність концентрації носіїв заряду та рухливості від температури, в таких зразках повинна мати місце слабка зміна опору від температури. Як видно з рисунку 3.1, це справедливо тільки у відносно високотемпературних діапазонах, тоді як при низьких температурах це припущення порушується.

Така поведінка опору вивчених зразків може свідчити о прояві квантових ефектів слабкої локалізації та взаємодії носіїв заряду. Для підтвердження цього припущення проведемо наступні розрахунки та побудови.

З формул (1.18) та (1.24) для квантових поправок слабкої локалізації та електрон-електронної взаємодії, відповідно, в двовимірному випадку видно, що вони логарифмічно залежать від температури. Тому, була побудована залежність в координатах $\Delta\sigma(T) = (\sigma(T) / \sigma_0) - 1$ від $\ln(T)$ (рисунок 3.2), де σ_0 – провідність при температурі, де спостерігається відхилення від лінійності.

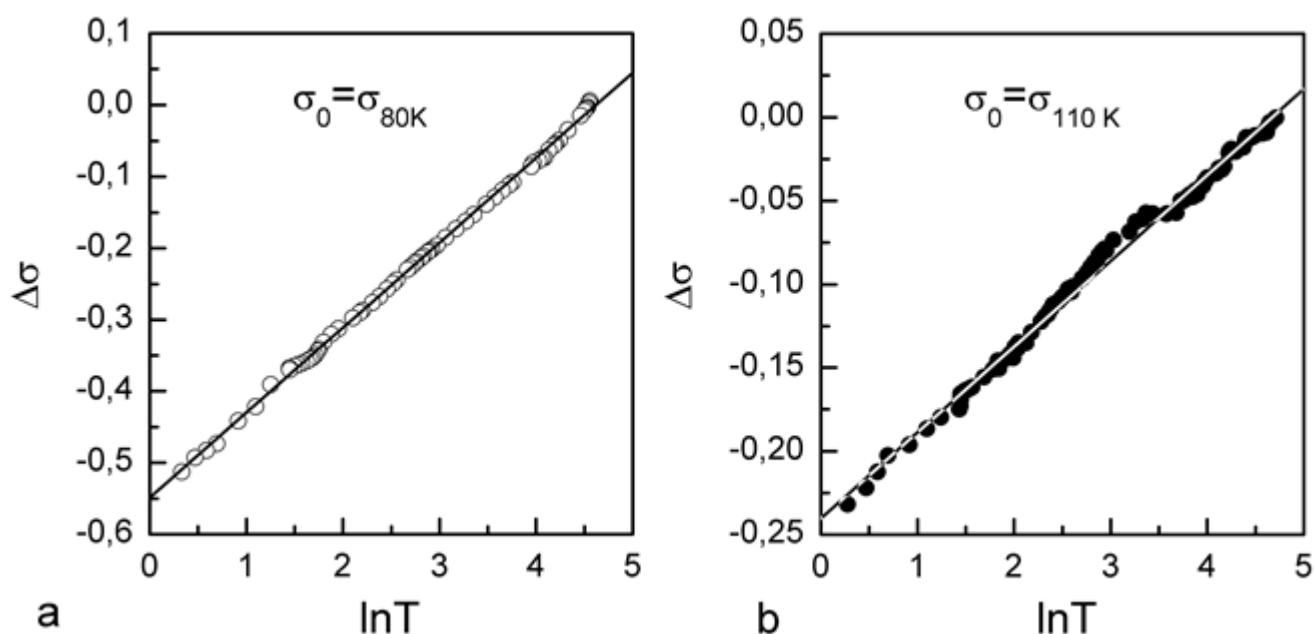


Рисунок 3.2. Залежність наведеної провідності (а) чистих БСВНТ та (б) допованих азотом БСВНТ від логарифма температури.

Видно, що є лінійна залежність при низьких температурах до значень приблизно 80 К для чистих та 110 К для допованих БСВНТ, що свідчить про наявність квантових поправок до провідності в досліджених зразках ВНТ та про двовимірний характер транспорту носіїв заряду в них.

Також були отримані експериментальні дані опору зразків в магнітному полі при різних температурах. Для зразка з чистими вуглецевими нанотрубками результати наведені на рисунку 3.3.

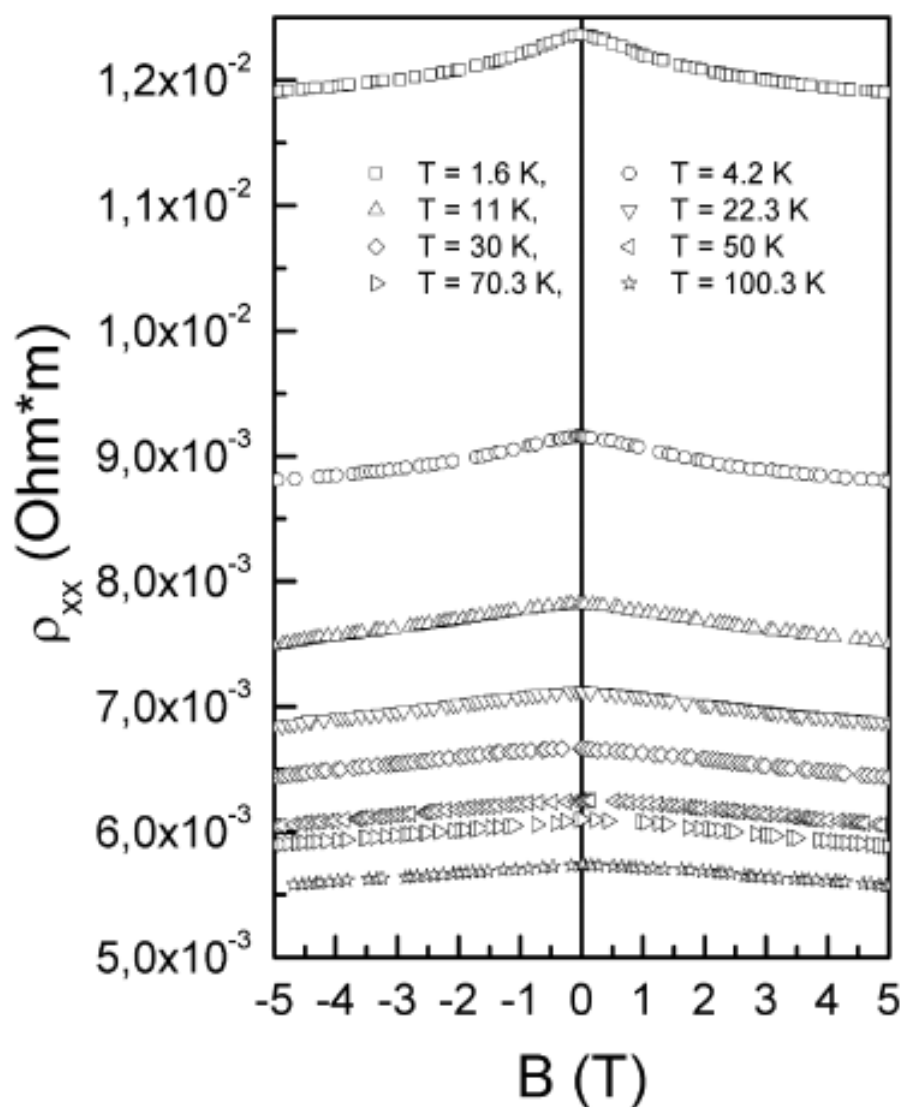


Рисунок 3.3. Залежність опору чистих БСВНТ від магнітного поля при різних температурах.

Як видно, на наведеному графіку для всіх вимірених температур магнітоопір зразка проявляє від'ємний хід, що також є ознакою наявності квантових поправок до провідності, пов'язаних зі слабкою локалізацією носіїв заряду та електрон-електронною взаємодією. Максимальної величини зміна опору з магнітному полі досягає при найнижчій вимірений в даному випадку температурі 1,6 К.

На рисунку 3.4 наведено залежності зміни опору допованих азотом БСВНТ від величини магнітного поля при температурах від 1,6 К до 70,1 К.

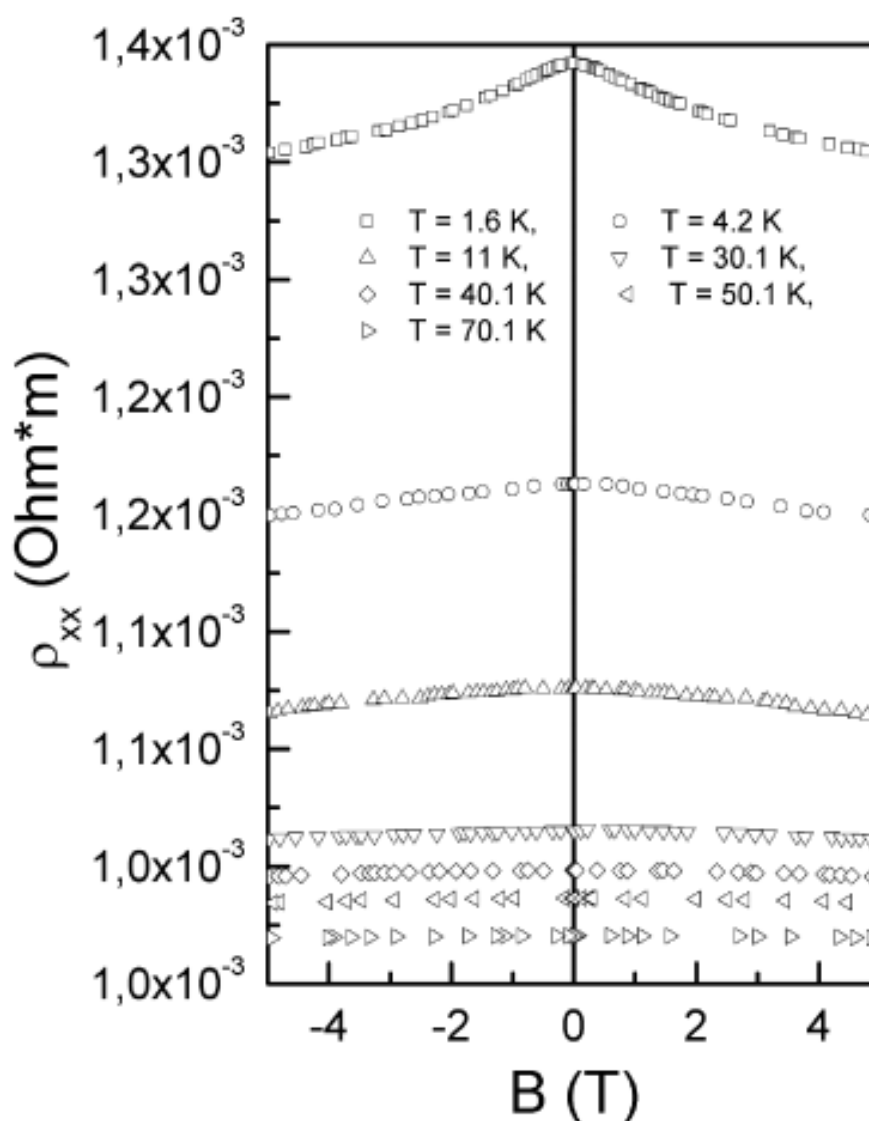


Рисунок 3.4. Залежність опору допованих азотом БСВНТ від магнітного поля при різних температурах.

Для модифікованих вуглецевих нанотрубок також спостерігається від'ємний магнітоопір. Величина зміни опору в магнітному полі максимальна при температурі 1,6 К, з підвищенням температури відбувається згладжування дії магнітного поля.

Внесок в магнітоопір від кожної квантової поправки, пов'язаної зі слабкою локалізацією носіїв заряду та електрон-електронною взаємодією, повинен сумарно впливати на отримані дані. У двовимірному випадку внесок в провідність від дії механізму слабкої локалізації в присутності перпендикулярного площині зразка магнітного поля визначається формулою (1.21), від дії електрон-електронної взаємодії при цих же умовах – формулою (1.25).

У формулах (1.21) та (1.25) є умова малого та великого магнітного полів, при яких обидві квантові поправки пропорційні квадрату величини магнітного поля або його логарифму, відповідно. На підставі такої умови можна побудувати криві апроксимації експериментальних залежностей зміни провідності зразка з магнітним полем та визначити значення цього граничного (характеристичного) магнітного поля. Такі побудови виконані для вивчених зразків і наведені на рисунку 3.5.

Для порівняння з отриманими таким чином приблизними значеннями характеристичних магнітних полів, були проведені розрахунки з використанням формули (1.23) для довжини когерентності L_T . Приймаючи довжину когерентності рівною розміру кристалітів ВНТ, що визначено методом рентгенівської дифракції, та має значення 20 нм для чистих та 18 нм для допованих атомами азоту БСВНТ, були визначені коефіцієнти дифузії для зразків ($2,27 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ для чистих та $2,02 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ для допованих атомами азоту БСВНТ) при температурі 1,6 К.

Знаючи величину коефіцієнта дифузії, було розраховано значення характеристичного магнітного поля у випадку взаємодії носіїв заряду, використовуючи рівняння:

$$B_{ee} = \left(\frac{\pi \hbar}{2eL_T^2} \right), \quad (3.1)$$

Величини цього поля 2,5 Тл та 3 Тл для чистих та допованих БСВНТ, відповідно, виявились більше, ніж визначені з залежностей на рисунку 3.5. Причина цієї розбіжності пов'язана, швидше за все, з тим, що характеристичні поля для

механізму слабкої локалізації носіїв заряду мають меншу величину і тим самим знижують загальне сумарне значення.

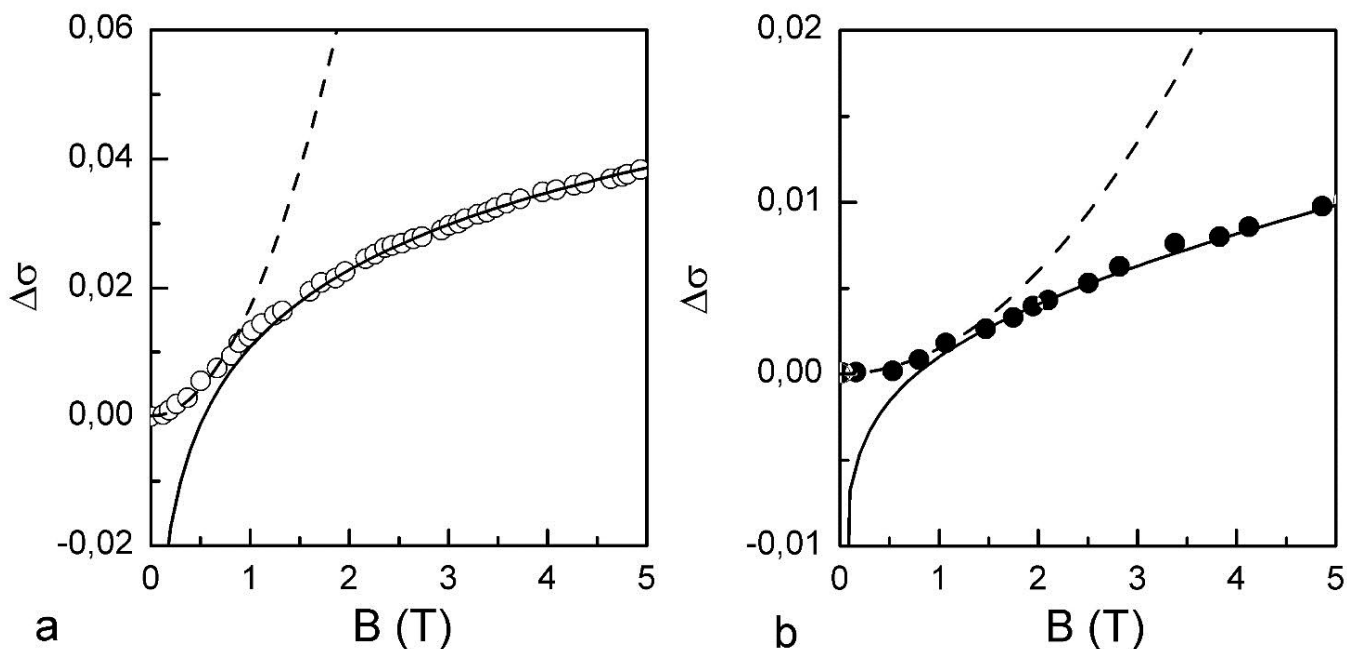


Рисунок 3.5. Залежність наведеної провідності (а) чистих БСВНТ та (б) допованих азотом БСВНТ від магнітного поля при 1,6 К. Пунктирною та суцільною кривими показані результати апроксимації квадратичною та логарифмічною функціями, відповідно.

Тому, щоб визначити величину характеристичного магнітного поля для квантової поправки, пов'язаної зі слабкою локалізацією, можна скористатися залежностями на рисунку 3.5 і визначити значення магнітного поля, при якому відбувається відхилення $\Delta\sigma(B) = (\sigma(B) / \sigma_0 - 1)$ від квадратичної залежності до магнітного поля. Виконавши такі розрахунки для різних температур були побудовані залежності знайдених характеристичних магнітних полів від температури (рисунок 3.6). На відміну від характеристичного поля для електрон-електронного механізму, величина такого поля для випадка слабкої локалізації носіїв заряду залежить від температури. З рисунка 3.6 видно, що величина цього поля для чистих вуглецевих нанотрубок в загальному випадку має тенденцію до

зменшення з ростом температури, тоді як для допованих атомами азоту БСВНТ характеристичне поле зростає з підвищенням температури.

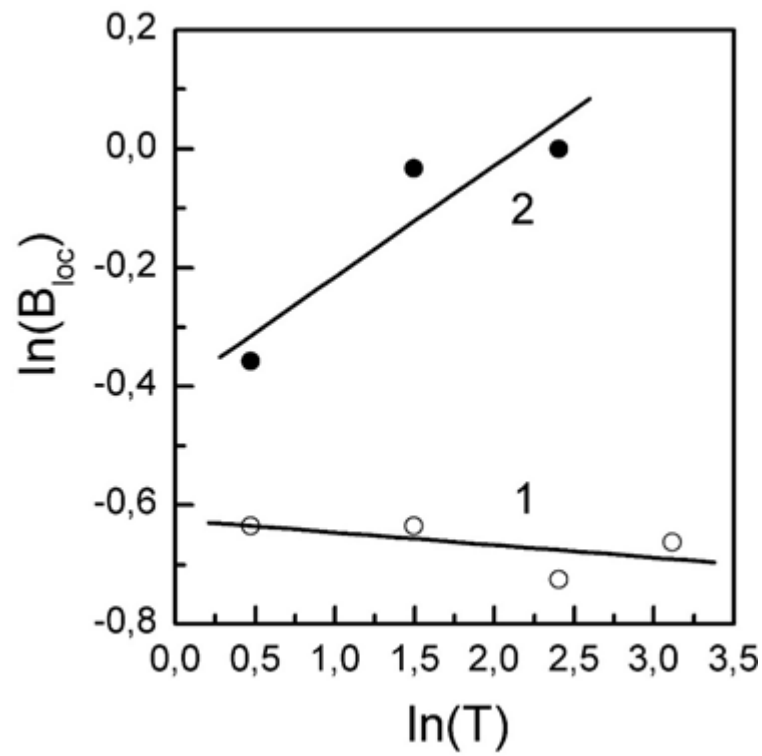


Рисунок 3.6. Залежність $\ln(B_{loc})$ від $\ln(T)$ для (1) чистих БСВНТ та (2) допованих БСВНТ.

Також, з побудованих залежностей, використовуюючи вираз:

$$\ln(B_{loc}) = \ln\left(\frac{\hbar^2}{4eL_T^2 k_B A}\right) + (p-1)\ln(T), \quad (3.2)$$

де p та A – коефіцієнти, визначена температурна залежність часу фазової релаксації для чистих ($\tau_\phi = A \cdot T^{0.98}$, де $A \approx 5,83 \cdot 10^{-12}$), та допованих БСВНТ ($\tau_\phi = A \cdot T^{1.20}$, де $A \approx 4,69 \cdot 10^{-12}$). Знайдені значення коефіцієнту p знаходяться в діапазоні 0,5 – 2, характерному для двовимірних систем [74].

3.2. Вплив функціоналізації вуглецевих нанотрубок на їх транспортні властивості [65].

У роботі були досліджені два типи зразків: вихідні тільки виготовлені БСВНТ та функціоналізовані БСВНТ. Опис об'єктів дослідження, результати дослідження їх структури, а також метод виготовлення приведені в підрозділі 2.6. Транспортні властивості зразків були досліджені в інтервалі температур 1,6 К – 85 К в магнітному полі до 5 Тл. Результати вимірювання опору зразків представлені на рисунку 3.7. Для обох типів зразків спостерігається напівпровідниковий хід кривої питомого опору в залежності від температури. Видно, що опір вуглецевих нанотрубок після процесу функціоналізації незначно вище щодо вихідних ВНТ. Підвищення опору ВНТ може бути викликано зміною їх поверхні після процесу функціоналізації, що призводить до зростання контактного опору. Для зразків спостерігається різкий хід температурної залежності опору в області низьких температур.

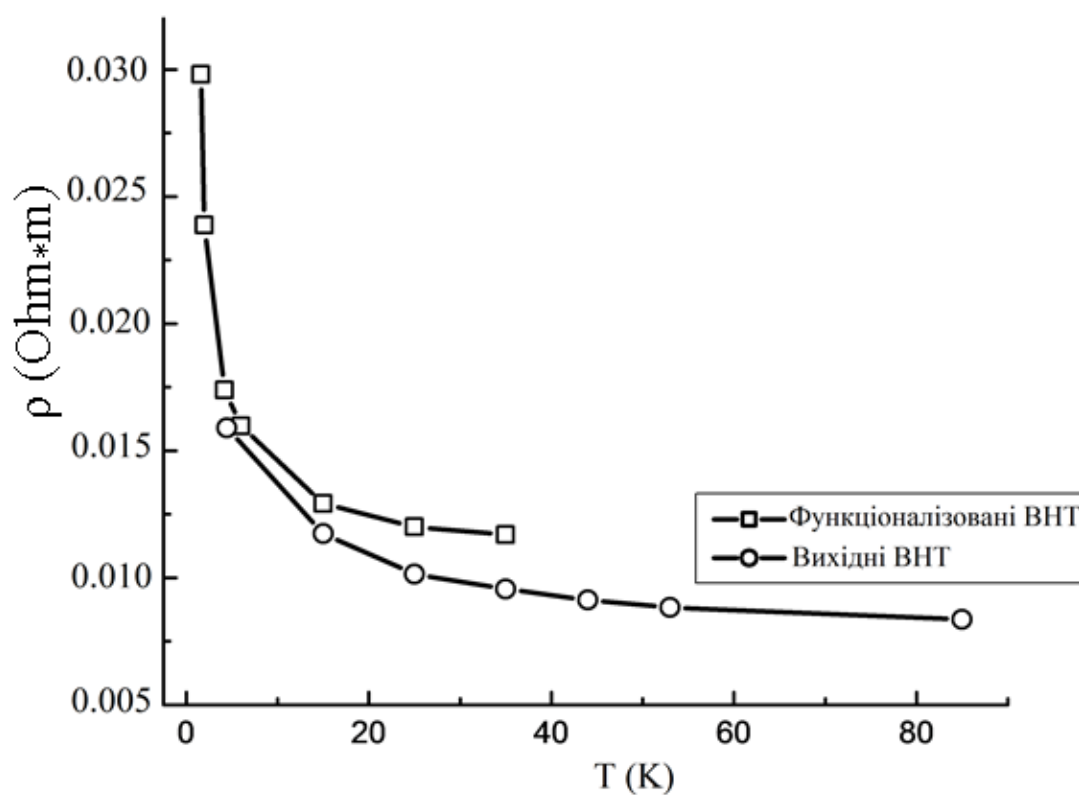


Рисунок 3.7. Температурна залежність опору вихідних та функціоналізованих БСВНТ.

В області відносно високих температур (>20 K) зміна опору з температурою не така різка. Такий вид температурної залежності опору є ознакою прояву квантових ефектів слабкої локалізації носіїв заряду та електрон-електронної взаємодії. При цьому поправка до провідності зразка повинна логарифмічно залежати від температури.

Для того, щоб упевнитися в цьому на рисунку 3.8 побудована залежність наведеної провідності $\Delta\sigma(T) = (\sigma(T) / \sigma_0) - 1$ від логарифма температури, де σ_0 – провідність при температурі, де спостерігається відхилення $\sigma(T)$ від лінійності.

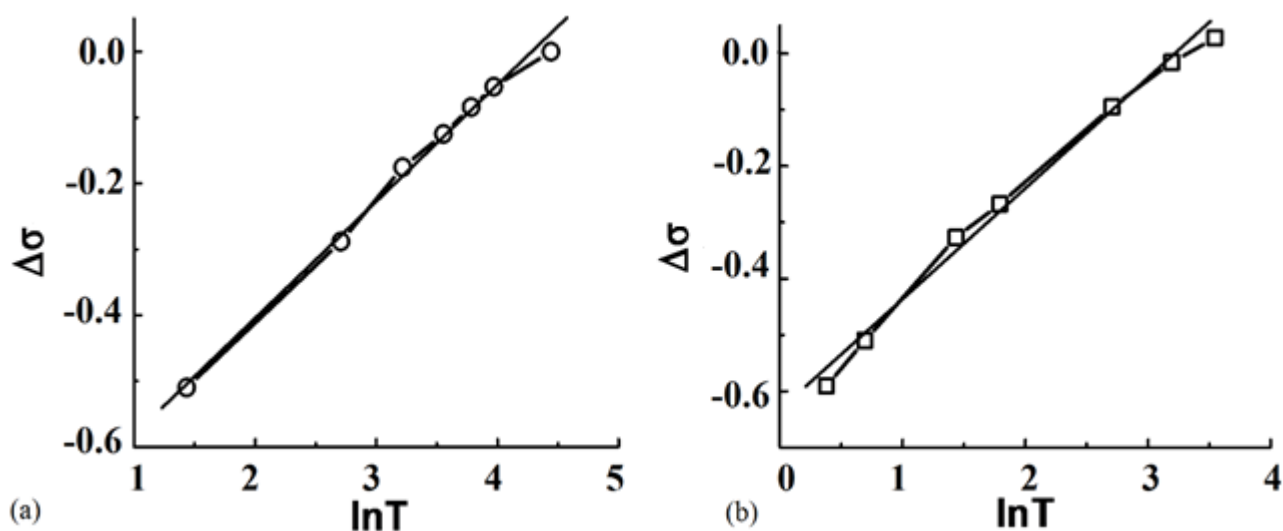


Рисунок 3.8. Залежність наведеної провідності $\Delta\sigma$ (a) чистих ВНТ та (b) функціоналізованих ВНТ від логарифма температури.

Як видно з рисунка 3.8, лінійна залежність в таких координатах спостерігається для обох зразків, що підтверджує припущення о наявності квантових поправок до провідності в зразків.

Для подальшого дослідження прояву зазначених квантових поправок були проведені вимірювання опору зразків в магнітному полі. В результаті отриманих даних для зразка вихідних ВНТ побудована залежність на рисунку 3.9а, для функціоналізованих – на рисунку 3.9б.

Для вихідних та модифікованих вуглецевих нанотрубок має місце від'ємний магнітоопір. Це також доводить наявність впливу квантових поправок на провідність зразків.

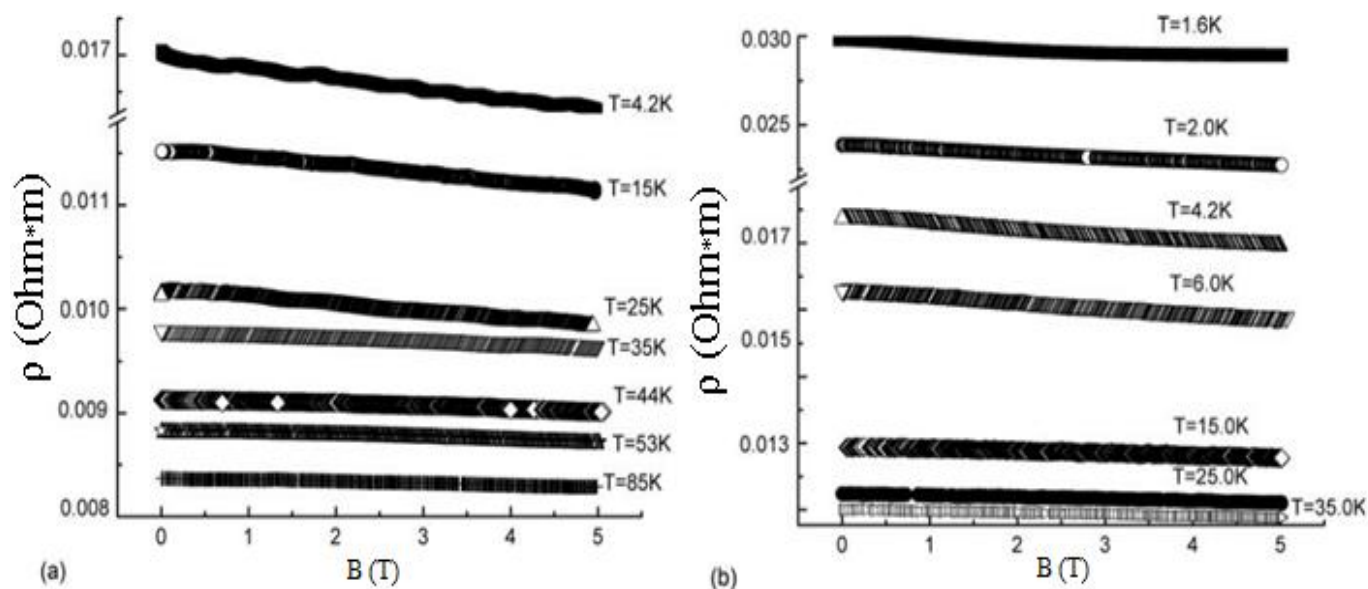


Рисунок 3.9. Залежність опору (а) вихідних ВНТ та (б) функціоналізованих ВНТ від магнітного поля при різних температурах.

Для наочного уявлення значень зміни опору в магнітному полі були побудовані температурні залежності в максимальному для даних вимірювань магнітному полі (рисунок 3.10). Видно, що максимальне абсолютне значення магнітоопору для вихідних ВНТ досягає 4,7% та стає 3,5% після процесу функціоналізації. Для вихідних нанотрубок абсолютне значення магнітоопору при кожній вимірній температурі більше, ніж в разі функціоналізованих нанотрубок. З ростом температури для обох зразків зменшується абсолютне значення магнітоопору.

Міркування, викладені в попередньому підрозділі для характеристики квантових поправок до провідності, застосовуються також для даного випадку та приводять до наступних результатів.

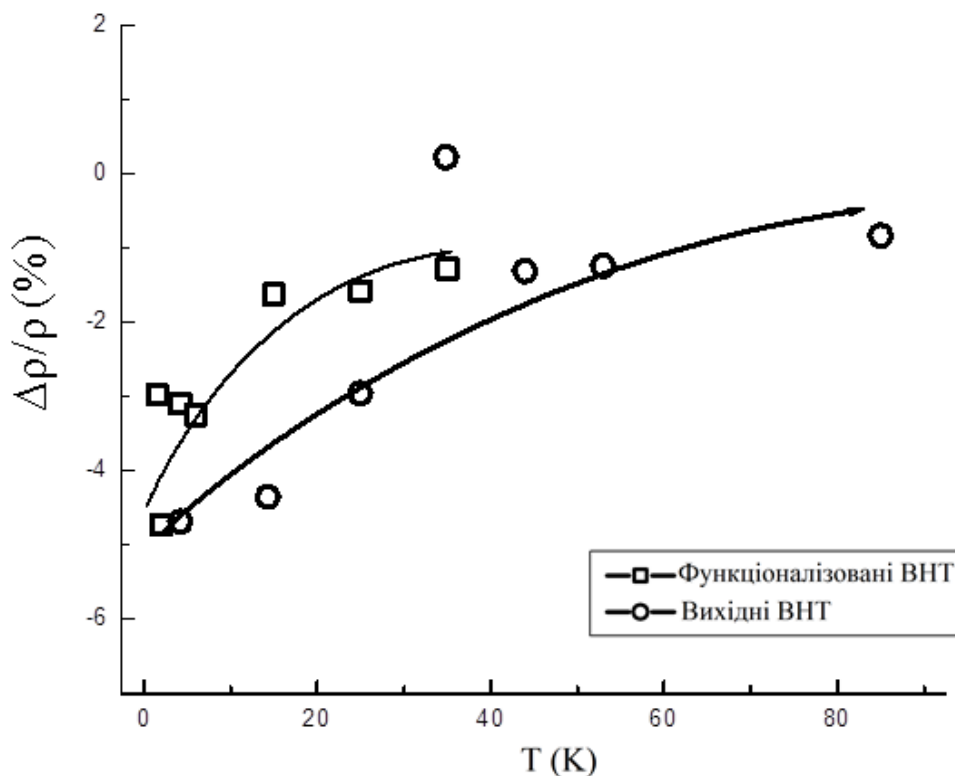


Рисунок 3.10. Температурна залежність наведеного опору в максимальному магнітному полі 5 Тл для вихідних та функціоналізованих ВНТ.

Використання формул (1.21) та (1.25), що описують поведінку провідності в магнітному полі дозволило побудувати криві апроксимації для експериментальних залежностей наведеної провідності зразків від магнітного поля (рисунок 3.11).

Подібно процесу з попереднього підрозділу, для зразків розраховані значення характеристичного магнітного поля, що пов'язано з електрон-електронною квантовою поправкою. Вони вийшли рівними приблизно 3,5 Тл для вихідних та 5,9 Тл для функціоналізованих ВНТ. Як и раніше, передбачається, що такі великі значення, які не збігаються зі значеннями на залежностях (рисунок 3.11), є сумарним значенням величин від двох квантових поправок та, отже, величина характеристичного магнітного поля, пов'язана зі слабкою локалізацією значно менше. Визначення величин характеристичного поля B_{loc} для випадка слабкої локалізації виконано згідно описаній методиці в підрозділі 3.1.

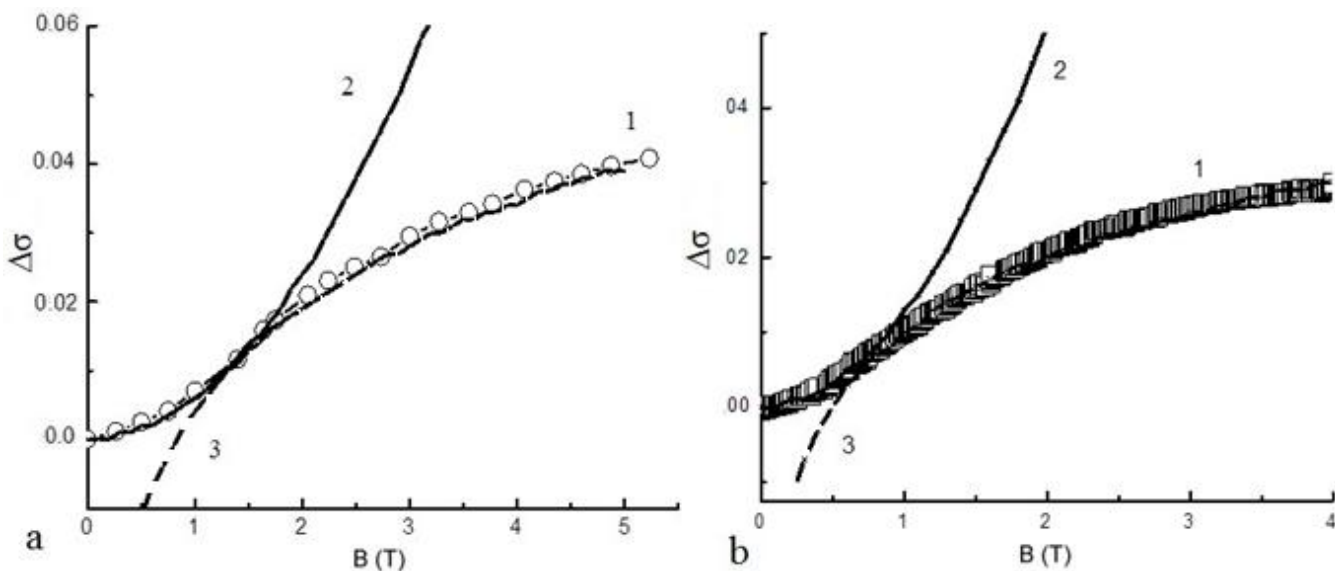


Рисунок 3.11. Залежність наведеної провідності (а) вихідних БСВНТ та (б) функціоналізованих БСВНТ від магнітного поля при 4,2 К та 1,6 К, відповідно. Суцільною та пунктирною кривими показані результати апроксимації квадратичною та логарифмічною функціями, відповідно.

Отримані результати наведено на рисунку 3.12. Величина характеристичного магнітного поля для випадка слабкої локалізації носіїв заряду залежить від температури.

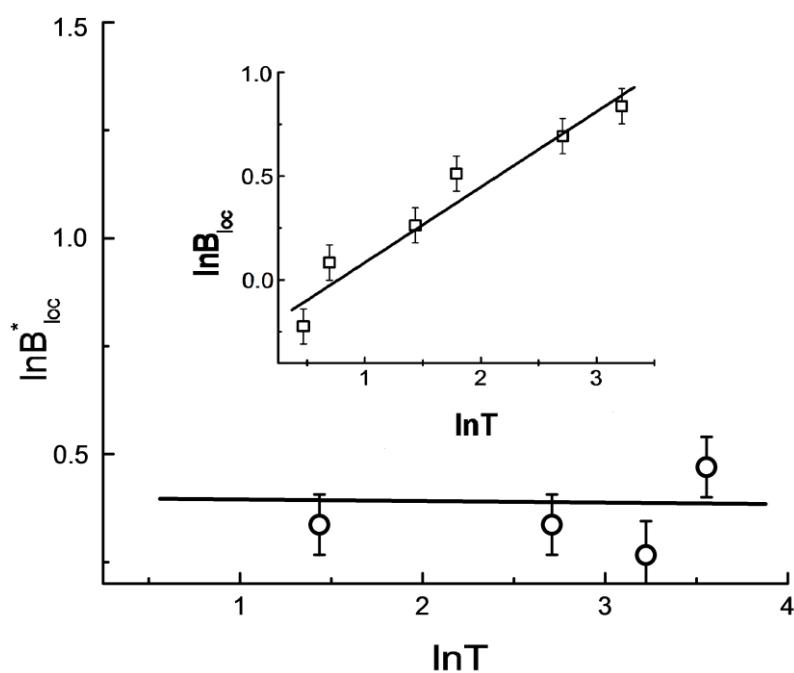


Рисунок 3.12. Залежність $\ln(B_{loc})$ від $\ln(T)$ для вихідних та (вставка) функціоналізованих ВНТ.

З рисунка 3.12 видно, що величина характеристичного поля для вихідних ВНТ практично не змінюється з ростом температури, для функціоналізованого зразка характеристичне поле зростає з підвищенням температури.

Також, на основі побудованих залежностей визначено час фазової релаксації, що дорівнює $\tau_{\phi} = 2,25 \cdot 10^{-12} \text{ T}^{-1.03}$ для вихідних нанотрубок та $\tau_{\phi} = 3,82 \cdot 10^{-12} \text{ T}^{-1.36}$ для функціоналізованих ВНТ.

Висновки до третього розділу

У розділі досліджено транспортні властивості зразків на основі вуглецевих нанотрубок: чистих та допованих атомами азоту, а також вихідних тільки виготовлених та функціоналізованих. Дослідження проводилось в інтервалі температур 1,6 К – 286 К та магнітних полях до 5 Тл.

Визначено, що модифікація ВНТ допуванням атомами азоту підвищує кількість носіїв заряду, що призводить до зниження опору приблизно у 6 разів відносно опору вихідних нанотрубок. Тоді як функціоналізація призводить лише до невеликого росту опору ВНТ, що пов'язано з підвищенням контактного опору за рахунок зміни поверхні. Магнітоопір зразків при низьких температурах проявляє від'ємну залежність від магнітного поля, а його величина зменшується з ростом температури.

У зразках на основі БСВНТ виявлено прояв квантових поправок до провідності, що пов'язані зі слабкою локалізацією носіїв заряду та електрон-електронною взаємодією. Розраховані коефіцієнти дифузії та час фазової релаксації зразків на основі чистих та модифікованих (допування атомами азоту та функціоналізація) вуглецевих нанотрубок.

РОЗДІЛ 4

ТРАНСПОРТНІ ВЛАСТИВОСТІ КВАЗІДВОВИМІРНИХ ПРОВІДНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ КРЕМНІЮ З ВБУДОВАНИМИ НАНОКРИСТАЛІТАМИ CrSi₂

Силіциди перехідних металів володіють багатьма властивостями, привабливими для їх використання в сучасній мікроелектроніці, у сучасних додатках оптоелектроніки та спінтроніки [75]. Це, зокрема, є наслідком їх гарної сумісності з традиційною кремнієвою технологією. [76]. Представник таких матеріалів дисиліцид хрому (CrSi₂) є вузькозонним напівпровідником ($E_g = 0,35$ eV), що вирощується епітаксійно на кремнії з орієнтацією (111) [77]. Гетероструктури на основі CrSi₂/Si [52] є перспективними для створення термоелектричних перетворювачів [78], а також електричних приладів [79].

Нанокристаліти дисиліциду хрому, що вбудовані в площину кремнієвої матриці, можуть розглядатись як квантові точки. Подібний масив квантових точок в кристалі кремнію розглянуто в роботі [80]. Квантові точки є одним з основних матеріалів наноелектроніки. Вбудовування надмалих впорядкованих квантових точок може призвести (в залежності від природи кластерів) до створення екранів на світлодіодах з високою роздільною здатністю [81] та чутливих детекторів [82]. Властивості (оптичні та електричні) таких наноструктур в першу чергу залежать від щільності вбудованих нанокристалітів, їх розмірів та відстані між НК в нанокомпозитному шарі.

При дослідженні транспортних властивостей таких систем велике значення має вирішення проблеми шунтування підкладкою шару нанокристалітів, що особливо повинно бути суттєво при відносно високих температурах. Зокрема, як показано в роботі [83], при формуванні атомарно-чистої поверхні кремнію Si (111) 7×7 високотемпературне відпалення вже при температурі 1250°C призводить до утворення вбудованого *p-n*-переходу на поверхні кремнію *n*-типу провідності та зміні знаку холловської напруги, а на поверхні кремнію *p*-типу провідності утворюється збагачений дірками шар.

Тому, дослідження транспортних властивостей квазідвовимірних провідних систем на основі шару нанокристалітів дисиліциду хрому, що розташований в площині (111) матриці кремнію, є важливою задачею для сучасної фізики.

4.1. Двовимірна провідність системи, утвореної нанокристалітами CrSi_2 в площині (111) кремнію при низьких температурах [84].

Об'єктом дослідження була система, що складається з матриці у вигляді кристалу кремнію з р-типом провідності підкладки, на площину (111) якої у процесі росту кристалу було осаджено шар хрому завтовшки 1 Å. В результаті чого в цій площині матричного кристалічного кремнію розташовані нанокристаліти дисиліциду хрому CrSi_2 .

Опис процесу виготовлення та результати дослідження структури вивченого зразка наведено в підрозділі 2.5. Для дослідження був обраний вимірювальний струм рівний 10 мкА.

Так як шар нанокристалітів дисиліциду хрому розташовано в площині кремнієвого кристалу, то передбачається, що провідність отриманої гетеросистеми є анізотропною. Так, при низьких температурах провідність в напрямку, перпендикулярному площині розташування нанокристалітів відсутня і здійснюється тільки в площині, в якій розташовані кристаліти. Тобто в такому об'єкті провідність при низьких температурах характеризується транспортом електронів (дірок) в двовимірній системі, що буде підтверджено в процесі аналізу отриманих експериментальних результатів.

Були вивчені залежності провідності σ від температури та магнітного поля, а також е.р.с. Холла в інтервалі температур 10 К – 70 К. Першим кроком в дослідженні транспортних властивостей зразків було вивчення зміни електроопору ρ_{xx} з температурою в нульовому магнітному полі, в ході чого визначено, що ця залежність характерна напівпровідниковим матеріалам (рисунок 4.1).

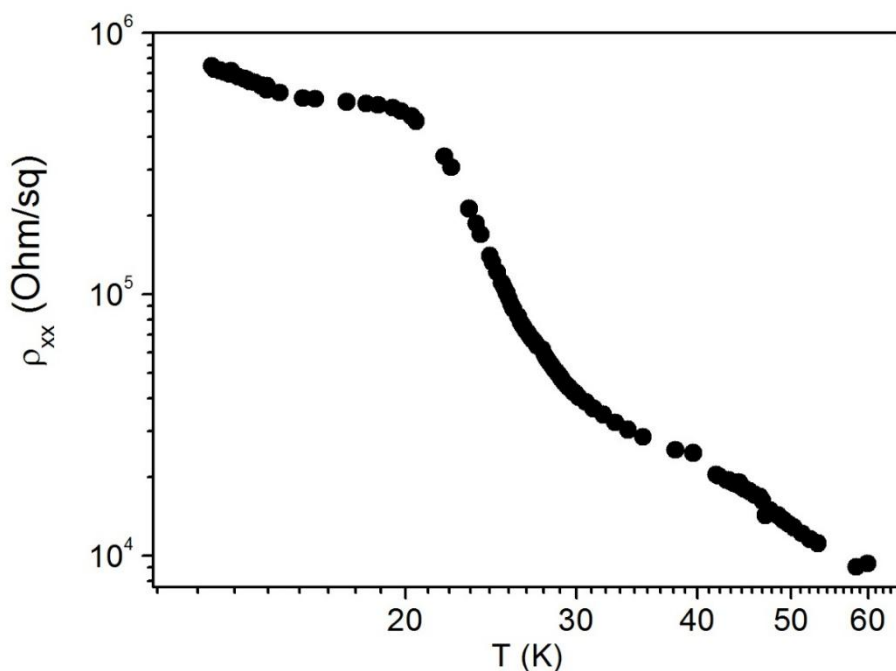


Рисунок 4.1. Залежність опору зразка від температури.

Для того, щоб оцінити виконання закону Арреніуса (1.27) для температурної зміни опору при активаційному процесі в різних інтервалах температур побудовані залежності $\ln(\rho_{xx})$ від зворотної температури $1/T$. Результати таких побудов приведено на рисунку 4.2. Як видно з отриманої побудови, є три температурних інтервали, де існує значна відмінність в поведінці опору зразка. Як буде показано далі, в цих температурних інтервалах по-різному поведуться магнітоопір, а також е.р.с. Холла. Також видно, що на всьому досліджуваному інтервалі температур опір змінюється на приблизно 2 порядки: від близько 10^4 Ом/□ при 60 К до 10^6 Ом/□ при 20 К. Отже, перерахуємо та охарактеризуємо поведінку носіїв заряду зразка у виділених відрізках по мірі зростання температури.

В області I, яка знаходиться нижче 20 К, активаційна енергія E_I (визначається тангенсом кута нахилу суцільної лінії на рисунку 4.2) дуже мала і дорівнює приблизно 0,9 меВ. За цією ознакою можна вважати, що провідність в цій області здійснюється за допомогою звичайного стрибкового механізму з постійною довжиною стрибка. Електрони (або дірки), локалізовані біля нанокристалітів CrSi_2 ,

здійснюють стрибки між вакантними станами. Важливо те, що стрибковий механізм здійснюється в забороненій зоні кремнію.

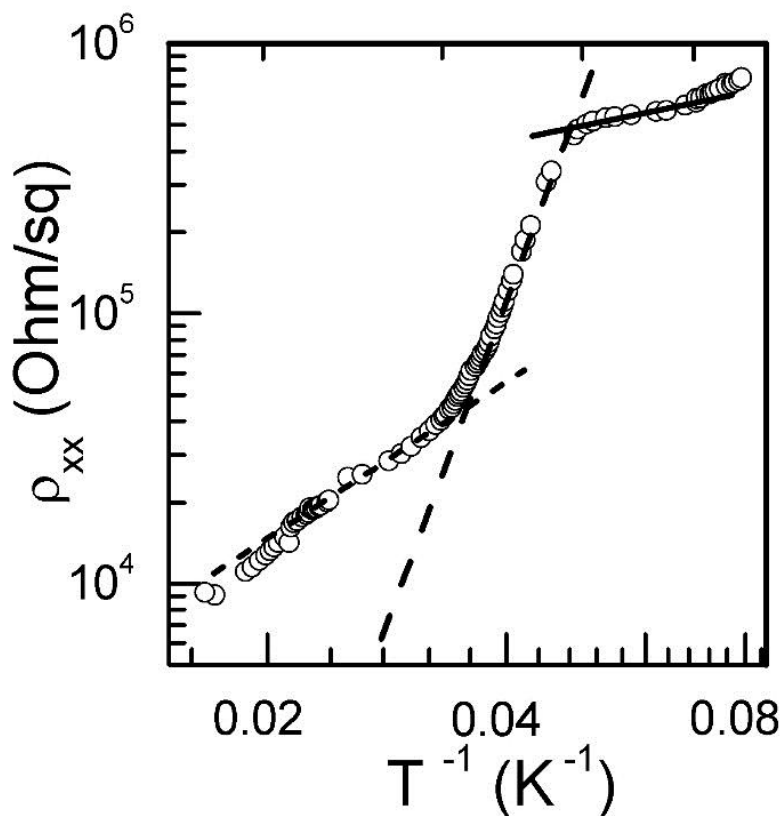


Рисунок 4.2. Залежність питомого опору зразка від зворотної температури.

В області II, що простягається від 20 К до ~ 30 К, активаційна енергія складає $E_2 = 6,88$ меВ та визначається кутом нахилу штрихової лінії на рисунку 4.2.

Область III відповідає інтервалу температур від 30 К до ~ 70 К. Тут енергія активації щодо попередньої області зменшується та дорівнює $E_3 = 2,86$ меВ (пунктирна лінія на рисунку 4.2).

Проаналізувавши поведінку опору зразка в цих областях температур, можна сказати, що визначені значення енергій активації є дуже малими. Це свідчить про те, що процес транспорту носіїв заряду в зразку не визначається тільки термічної активацією, а є більш складним. Дійсно, викликає подив той факт, що активаційна енергія E_3 в більш високотемпературній області III менше, ніж активаційна енергія

E_2 в низькотемпературній області II. Так як відомо, що в напівпровідникових матеріалах з підвищенням температури інтенсивність активаційного процесу повинна зберігатися або зростати.

Важливими транспортними характеристиками зразка є рухливість та концентрація носіїв заряду, для визначення яких, а також їх температурних залежностей, були проведені вимірювання е.р.с. Холла U_{xy} при різних температурах. Встановлено лінійну зміну U_{xy} з магнітним полем. Далі за формулою (1.9) обчислено значення константи Холла при певній температурі, після чого за допомогою формули (1.10) визначено значення концентрації носіїв заряду. Та для обчислення величини рухливості носіїв заряду використовувалася формула (1.6), в якій були вже відомі провідність і концентрація. Вимірювання е.р.с. Холла також дали інформацію про тип носіїв заряду: в даному зразку ними є дірки. Величини визначених значень концентрації та їх залежність від температури наведено на рисунку 4.3.

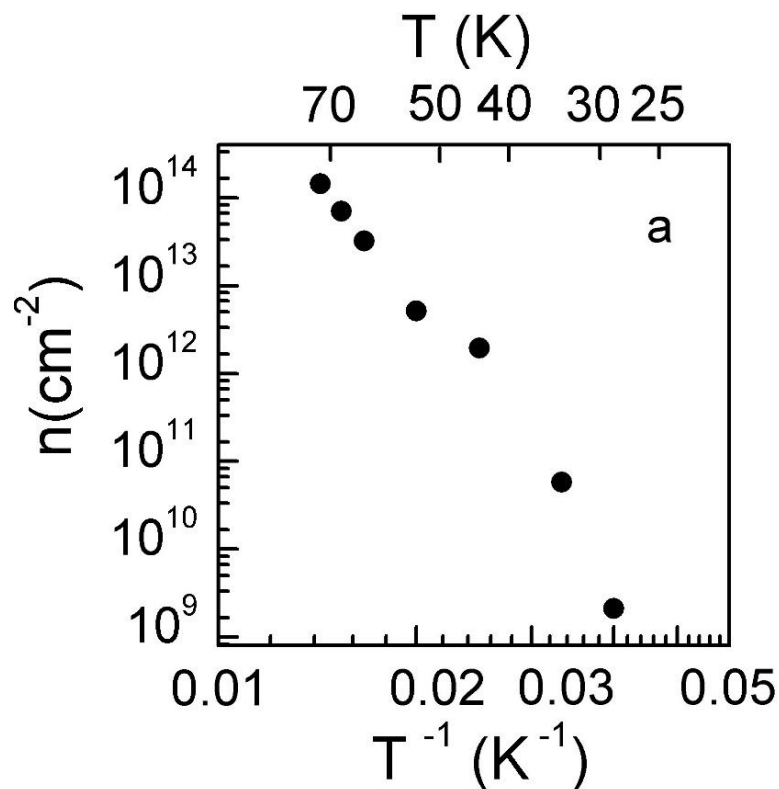


Рисунок 4.3. Температурна залежність концентрації носіїв заряду (шкала по осі ординат логарифмічна).

З залежності на рисунку 4.3 видно, що концентрація носіїв заряду сильно залежить від температури, у всьому дослідженому діапазоні температур вона змінюється на приблизно 5 порядків. Так, концентрація зростає з підвищенням температури, орієнтовно, від 10^9 см^{-2} при 30 К до 10^{14} см^{-2} при 70 К.

Результат визначення рухливості носіїв заряду в зразку наведено на рисунку 4.4. З цих результатів можна бачити, що, як і концентрація, рухливість сильно змінює своє значення в залежності від температури, а саме зменшується з ростом температури. Також слід зазначити дуже великі значення рухливості при низьких температурах, що незвично для такого неоднорідного об'єкта.

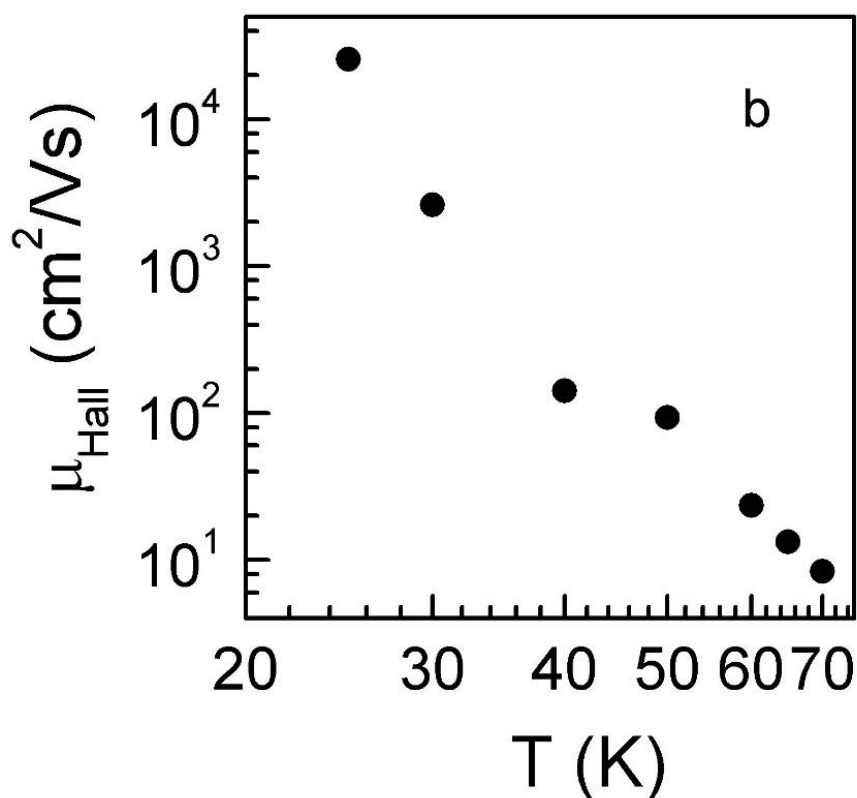


Рисунок 4.4. Температурна залежність рухливості носіїв заряду.

Зважаючи на те, що рухливість носіїв заряду сильно залежить від температури, виникла необхідність в поправці до способу визначення енергії активації. Таким чином, замість формули (1.27) була використана наступна формула, що безпосередньо характеризує зміну концентрації та виключає температурну залежність рухомості носіїв заряду:

$$n(T) = n_0 \exp\left[\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right] \quad (4.1)$$

Визначені по цій формулі значення енергії активації для температурних інтервалів II та III виявилися більше минулих значень у 2,4 рази ($E_2 = 17,0$ меВ та $E_3 = 6,8$ меВ).

Розглянемо поведінку опору зразка в магнітному полі. Результати цих вимірювань при температурах 25 К, 30 К та 40 К приведено на рисунку 4.5.

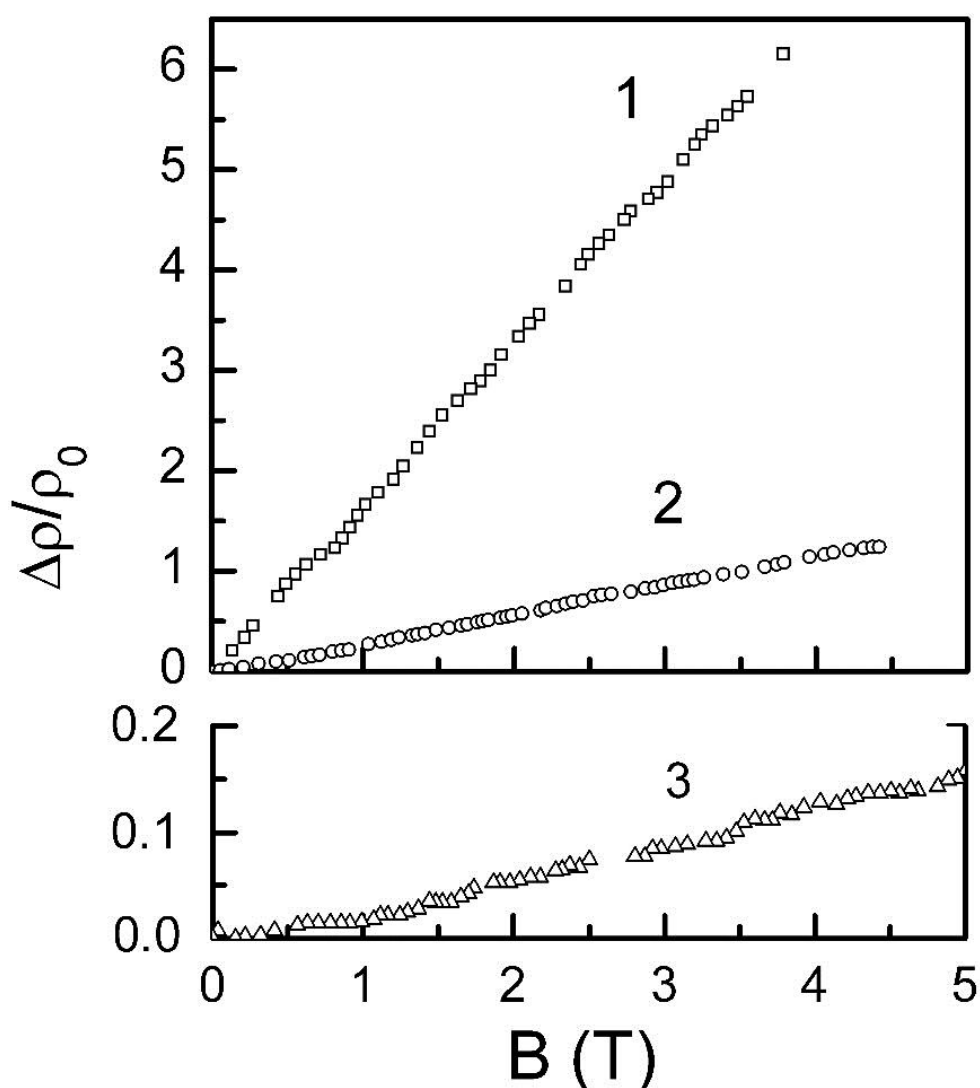


Рисунок 4.5. Магнітоопір зразка в залежності від величини магнітного поля при температурі: 25 К (крива 1), 30 К (крива 2), 40 К (крива 3).

Видно, що при мінімальній температурі 25 К магнітоопір дуже великий: його значення збільшується приблизно в 6 разів зі зростанням магнітного поля від 0 Тл до 4 Тл. З підвищенням температури магнітоопір швидко зменшується.

Таким чином, експериментально визначені дані для вивченого зразка при низьких температурах виявили кілька незвичайних електронних транспортних властивостей, а саме: дуже мала величина енергії активації, що визначена за законом Арреніуса (формула 1.27), яка з підвищенням температури стає ще менше; надзвичайно великі для такої неоднорідної системи значення рухливості носіїв заряду, які при підвищенні температури показують різке зменшення; унікальний лінійний гігантський за величиною магнітоопір при 25 К, величина якого швидко зменшується з ростом температури.

Розглянемо розроблену для цього об'єкта концепцію, що дозволяє пояснити знайдені аномалії. Механізм формування провідності в даному зразку відмінний від механізму звичайної домішкової провідності в напівпровідникових матеріалах. Ця відмінність полягає в тому, що поява вільних носіїв заряду, що забезпечують транспортні властивості, повинно бути, пов'язана з їх емісією з нанокристалітів дисиліциду хрому в кремній. Носії заряду, для того щоб потрапити в кристал кремнію, повинні подолати поверхневий бар'єр (пов'язаний з розривом зон), тобто гетерограницю між двома напівпровідниками – дисиліцидом хрому та кремнієм. Цей процес ймовірно відбувається за допомогою тунелювання (можливо за участю активації) крізь поверхневий бар'єр (бар'єр Шоткі). Вихід електронів (або дірок) з нанокристалітів призводить до того, що ці нанокристаліти набувають заряд, пропорційний числу частинок, що покинули їх.

Внаслідок того, що нанокристаліти дисиліциду хрому розташовані в одній кристалографічній площині (111) матричного кристалу кремнію, під впливом заряду цих нанокристалітів в такій площині відбувається деформація енергетичного спектра кремнію. У разі позитивного заряду нанокристалітів, дно зони провідності, під впливом заряду кожного такого нанокристаліта, продавлюється. Цей процес призводить до утворення ямок ("лунок") в дні зони провідності. У цих поглибленнях можуть зосереджуватися електрони. Якщо ж нанокристаліти мають

негативний заряд, то вони утворюють виступи («антилунки») в стелі валентної енергетичної зони, де можуть зосереджуватися дірки.

Лунки та антилунки є квантовими ямами для електронів або дірок, відповідно, в яких ці носії заряду локалізовані та займають рівні розмірного квантування. Для наочності далі в обговоренні будемо дотримуватися варіанту електронної провідності з лунками, а варіант діркової провідності вимагає заміни «лунок» на «антилунки» та зони провідності на валентну зону.

Таким чином, в системі, що досліджується, на дні зони провідності є електрони, що займають квантові стани в лунках. Під впливом електричного поля ці електрони можуть переміщатися між лунками, реалізуючи перенесення заряду. Переміщення можуть здійснюватися або за допомогою тунельного ефекту, або безпосередньо в зоні провідності. На це потрібна дуже мала активаційна енергія. В цілому, ця картина нагадує процес стрибкового перенесення заряду. Але, на відміну від механізму відомої стрибкової провідності між акцепторами або донорами, який відбувається в забороненій зоні напівпровідника та характеризується дуже малим значенням рухливості [38], передбачуване переміщення електронів здійснюється через зону провідності. Таке трактування дозволяє пояснити виявлене дуже велике значення рухливості носіїв заряду при низьких температурах. Якщо розглядати ситуацію в реальному просторі, то електрони в згаданих квантових ямах локалізовані біля нанокристалітів, але мають енергію, яка перевищує енергію Фермі на величину енергії активації, необхідну для транспортування з початкового стану до відповідних станів в квантових ямах.

Як згадувалося, особливістю вивченої системи є відносно мале значення енергії активації в законі Арреніуса (формула 1.27). У стандартному (звичайному) випадку при наявності в кремнії домішкових атомів (донорів або акцепторів), без наявності нанокристалітів, енергія активації була б мінімум на порядок більше. Так, у разі присутності атомів хрому в кремнії, вони дають енергію активації близько 0,3 еВ. І тому такі активаційні переходи проявилися та дали б внесок в температурну зміну опору при більш високих температурах, ніж представлено на рисунку 4.2.

Передбачається, що збільшення значення концентрації носіїв заряду в дослідженому зразку з ростом температури визначається в основному процесами виходу носіїв з нанокристалітів дисиліциду хрому. Присутні заряди на нанокристалітах призводять до появи лунок на дні зони провідності (або антилунок в стелі валентної зони), що трохи зменшує енергію активації, а також скорочує заборонену зону, тобто відстань до дна зони провідності при електронній провідності (або до стелі валентної зони при дірковій провідності).

Через наявність двох типів нанокристалітів з різними розмірами, передбачається, що в температурній області II в результаті термічної активації йде заповнення носіями заряду великих лунок, пов'язаних з великими нанокристалітами (великим зарядом). При деякій температурі такий процес виходить на насичення і далі в температурній області III стартує заповнення дрібних лунок, пов'язаних відповідно з малими нанокристалітами. Така модель може пояснити різницю в значеннях енергії активації в законі Арреніуса в температурних областях II та III.

Розглянемо теорію появи лінійного додатного магнітоопору, в основі якої буде запропонована вище модель міжлункового механізму транспорту носіїв заряду. Електронні стрибки, що здійснюються між лунками носять випадковий характер. Розподіл довжини стрибків (типу гаусового) з боку максимальних значень урізано довжиною перекриття хвильових функцій станів в квантових ямах, а з боку малих значень – мінімальною відстанню між нанокристалітами; середнє значення відстані між нанокристалітами може бути оцінено як $a \approx N_{nc}^{-1/2}$, де N_{nc} – поверхнева щільність нанокристалітів. Усереднене по всіх довжинах стрибків значення позначимо як L_{nc} . Ця середня довжина стрибків визначає початковий (в нульовому магнітному полі) опір зразка.

При включенні перпендикулярного відносно площини системи магнітного поля траєкторії електронів починають викривлятися внаслідок циклотронного руху. Довжиною вільного пробігу електрона будемо вважати відстань по прямій лінії між початковим станом та фінішним. З ростом величини напруженості магнітного поля число електронів, які потрапляють в найближчу до старту область, збільшується,

внаслідок чого середня довжина вільного пробігу зменшується. Це призводить до зростання добавки до початкового значення опору, що веде до зростання магнітоопору $\frac{\Delta\rho}{\rho}$.

У запропонованому поясненні виникнення магнітоопору визначальна роль належить відношенню двох величин: початкової середньої довжини стрибка L_{nc} , та довжини циклотронної траєкторії $2\pi r_L$, де $r_L = \frac{\hbar k}{eB}$ – циклотронний радіус, $p_F = \hbar k$ – квазіімпульс. Для опису такого процесу в магнітному полі використовуємо функцію $f = \exp\left(-\frac{L}{2\pi r_L}\right)$, яка визначає ймовірність збереження початкових значень характеристик системи при включенні магнітного поля і дає відхилення від початкового стану, яке будемо характеризувати одиницею, в міру зростання аргументу $\frac{L}{2\pi r_L}$ з ростом магнітного поля. (Функція $f = \exp(-x)$ зменшується від 1 при $x = 0$ до нуля при нескінченному зростанні x). Тобто функція $F = 1 - \exp\left(-\frac{L}{2\pi r_L}\right)$ виділяє шукане відхилення як надбавку до опору під впливом магнітного поля. Функція $F(x)$ зростає від нуля при $x=0$ до одиниці при нескінченному зростанні x . В області малих значень x в інтервалі від 0 до $x \approx 0,5$ функція $F(x)$ є практично лінійною та описується функцією виду $y = 0.8x$. Максимальне використане при реєстрації магнітоопору магнітне поле (≈ 5 Тл) знаходиться, як видно, в межах критерію $\frac{L}{2\pi r_L} \leq \frac{1}{2}$. Наведемо розрахунки, щоб упевнитися в справедливості цього критерію. Значення квазіімпульсу p_F для розрахунку довжини циклотронної траєкторії можна оцінити за формулою для двовимірної електронної системи $p_F = \hbar(2\pi n)^{1/2}$, де n – поверхнева концентрація електронів. Для максимального значення цієї величини $n = 10^{12}$ см⁻² в обговорюваному температурному інтервалі (при 40 К) імпульс дорівнює $p_F \approx 2,5 \cdot 10^{-21}$ г·см·с⁻¹. У

магнітному полі 5 Тл циклотронний радіус має величину $r_L \approx 31$ нм. Наведена вище нерівність виконана, оскільки з рівності $L = \pi r_L$ випливає цілком реальна величина середньої довжини стрибка $L \approx 100$ нм. Слід зауважити, що менші значення середньої довжини стрибків підсилюють наведену нерівність.

Важливо зауважити, що при переході до об'єкта з меншою середньою довжиною стрибка функція $F = 1 - \exp\left(-\frac{L}{2\pi r_L}\right)$ дає меншу добавку до початкового опору, що і спостерігається у дійсності. Так, при підвищенні температури від 25 К до 30 К середня довжина вільного пробігу, якщо судити по зміні рухливості, вказаної на рисунку 4.4, зменшується приблизно у 8 разів та відповідно і магнітоопір зразка (наприклад, при $B = 3$ Тл) зменшується приблизно у 6 разів (рисунок 4.5). Подібний зв'язок магнітоопору з рухливістю зберігається і при більш високих температурах (до 40 К). Вказана зміна магнітоопору слідом за зменшенням рухливості носіїв приблизно відповідає функції F .

Таким чином, запропонована для цієї провідної системи модель перенесення заряду, що здійснюється в зоні провідності, дозволила пояснити особливості температурного змiну опору зразка, прояв при низьких температурах (20-30 К) дуже високої рухливості носіїв заряду (дірок в даному випадку), а також гігантський лінійний магнітоопір, який швидко зменшується з підвищенням температури.

4.2. Провідність системи, утвореної нанокристалітами CrSi_2 в площині (111) кремнію в інтервалі температур 10 – 300 К [85].

Для подальшого вивчення транспортних властивостей зразка даного типу, тобто слою нанокристалітів дисиліциду хрому, розташованого в площині (111) матричного кристалу кремнію з р-типом провідності, розглянемо поведінку його опору, магнітоопору та е.р.с. Холла в більш широкому інтервалі температур, від 10 К до 300 К.

Припущення, виражене в підрозділі 4.1 про те, що при низьких температурах зростання концентрації носіїв заряду в зразку визначається в основному процесами

виходу носіїв з нанокристалітів дисиліциду хрому, було вирішено перевірити пропускаючи електричний струм різної величини через зразок. Так, були здійснені вимірювання опору зразка при робочих струмах 3, 5, 10 та 50 мкА в інтервалі температур 10 – 300 К, підсумки яких зведені на рисунку 4.6. Як видно, на залежностях опору зразка від температури спостерігаються області з різною кривизною. В області мінімально виміряних температур (нижче 20 К) опір зразка слабо зростає з пониженням температури щодо інших ділянок кривої. Але в цьому низькотемпературному інтервалі видна сильна залежність опору зразка від струму, проходить що через нього: при зниженні струму опір збільшується.

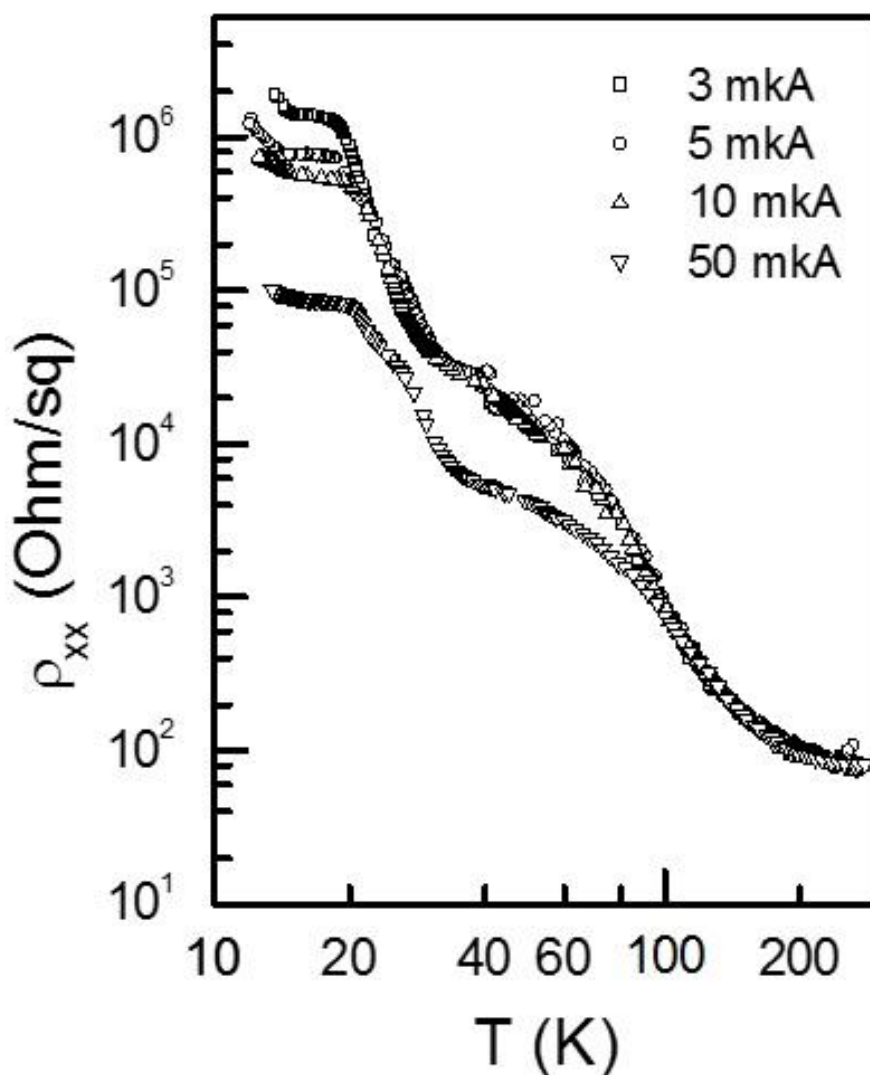


Рисунок 4.6. Температурна зміна опору зразка при струмі вимірювання 3, 5, 10 та 50 мкА.

В інтервалі температур вище приблизно 20 К опір дослідженої провідної системи практично не залежить від величини струму в діапазоні 3 – 10 мкА, що використано в даному випадку. Тому в якості вимірювального струму для дослідження було обрано значення 10 мкА, виходячи з міркувань мінімізації можливих похибок зчитування вимірюваних даних.

Як і у разі низькотемпературного розглянення (підрозділ 4.1), для оцінки виконання закону Арреніуса (формула 1.27), були побудовані залежності опору зразка від температури в координатах $\ln(\rho_{xx})$ від $1/T$. Така залежність була побудована при значенні струму вимірювання 10 мА (рисунок 4.7).

Весь вивчений діапазон температур (10 – 300 К) можна, подібно до того, як це зроблено в підрозділі 4.1, умовно розділити на кілька температурних інтервалів, в яких поведінка опору, магнітоопору та е.р.с. Холла, як буде показано далі, суттєво відрізняється.

В області I, тобто температура нижче 20 К, енергія E_1 у формулі 1.27 (суцільна лінія на рисунку 4.7) дуже мала і дорівнює приблизно 0.9 меВ. Механізм переносу заряду в цій області температур описано в попередньому підрозділі 4.1. Носії заряду, локалізовані біля нанокристалітів CrSi_2 , здійснюють стрибки між вакантними станами і цей процес, очевидно, залежить від величини вимірювального струму. Варто нагадати, що такий стрибковий транспорт здійснюється в забороненій зоні кремнію.

В області II (від 20 до ~ 30 К) активаційна енергія становить $E_2 = 17.0$ меВ (штрихова лінія на рисунку 4.7), а в області III (від 30 до ~ 60 К) зменшується до $E_3 = 6.8$ меВ (пунктирна лінія на рисунку 4.7). Далі відзначена перехідна область IV (від 60 до ~ 90 К), а визначена в температурному інтервалі від 90 до ~ 200 К (область V) активаційна енергія становить $E_4 = 41.8$ меВ (штрих-пунктирна лінія на рисунку 4.7). Тобто, виявлені такі ж, як в підрозділі 4.1, особливості в величинах та співвідношенні енергій активації на різних температурних ділянках кривої опору. Це свідчить про те, що процес транспорту носіїв заряду в досліджених зразках є складніше звичайного механізму термічної активації носіїв в зону провідності.

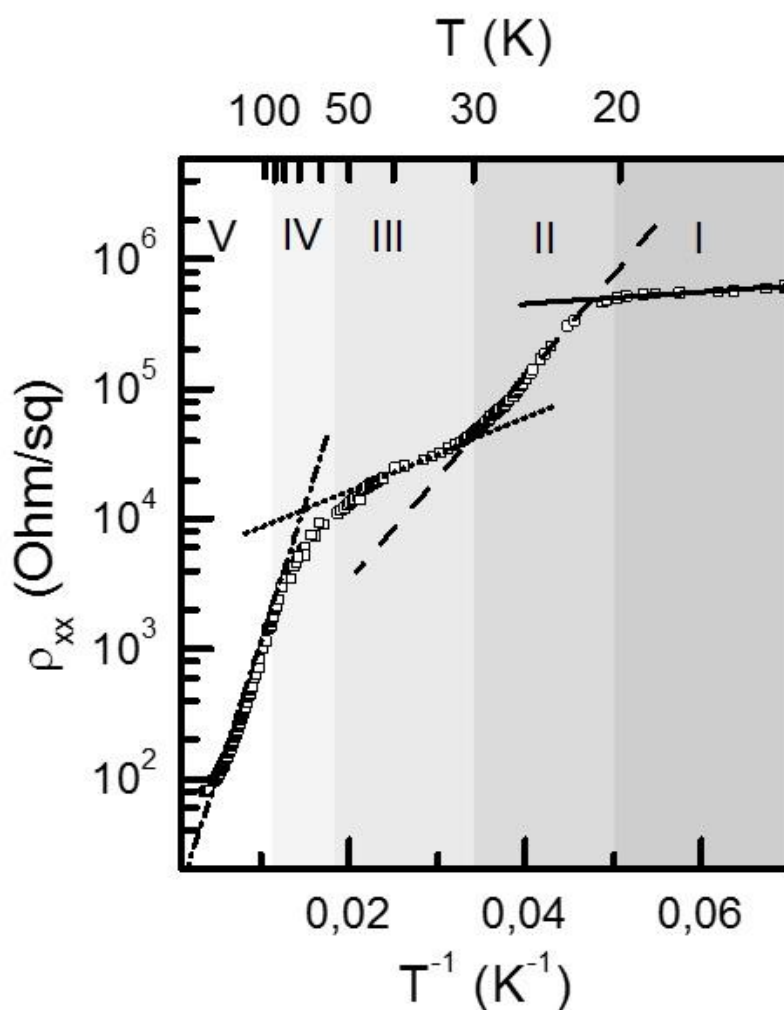


Рисунок 4.7. Залежність питомого опору зразка від зворотної температури (шкала по осі ординат логарифмічна). Прямі лінії – опис результатів з використанням закону Арреніуса в різних температурних інтервалах.

Теорія, що дозволяє описати ці особливості приведена в підрозділі 4.1. Вона заснована на припущенні про те, що нанокристаліти дисиліциду хрому, маючи заряд внаслідок відходу з них носіїв заряду, деформують енергетичний спектр кристалу кремнію, в площину (111) якого вони вмонтовані. У разі позитивного заряду нанокристалітів дисиліциду хрому, вони утворюють «лунки» в дні зони провідності кремнію, які поступово заповнюються активованими електронами. Якщо ж нанокристаліти негативно заряджені, вони утворюють «антилунки» в стелі валентної зони, де зосереджуються дірки. Такі модифіковані ділянки енергетичного спектру представляють собою квантові ями для носіїв заряду, тобто електрони або

дірки в них займають квантово-розмірні стани. Головною особливістю транспорту в такій системі є те, що переміщення носіїв під дією електричного поля в них здійснюється по лунках в зоні провідності.

Для отримання інформації про величини концентрації та рухливості носіїв заряду (в даному випадку дірок), а також їх температурних залежностей було проведено вимірювання е.р.с. Холла. Детально процес визначення концентрації та рухливості носіїв за допомогою формул (1.6), (1.9) та (1.10) наведено в підрозділі 4.1. Результат визначення концентрації носіїв заряду наведено на рисунку 4.8.

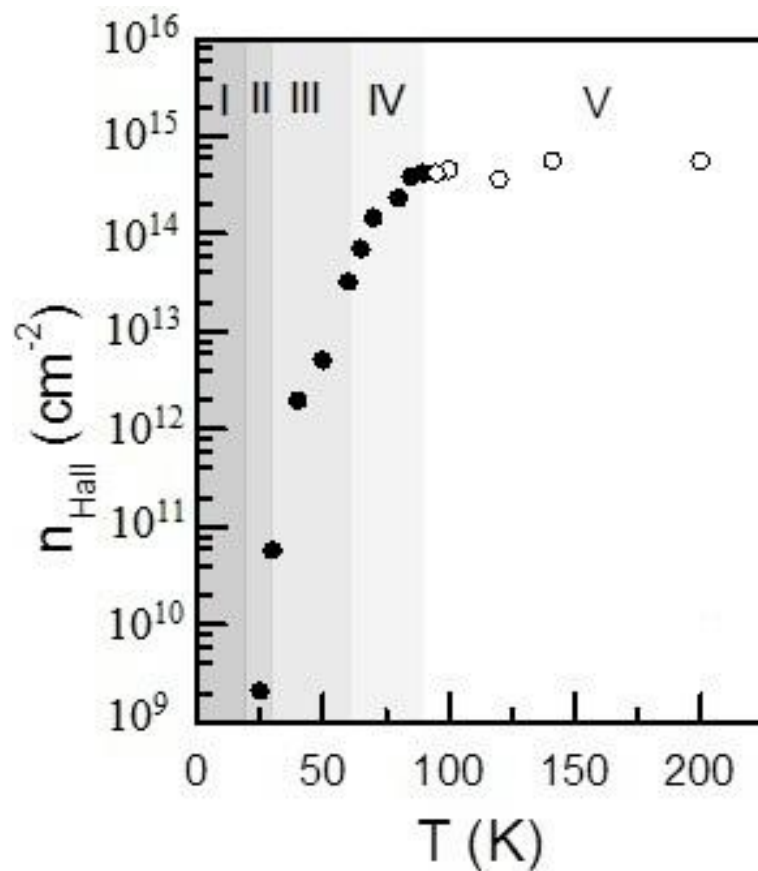


Рисунок 4.8. Розраховані значення концентрації носіїв заряду при різних температурах.

З залежності на рисунку 4.8 видно, що в областях II та III концентрація носіїв заряду сильно збільшується з підвищенням температури. В області IV це збільшення по невідомій причині сповільнюється та далі в області V зберігається на приблизно одному рівні.

На рисунку 4.9 наведено визначені величини рухомості носіїв заряду. Рухомість дуже залежить від температури в областях I – III та при збільшенні температури різко зменшується. В області IV залежність проходить через мінімум та в діапазоні V трохи збільшується.

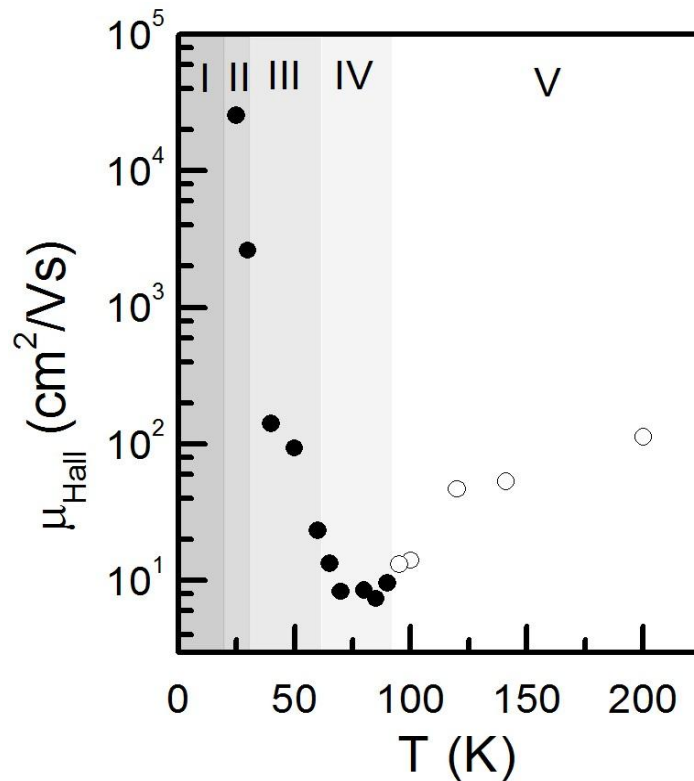


Рисунок 4.9. Розраховані значення рухомості носіїв заряду при різній температурі.

Така незвичайна зміна концентрації та рухливості носіїв заряду вказує на непридатність при високих температурах (область V) формул (1.6) та (1.10). Якщо припустити, що в областях IV та V провідність визначається двома групами носіїв заряду з істотно різними характеристиками, то зазначені світлими значками на рисунках 4.8 та 4.9 точки являють собою усереднені для двох груп носіїв значення цих величин.

Як було відзначено в підрозділі 4.1, рухливість в області II має високі значення для такого неоднорідного зразка. І це підтверджує концепцію про транспорт між лунками у зоні провідності для температурних областей II та III.

4.2.1. Вплив величини струму на опір зразка.

Передбачається, що джерелом носіїв заряду в зразку є також нанокристаліти дисиліциду хрому, та число цих носіїв залежить від струму, що протікає в зразку. Це в свою чергу відбивається на величині опору (рисунок 4.6), тому для виявлення такої залежності були проведені вимірювання опору при різних струмах. Результати температурних залежностей опору при значеннях струму в діапазоні 10 мкА – 10 мА показані на рисунку 4.10.

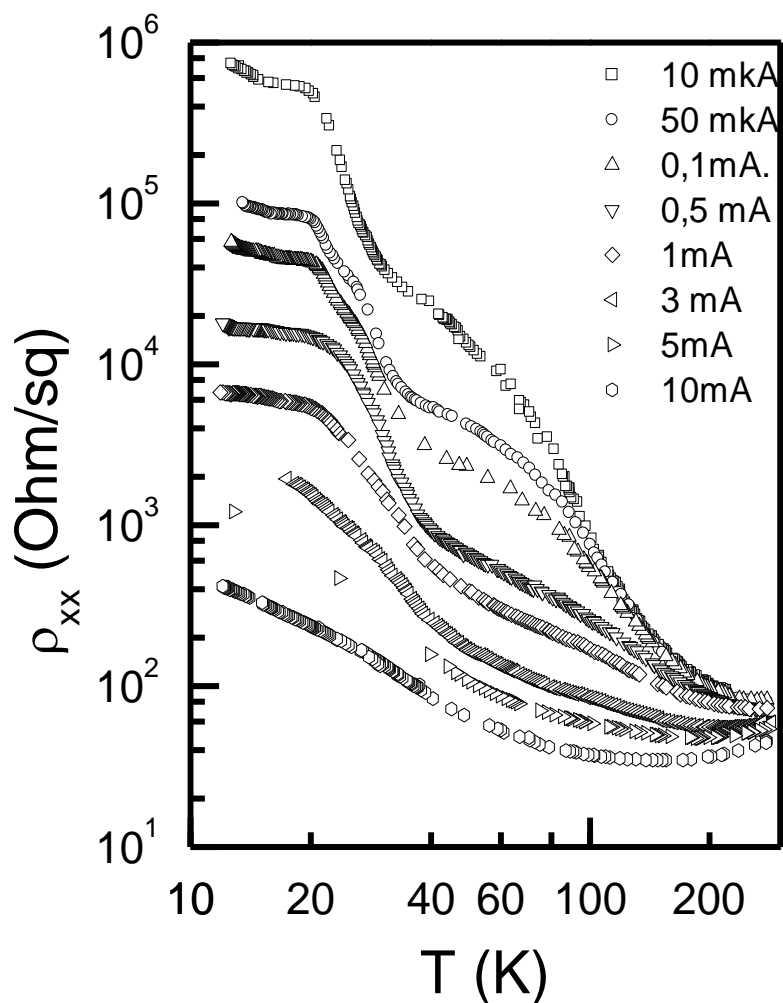


Рисунок 4.10. Залежність опору зразка від температури при різних значеннях струму вимірювання.

З залежності на рисунку 4.10 видно, що опір вивченого зразка сильно знижується при збільшенні струму, що пропускається через нього. Ця особливість виявляє себе сильніше при низьких температурах та слабшає з ростом температури.

Зменшення опору або збільшення провідності при зростанні вимірювального струму може бути пояснено двома причинами: зростанням концентрації носіїв заряду, викликаного емісією носіїв заряду з нанокристалітів під впливом електричного поля; підвищенням їх рухливості, що пов'язано з ефектом електронного перегріву, тобто підвищенням температури носіїв заряду щодо температури кристалічної решітки.

Для того, щоб з'ясувати яка причина відповідальна за таке поведіння провідності зі зміною вимірювального струму були побудовані залежності провідності від прикладеної до досліджуваного зразка напруги при різних температурах в дослідженому діапазоні (рисунок 4.11).

При температурах нижче 40 К в даному зразку спостерігається слабка залежність струму від напруги та криві на рисунку 4.11 не інформативні. З даних на рисунку можна виділити початкові ділянки кривих (приблизно до 1 В), на яких залежність має вигляд $\sigma \propto \exp(AU)$, де коефіцієнт A перед напругою слабо зменшується при температурах вище 90 К.

Виявлений вид залежності σ та U подібний формулі Річардсона-Дешмана для термоелектричної емісії [86], яка має такий вигляд: $n_{ex} \propto \exp\left[-\frac{-\varphi - eU}{k_B T}\right]$, де φ – робота виходу. З цієї формули видно, що зниження поверхневого бар'єру на величину eU збільшує ймовірність виходу електронів на співмножник $\exp[eU/k_B T]$.

Для перевірки моделі емісії носіїв додатково були проведені вимірювання е.р.с. Холла при різних струмах (10 мкА – 10 мА) та температурах. Потім, використовуючи формулу (1.10) визначені значення концентрації носіїв заряду. Результати визначених таким чином концентрацій носіїв показані на рисунку 4.12.

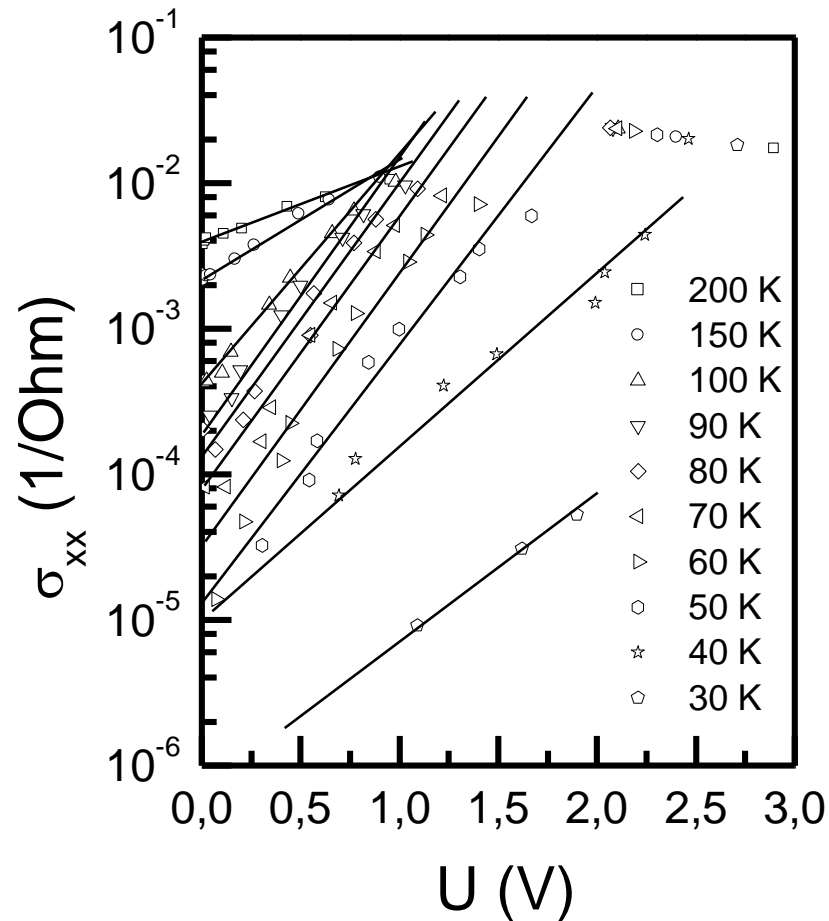


Рисунок 4.11. Залежності провідності σ від напруги U . Прямолинійні ділянки зліва відповідають струму (знизу – угору при температурах вище 40 К): 40 мкА, 50 мкА, 60 мкА, 70 мкА, 80 мкА, 90 мкА, 100 мкА, 150 мкА, 200 мкА.

Як видно з рисунка 4.12, збільшення концентрації носіїв з величиною струму спостерігається тільки при найнижчих вимірних температурах, а саме 25 К, 30 К та 40 К. Але, як згадувалося, при температурі нижче 40 К не можна однозначно перевести значення струму в прикладену напругу. Зіставивши дані на рисунку 4.10 та рисунку 4.12, видно, що при 25 К збільшення концентрації носіїв заряду при збільшенні значення струму майже порівняно зі зростанням провідності, що спостерігається. При більш високій температурі 40 К зміна струму в зазначеному діапазоні дає збільшення концентрації лише приблизно в 5 разів, тоді як провідність збільшується в 250 разів. У температурних областях IV та V збільшення концентрації носіїв, визначеної за даними вимірювання е.р.с. Холла, не виявлено. З

цього можна зробити висновок, що припущення про емісію носіїв заряду під впливом струму не здатне повністю пояснити ефект збільшення провідності.

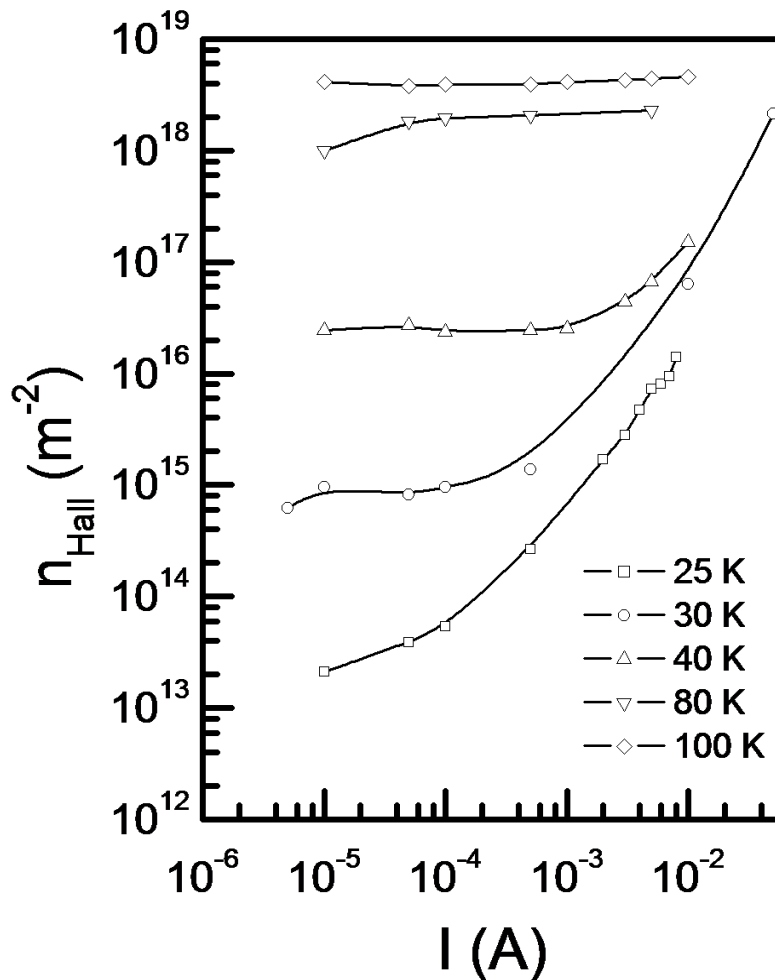


Рисунок 4.12. Залежність холловської концентрації носіїв заряду від величини струму при різних температурах.

Для перевірки другого передбачуваного варіанта появи обговорюваного ефекту підвищення провідності зразка зі збільшенням вимірювального струму були побудовані залежності рухливості носіїв заряду від вимірювального струму при різних температурах (рисунок 4.13).

З рисунку 4.13 видно, що рухливість стає дедалі більше зі зростанням вимірювального струму. Тому, можна сказати, що, особливо при температурах вище 40 K, ефект електронного перегріву є визначальним в явищі зростання провідності при посиленні вимірювального струму. Передбачається, що цей ефект реалізується в

вивченому зразку своєрідно. Так як під впливом електричного поля дно зони провідності нахилене уздовж зразка, електрони, переміщаючись за допомогою тунельного ефекту між квантовими ямами уздовж поля, виявляються в стані з більш високою енергією щодо дна квантової ями. По мірі такого руху, енергія електронів продовжує накопичуватися. При цьому рівень хімічного потенціалу для всієї системи електронів зберігається єдиним. Тобто, в такому разі підвищення енергії носіїв заряду не пов'язане з безпосереднім поглинанням її з електричного поля. Для електронів, що рухаються в протилежному щодо поля напрямку, перехід між квантовими ямами вимагає витрати енергії, тобто пов'язаний з активаційним процесом.

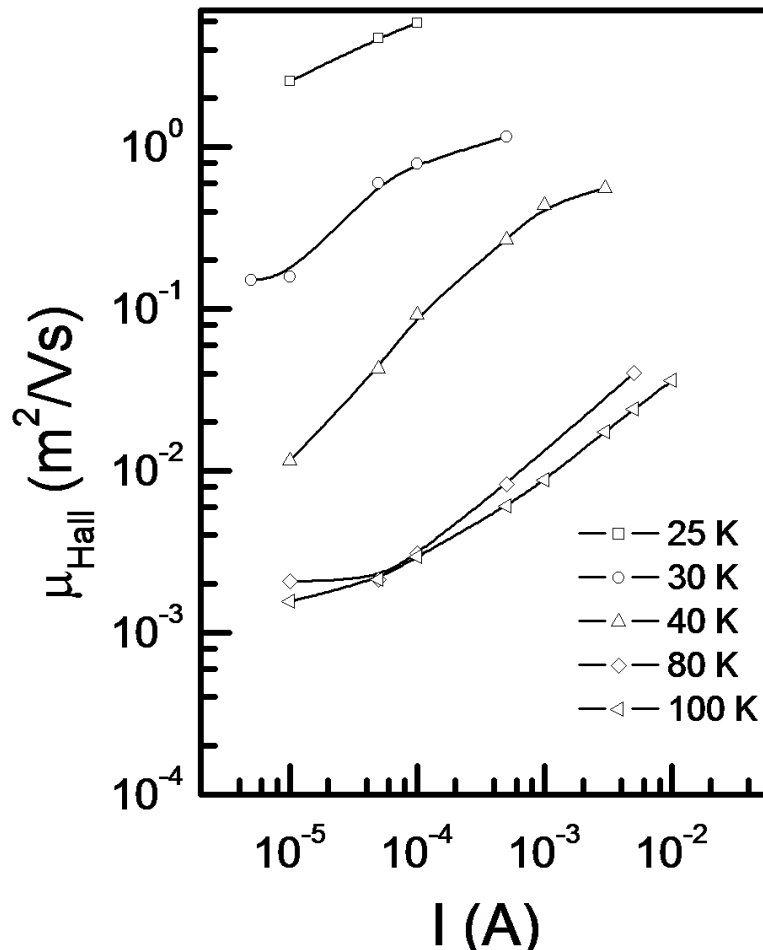


Рисунок 4.13. Залежність холловської рухомості носіїв заряду від величини струму при різних температурах.

Описаний процес «розігріву» носіїв заряду, імовірно, може бути причиною збільшення їх ефективної рухливості, що тягне за собою зростання провідності.

4.2.2. Поведінка провідності в магнітному полі

При температурах 25 К та 30 К (область II) залежність опору від магнітного поля подібна тій, що показана на рисунку 4.5. На цій температурній ділянці магнітоопір лінійний від величини магнітного поля та його величина дуже велика, що певно викликано малою концентрацією носіїв заряду, активованих у систему квантових ям. Зі збільшенням температури величина магнітоопору різко спадає.

Результат вимірювання опору зразка в магнітному полі у температурному інтервалі від 30 К до 60 К наведено на рисунку 4.14.

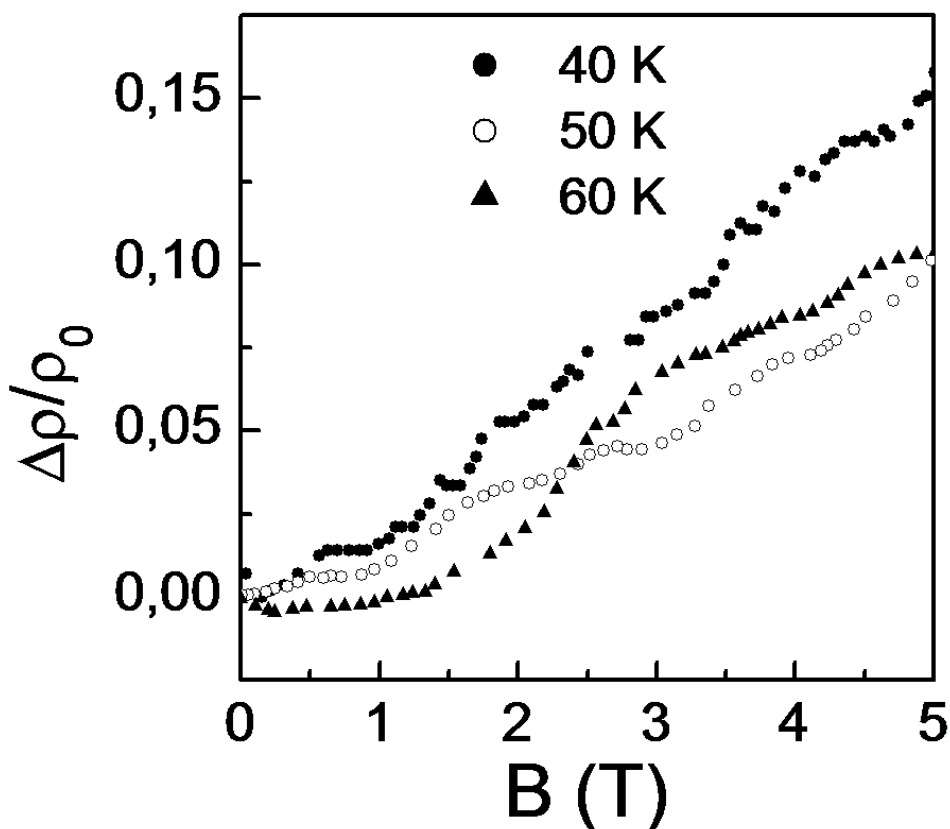


Рисунок 4.14. Залежність магнітоопору зразка від величини магнітного поля при температурах 40 К, 50 К та 60 К.

Лінійність магнітоопору залишається і при температурах 40 К, 50 К. При 60 К в діапазоні малих магнітних полів з'являється нелінійність магнітоопору. На температурній ділянці від 70 К до 90 К (перехідна область IV) магнітоопір кардинально змінюється та стає від'ємним (рисунок 4.15). Від'ємний магнітоопір максимально проявляється при температурі 85 К. Вірогідне пояснення такої поведінки магнітоопору полягає в тому, що в перехідній області відбувається «переповнення» квантових ям електронами в зоні провідності (або дірками у валентній зоні), в результаті цього з'являються делокалізовані вільні носії заряду, що може забезпечувати звичайну зонну провідність над квантовими ямами. Така поведінка може бути також причиною невеликого зростання усередненої рухливості в високотемпературних областях (рисунок 4.9).

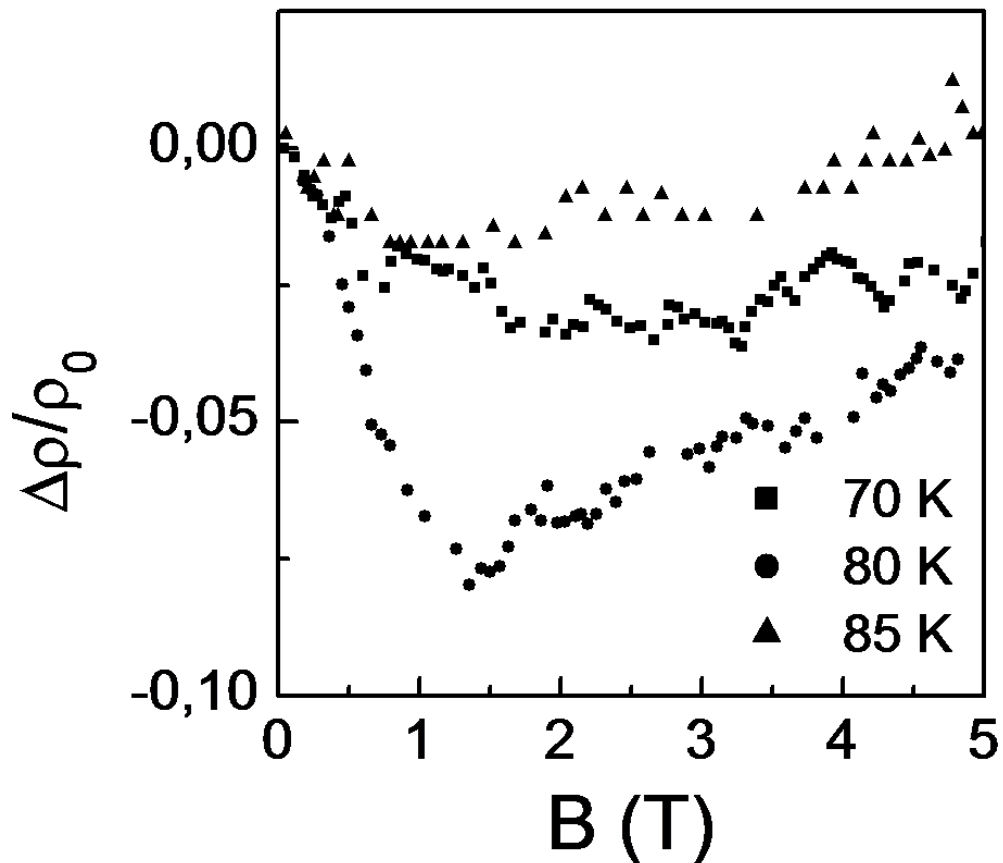


Рисунок 4.15. Поява від'ємного магнітоопору при температурах 70 К, 80 К та 85 К.

При температурах більше 90 К магнітоопір стає знов додатним та характеризується малою величиною і проявляє квадратичне зростання в магнітних полях більше 4 Тл (рисунок 4.16).

Поява від'ємного магнітоопору в двовимірних електронних системах була передбачена в роботі [87], де звернено увагу на істотну відмінність в поведінці носіїв заряду в магнітному полі для тривимірного та двовимірного випадків. У тривимірному випадку циклотронний рух електрона в досить сильному магнітному полі супроводжується переміщенням уздовж поля і електрони неминуче зустрічаються з домішкою і розсіюються на ній. У двовимірній системі при перпендикулярній щодо її площини орієнтації магнітного поля рух електрона вздовж поля неможливий та мають місце електрони, які локалізовані біля домішки, тому такі електрони не беруть участь в транспорті. У разі малої кількості домішок має проявитися від'ємний магнітоопір. Більш детальний розгляд цього процесу розглянуто в роботі [88], в якій також показано появу квадратичного від'ємного магнітоопору в двовимірній системі, що насичується з ростом магнітного поля.

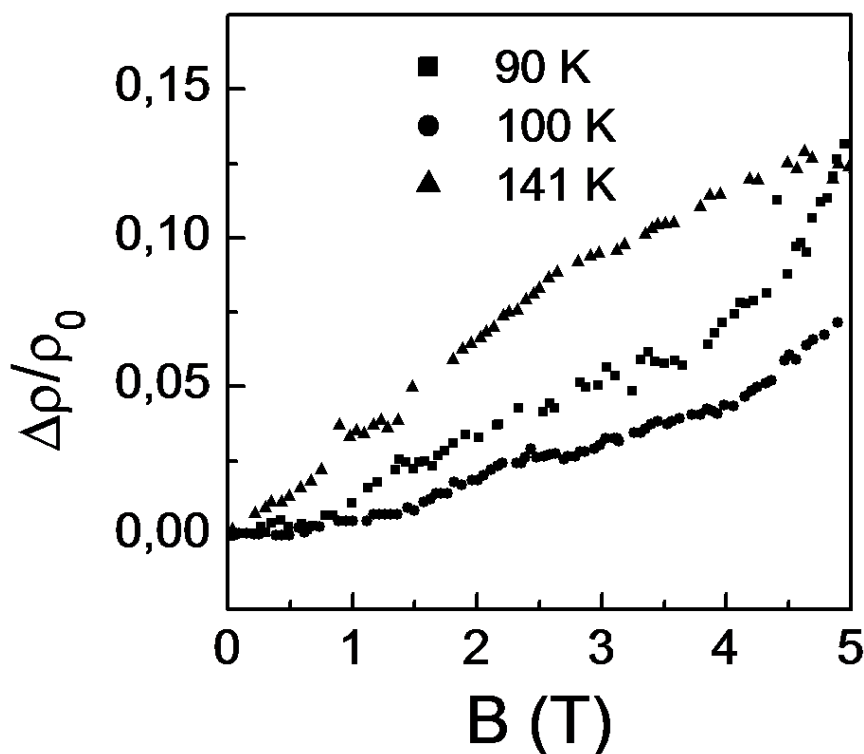


Рисунок 4.16. Залежності магнітоопору зразка від величини магнітного поля при температурах більше 90 К.

Також негативний магнітоопір при наявності стрибкового транспорту зі змінною довжиною стрибка було передбачено в роботах [89, 90] та експериментально спостерігався у роботі [91]. Ще однією причиною появи від'ємного магнітоопору може бути локалізація електронів в домішковій зоні поблизу водородоподібного центру. Відповідно до теорії [92] деякі домішкові атоми можуть захопивши зайвий електрон придбати магнітний момент – так званий локалізований спіні. Локалізовані спіні та спіні електронів провідності при взаємодії електронів можуть переорієнтуватися, що призводить до додаткового непружного механізму розсіювання. У зовнішньому магнітному полі спіні можуть орієнтуватися, що проявляється сильніше в великому полі та при низьких температурах. Тобто орієнтація спінів частково вимикає цей додатковий процес розсіювання, що і призводить до зменшення опору провідника (від'ємний магнітоопір). Отже, зі збільшенням температури відбувається розупорядкування спінів та зростання опору (додатний магнітоопір).

4.3. Вплив кремнієвої матриці на транспортні властивості зразка [93].

Для того, щоб визначити вірогідний вплив матричного кристалу кремнію на провідність всієї системи було досліджено два типи зразків, подібних зразку, описаному в підрозділі 4.1 та 4.2. Відмінність зразків полягає лише у типі провідності підкладки кремнієвого кристалу, у площині (111) якого розташовані нанокристаліти дисиліциду хрому. Зразок А, як розглянутий у підрозділі 4.1 та 4.2, має підкладку з кремнію, що допований бором, марки КДБ-1, з р-типом провідності та питомим опором 1 Ом·см. Зразок В має у якості підкладки монокристалічну кремнієву пластину, доповану фосфором, марки КЕФ-0.3 (n-тип) з питомим опором 0,3 Ом·см.

З'ясовано, що структура, морфологія та оптичні властивості зразка В подібні раніше дослідженому зразку А. Опір зразків було виміряно в температурному інтервалі приблизно 20 К – 250 К. Результати отриманих температурних залежностей питомого опору для зразків наведено на рисунку 4.17. Тобто, як і для

зразка А, опір зразка В також змінюється з температурою характерним для напівпровідників чином. У порівнянні з температурною залежністю для зразка А, крива опору від температури в даному випадку має менш виражені вигини. Також в останньому випадку при низьких температурах величина питомого опору трохи нижче щодо першого зразка А при досить близьких значеннях в високотемпературних областях. Тому і діапазон повної зміни опору для зразка В трохи менше щодо зразка А.

Наступним пунктом в дослідженні, як і в попередньому випадку, є побудова залежностей в координатах логарифма опору та зворотної температури, що дозволяє оцінити виконання закону Арреніуса (формула 1.27). Результати такої побудови показані на рисунку 4.18.

Як видно з рисунку 4.18, для зразка В також спостерігається немонотонний хід кривих та лінійні ділянки на залежності, схожі з залежністю для об'єкта А.

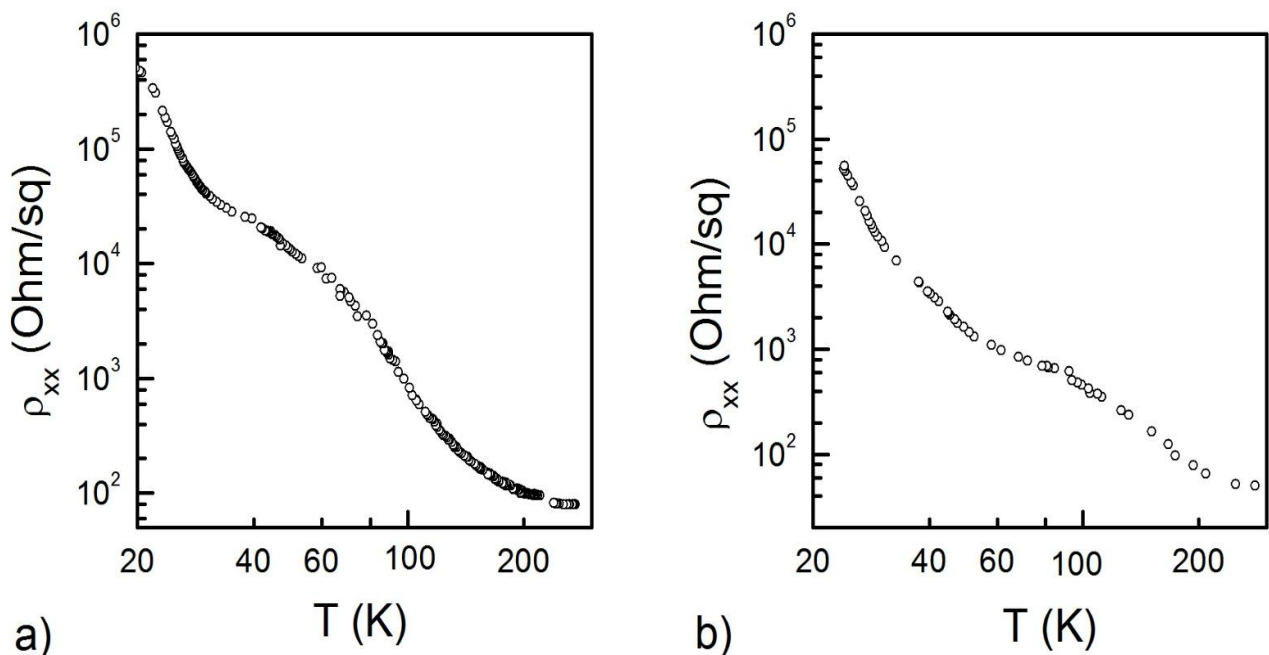


Рисунок 4.17. Температурні залежності опору зразків А (а) та В (б).

Так, представлені криві розділені умовно на три температурних ділянки, для яких опір, магнітоопір та е.р.с. Холла мають різну поведінку. Діапазон I при низьких

температурах 20 К – 30 К характеризується енергією активації E_I , що визначена за формулою (1.27), та дорівнює 15,5 меВ для обох типів зразків. Передбачається, що в цьому низькотемпературному інтервалі поведінка таких провідних систем не повинна залежати від властивостей кремнієвої матриці та провідність здійснюється тільки в площині розташування нанокристалітів дисиліциду хрому, тобто система розглядається як двовимірна.

Особливості здійснення транспорту в даному низькотемпературному інтервалі I можуть бути описані за допомогою запропонованої та докладно викладеної в підрозділі 4.1 теоретичної моделі міжлункової провідності.

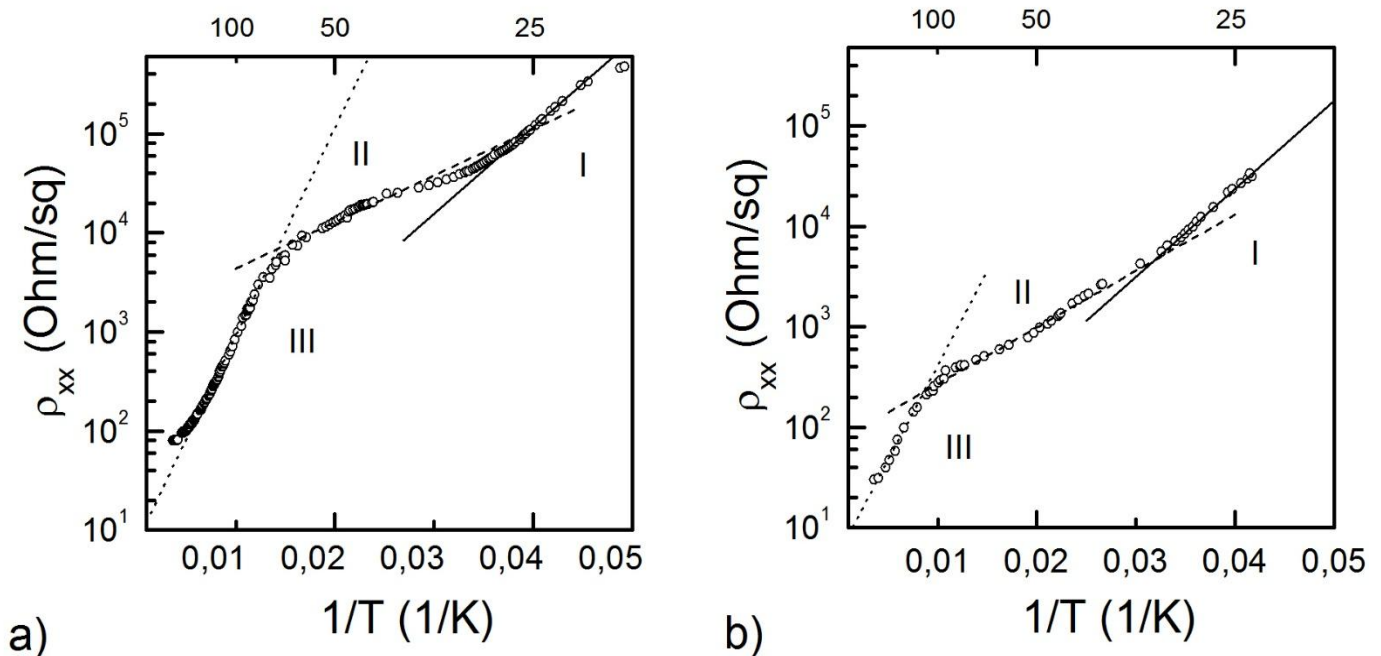


Рисунок 4.18. Залежності опору зразків А (а) та В (б) від зворотної температури, умовно розділені прямими лініями на різні температурні діапазони.

Проведені при низькій температурах дослідження магнітоопору зразка В показали практично лінійну його залежність від величини магнітного поля (рисунок 4.19 б), що подібно результатам для зразка А в цьому температурному інтервалі (рисунок 4.19 а).

Докладне пояснення та аналіз такої поведінки магнітоопору при низьких температурах наведено в підрозділі 4.2, цей же механізм утворення лінійного магнітоопору проявляється і для зразка В.

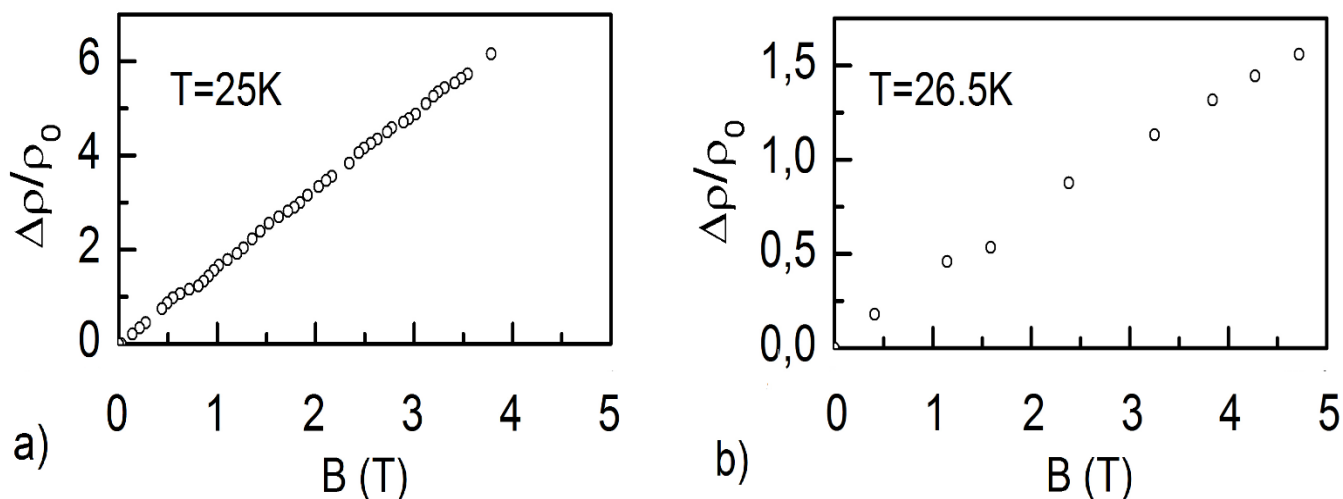


Рисунок 4.19. Залежності магнітоопору зразків А (а) та В (б) від величини магнітного поля при температурах приблизно 25 К.

Відмінність між зразками в даному випадку полягає в абсолютних значеннях величини зміни опору в магнітному полі, наприклад, при температурі близько 25 К: для зразка А воно зростає практично в 6 разів при зміні поля від 0 Т до 5 Т, тоді як у разі зразка В це зростання становить лише 1,5 рази.

При розгляді більш високотемпературних інтервалів для зразка В, 30 К – 50 К (II) та 50 К – 250 К (III), визначені відповідні їм енергії активації, дорівнюють 11 меВ та 37,5 меВ, відповідно. Для зразка А ці енергії мають значення приблизно 9,4 меВ та 41,8 меВ, відповідно. Тобто, для зразка В знову існує незвичайне зменшення енергії активації в діапазоні температур II щодо діапазону I, що описано в підрозділах 4.1 та 4.2.

При температурі 31,5 К, яка знаходиться на кордоні умовно позначених температурних областей, також спостерігається лінійний магнітоопір для зразка В, великий за величиною (рисунок 4.20 б), що схоже з результатами для зразка А при температурі 40 К (рисунок 4.20 а).

Далі з ростом температури для зразка В відбувається різке зменшення магнітоопору (рисунок 4.21), що, як було показано в підрозділі 4.2, характерно для зразка з р-типом матриці (підкладки).

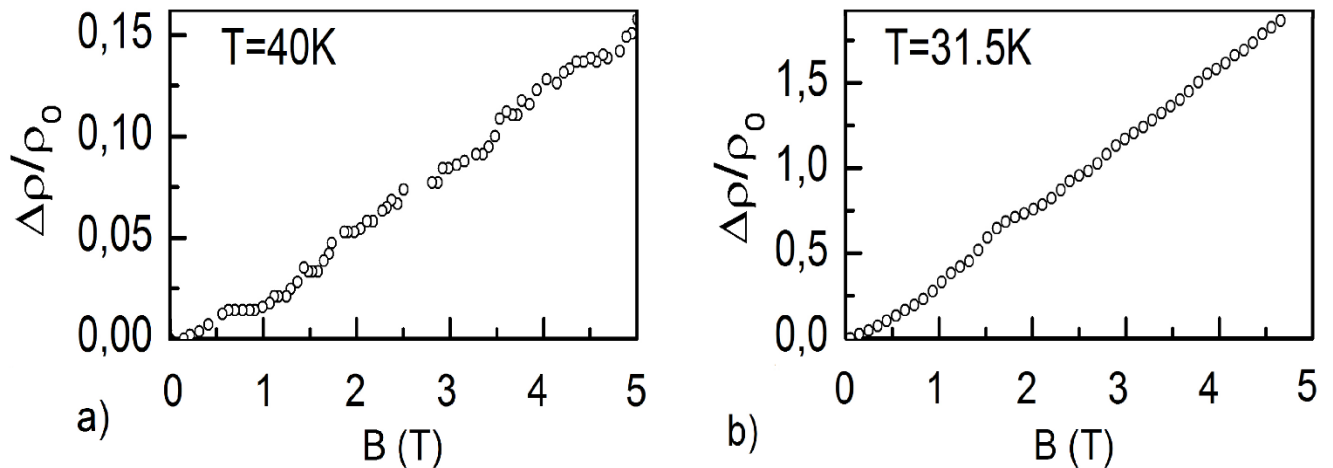


Рисунок 4.20. Залежності магнітоопору зразків А (а) та В (б) від величини магнітного поля при температурах 40 К та 31,5 К, відповідно.

При розгляді холловської компоненти магнітоопору зразка В на різних температурних ділянках виявлено, що в високотемпературних областях з'являється нелінійні ділянки на її залежності від магнітного поля (рисунок 4.22). Ця особливість, а також квадратична залежність опору від магнітного поля (рисунок 4.21) вказують на ймовірний вплив матричного кристала кремнію на провідні властивості досліджених об'єктів.

Так, кремнієвий матричний кристал може бути додатковим шунтуючим каналом провідності відносно провідності шару нанокристалітів дисиліциду хрому в зразках. Тому можна застосувати теоретичну модель [94] для опису транспорту носіїв заряду в цьому випадку. Таким чином, концентрації n_1 та n_2 , а також рухливості μ_1 та μ_2 носіїв заряду для першого та другого каналів провідності були визначені з наступних формул, що виражають поздовжню та поперечну компоненти магнітоопору:

$$\rho_{xx}(B) = \rho_0 \left(1 + \frac{rn_1n_2\mu_1\mu_2(\mu_1 - \mu_2)^2 B^2}{(n_1\mu_1 + n_2\mu_2)^2 + (rn_{Hall}\mu_1\mu_2)^2 B^2} \right), \quad (4.2)$$

$$\rho_{xy}(B) = -\frac{\langle \mu^2 \rangle + (r\mu_1\mu_2 B)^2}{\langle \mu \rangle^2 + (r\mu_1\mu_2 B)^2} \frac{B}{n_{Hall}e}, \quad (4.3)$$

де $\rho_0 = \frac{1}{(n_1\mu_1 + n_2\mu_2)e}$ – опір в нульовому магнітному полі;

$\langle \mu \rangle = \frac{n_1\mu_1 + n_2\mu_2}{n_1 + n_2}$ – усереднена рухливість.

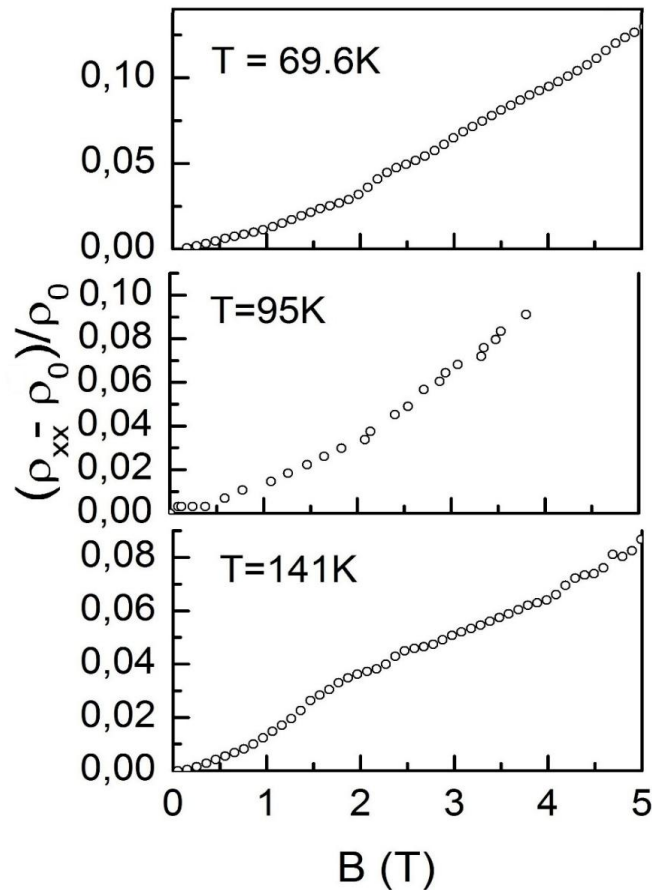


Рисунок 4.21. Залежності магнітоопору зразка В від величини магнітного поля в температурних інтервалах II та III.

У випадку, коли безрозмірний параметр, характеризуючий розсіяння між провідними каналами r дорівнює 1, формули (4.2) та (4.3) переходять в звичайний

вираз для невзаємодіючих каналів. На рисунках 4.22 та 4.23 суцільними лініями показані результати застосування цієї теорії до експериментально отриманим для зразка В даним магнітоопору, що змінюється від значення магнітного поля при температурі 69,5 К.

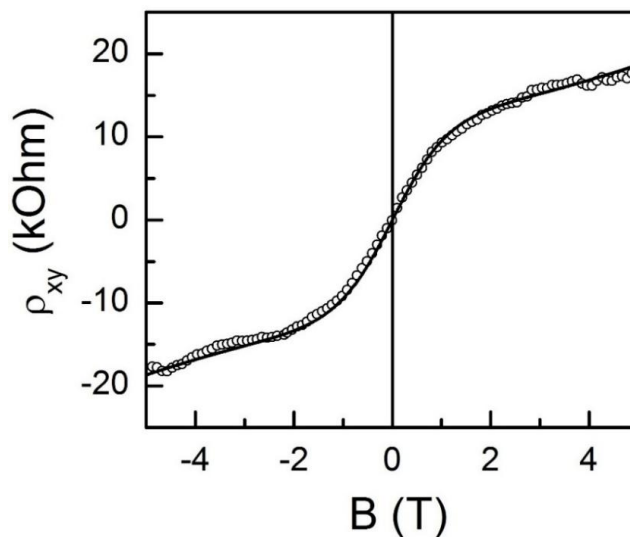


Рисунок 4.22. Холловська компонента магнітоопору в залежності від величини магнітного поля при температурі 69,5 К, суцільною лінією показано опис теорією [94].

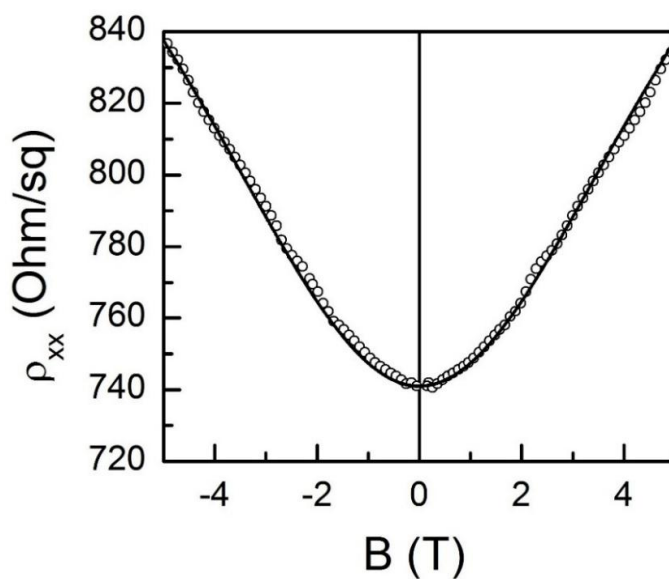


Рисунок 4.23. Повздовжня компонента магнітоопору в залежності від величини магнітного поля при температурі 69,5 К, суцільною лінією показано опис теорією [94].

Визначені за допомогою описаної теорії концентрації носіїв заряду двох типів, що відповідають кожному каналу провідності, представлені на рисунку 4.24. Також там наведено значення концентрації, отриманої за допомогою стандартних формул (1.9) та (1.10), процес такого розрахунку наведено в підрозділі 4.1.

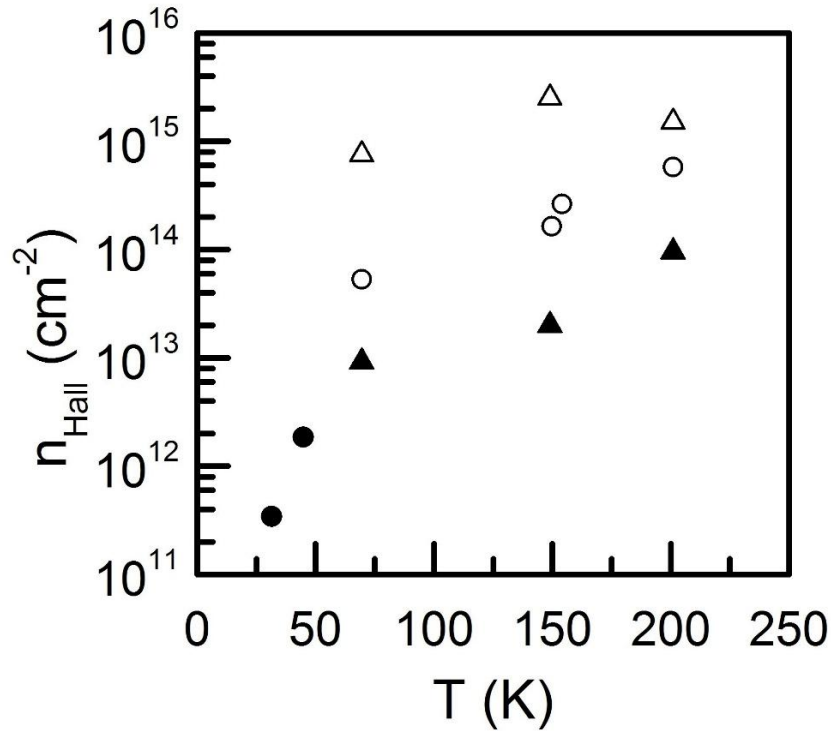


Рисунок 4.24. Залежність концентрації n зразка В від температури: розрахунок за формулами (1.9) та (1.10) для діапазонів температур I (●) та II, III (○); ▲ та △ – розрахунок згідно теорії [94].

Застосування описаної теорії для визначення рухливості кожної групи носіїв заряду в зразку В при високих температурах (діапазони II та III) призвело до результатів, наведених на рисунку 4.25. У всьому діапазоні температур рухливість була визначена при знайденій концентрації за допомогою формули (1.6). При низьких температурах спостерігається велике значення рухливості носіїв заряду, що незвично для таких неоднорідних систем, що також спостерігалось і для зразка в підрозділах 4.1 та 4.2.

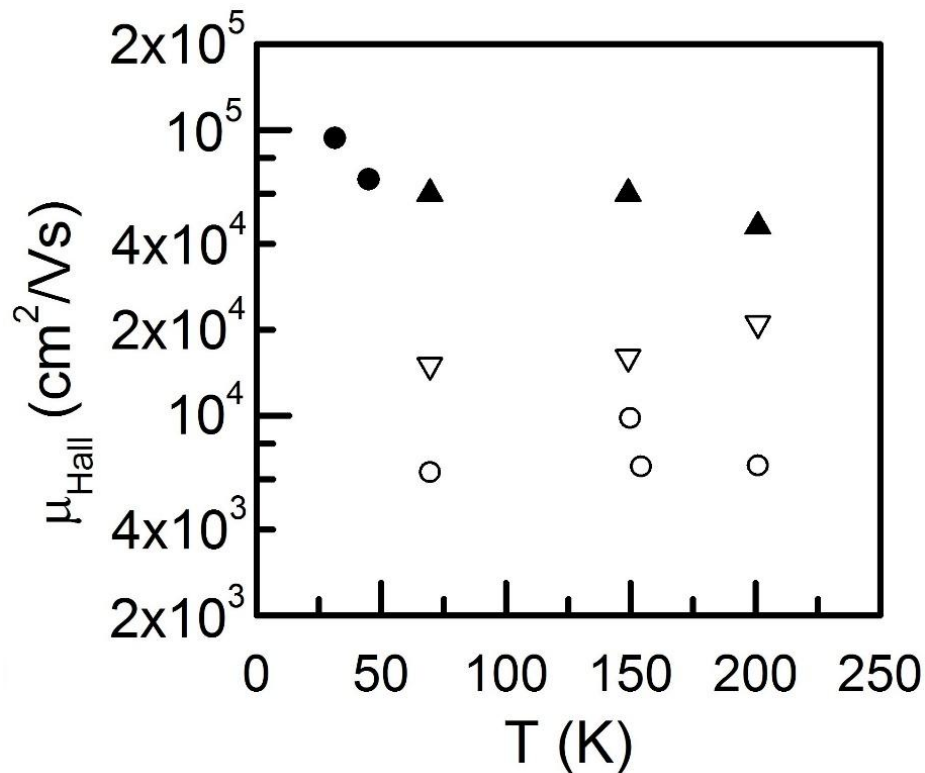


Рисунок 4.25. Залежність рухомості μ зразка В від температури: розрахунок за формулами (1.6), (1.9) та (1.10) для діапазонів температур I (●) та II, III (○); ▲ та △ – розрахунок згідно теорії [94].

Також було визначено, що параметр r дорівнює одиниці. Таким чином, можна вважати, що внесок у провідність обох каналів незалежний та адитивний.

Висновки до четвертого розділу

Досліджено транспортні властивості зразків, що утворені нанокристалітами дисиліциду хрому, розташованими в площині (111) матричного кристалу кремнію, який має різний тип провідності підкладки. Для цього виміряно опір, магнітоопір та е.р.с. Холла в інтервалі температур 10 К – 300 К та магнітних полях до 5 Тл.

З'ясовано, що транспорт носіїв заряду в досліджених зразках здійснюється нетривіальним способом, що проявляється в особливостях на температурних залежностях опору.

Виявлено, що дослідженні зразки при низьких температурах мають велику для таких неупорядкованих систем рухомість носіїв заряду.

Також при низьких температурах в досліджених об'єктах спостерігається гігантський магнітоопір, величина якого різко зменшується з ростом температури.

Запропоновано модель провідності для двовимірної провідної системи, що утворена нанокристалітами, розташованими в одній кристалографічній площині напівпровідникового кристалу. Ця модель дозволяє пояснити незвичайну поведінку кінетичних характеристик вивчених зразків при низьких температурах. При більш високих температурах в провідності досліджених зразків додатково з'являється внесок матричного кристалу.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що при низьких температурах в провідних системах на основі багатостінних вуглецевих нанотрубок до та після модифікації різними методами важливими стають квантові поправки до провідності, які пов'язані зі слабкою локалізацією носіїв заряду та електрон-електронною взаємодією.
2. Вивчено вплив модифікації вуглецевих нанотрубок методом функціоналізації та допуванням на їх транспортні властивості. Встановлено, що опір вуглецевих нанотрубок після процесу функціоналізації зростає незначно через зміну їх поверхні та підвищення контактного опору, а допування чистих нанотрубок атомами азоту призводить до зниження опору приблизно у 6 разів за рахунок появи додаткових носіїв заряду.
3. Експериментально визначено концентрацію та рухомість носіїв заряду в квазідвовимірних провідних системах на основі кристалу кремнію різного типу провідності з вбудованими в його площину нанокристалітами дисиліциду хрому CrSi_2 . З'ясовано, що рухомість носіїв заряду швидко росте зі зменшенням температури та при низьких температурах її величина є дуже великою для таких неоднорідних систем (приблизно $2,5 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при температурі 25 К), що пояснено в рамках запропонованої моделі транспорту носіїв заряду по утвореним зарядженими нанокристалітами квантовим ямам на дні зоні провідності.
4. Виявлена незвичайна поведінка магнітоопору квазідвовимірних провідних систем на основі кристалу кремнію різного типу провідності з вбудованими в його площину нанокристалітами CrSi_2 . Визначено, що при низьких температурах (25 – 40 К) опір лінійно залежить від величини магнітного поля, з підвищенням температури величина магнітоопору зменшується та магнітоопір проявляє від'ємний характер. Ці ефекти свідчать про складний характер транспорту носіїв заряду в зразках, та пояснені запропонованою моделлю переносу заряду з урахуванням впливу нанокристалітів CrSi_2 на енергетичний спектр матричного кристалу кремнію.
5. З'ясовано, що в системах на основі кремнію різного типу провідності з вбудованими нанокристалітами дисиліциду хрому CrSi_2 наявні два канали

транспорту носіїв заряду. Ці канали пов'язані з шаром нанокристалітів і матричним кристалом кремнію, та їх вплив на провідність залежить від температури.

ПОДЯКИ

Висловлюю щире подяку своєму науковому керівнику, доктору фізико-математичних наук, професору Колесніченко Юрію Олексійовичу, доктору фізико-математичних наук Андрієвському Володимирі Васильовичу, кандидату фізико-математичних наук Беркутову Ігорю Борисовичу, професору Комніку Юрію Федоровичу за всебічну підтримку та поміч в роботі.

Виказую подяку Гречневу Геннадію Євгеновичу, Юзефович Ользі Ігорівні, Кудрявцевій Ксенії Олександрівні за професійне, добре ставлення.

Дуже вдячний Беркутовій Олені Олександрівні, Гальцову Миколаю Миколайовичу, Романцовій Олесі Олегівні за допомогу та підтримку.

В цілому хочу подякувати всьому відділу транспортних властивостей провідних та надпровідних систем за плідні дискусії та підтримку при виконанні роботи.

Усім співавторам висловлюю подяку за плідну працю та надання матеріалів для дослідження.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников, Физика полупроводников (Наука, Москва, 1977).
2. А.И. Ансельм, Введение в теорию полупроводников (Наука, Москва, 1978).
3. Т.А. Полянская, Ю.В. Шмарцев, ФТП 23, 3 (1989).
4. Дж. Бардин, УФН 25, 19 (1941).
5. Г.И. Епифанов, Физика твердого тела (Высшая школа, Москва, 1977).
6. Дж. Займан, Принципы теории твердого тела (Мир, Москва, 1974).
7. А.Я. Шик, Л.Г. Бакуева, С.Ф. Мусихин, С.А. Рыков, Физика низкоразмерных структур (Наука, Санкт-Петербург, 2001).
8. Ю.Ф. Огрин, В.Н. Луцкий, М.И. Елинсон, Письма ЖЭТФ 3, 114 (1966).
9. Ю. Ф. Комник, Е. Б. Бухштаб, ЖЭТФ 54, 63 (1968).
10. В. А. Шкловский, В. И. Белецкий, Локализация и мезоскопические эффекты в металлах при низких температурах (ХНУ имени В.Н. Каразина, Харьков, 2012).
11. В.Ф. Гантмахер, Электроны в неупорядоченных средах (Физматлит, Москва, 2005).
12. А.А. Абрикосов, Основы теории металлов (Наука, Москва, 1987).
13. В.Ю. Каширин, Ю.Ф. Комник, О.А. Миронов, Ч.Дж. Эмелеус, Т.Э. Волл, ФНТ 22, 1174 (1996).
14. В. L. Al'tshuler, A. G. Aronov, A. I. Larkin, and D. E. Khmel'nitskil, Zh. Eksp, Teor. Fiz. 81, 768 (1981).
15. Ю.Ф. Комник, В.Ю. Каширин, ФНТ 20, 1148 (1994).
16. Yu.F. Komnik, E.I. Bukhshtab, A.V. Butenko and V.V. Andrievsky, Solid State Communications 44, 865 (1982).
17. Ю.Ф. Комник, В. В. Андриевский, И. Б. Беркутов, С.С. Крячко О.А. Миронов, Т.Э. Волл, ФНТ 26, 829 (2000).
18. C. Schöenberger, A. Bachtold, C. Strunk, J.-P. Salvetat, and L. Forró, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process 69, 283 (1999).

19. Е.А. Беленков, В.В. Ивановская, А.Л. Ивановский, Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы (УрО РАН, Екатеринбург, 2008).
20. А.В. Елецкий, УФН **167**, 945 (1997).
21. S. Iijima, Nature **354**, 56 (1991).
22. А.В. Елецкий, УФН **177**, 233 (2007).
23. С. В. Мищенко, А.Г. Ткачев, Углеродные материалы. Производство, свойства, применение (Машиностроение, Москва, 2008).
24. T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H. Hiura, J.W. Bennett, H.F. Ghaemi and T. Thio, Nature **382**, 54 (1996).
25. А.О. Плющ, А.А. Сокол, К.Н. Лапко, П.П. Кужир, Ю.В. Федосеева, А.И. Романенко, О.Б. Аникеева, Л.Г. Булушева, А.В. Окотруб, ФТТ **56**, 2446 (2014).
26. R. Czerw, M. Terrones, J.-C. Charlier, X. Blase, B. Foley, R. Kamalakaran, N. Grobert, H. Terrones, D. Tekleab, P. M. Ajayan, W. Blau, M. Rühle, and D. L. Carroll, Nano Letters **1**, 457 (2001).
27. Y. Miyamoto, M.L. Cohen, and S.G. Louie, Solid State Comm **102**, 605 (1997).
28. Y.M. Choi, D.S. Lee, R. Czerw, P. W. Chiu, N. Grobert, M. Terrones, M. Reyes-Reyes, H. Terrones, J.-C. Charlier, P. M. Ajayan, S. Roth, D. L. Carroll, and Y.-W. Park, Nano Letters **3**, 839 (2003).
29. S. H. Lim, H. I. Elim, X. Y. Gao, A. T. S. Wee, W. Ji, J. Y. Lee, and J. Lin, Phys. Rev. B **73**, 045402 (2006).
30. Shi Jianhao, Zhao Tong, Li Xuechao, Huo Meng and Wan Rundong, Journal of Semiconductors **37**, 032002-1 (2016).
31. Yan-Rong He, Feng Du, Yu-Xi Huang, Li-Ming Dai, Wen-Wei Li and Han-Qing Yu, J. Mater. Chem. A **4**, 1632 (2016).
32. Q. Li, M. Zaiser, V. Koutsos, Phys Status Solidi A **201**, 89 (2004).
33. K. Awasthi, A. Srivastava, O.N. Srivastava, J.Nanosci **5**, 1616 (2005).
34. S.H. Jeong, J.H. Ko, J.B. Park, W. Park, J. Am. Chem. Soc **126**, 15982 (2004).
35. O. Chauvet, J.M. Benoit, B. Corraze, Carbon **42**, 949 (2004).
36. N.G. Sahoo, S. Rana, J.W. Cho, L. Li, S.H. Chan, Progress in polymer science **35**, 837 (2010).

37. D. G. Zarate-Triviño, E. Prokhorov, G. Luna-Bárceñas, J. Mendez-Nonell, J. B. González-Campos, E. Elizalde-Peña, Josué D. Mota-Morales, P. Santiago-Jacinto, M. Terrones, S. Gómez-Salazar, S. M. Nuño-Donlucas, I. C. Sanchez, *Chemistry and Physics* **155**, 252 (2015).
38. Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников* (Наука, Москва, 1979).
39. Н. Мотт, Э. Девис, *Электронные процессы в некристаллических веществах* (Мир, Москва, 1982).
40. R. J. Sladek. *J. Phys, Chem. Sol.* **5**, 157 (1958).
41. N. F. Mott, *J. Non-Cryst. Solids.* **1**, 1 (1968).
42. B. Gudden, W. Schottky, *Z. Tech. Phys* **16**, 323 (1935).
43. Bush G., Labhart H. *Helv, Phys. Acta* **14**, 463 (1946).
44. C. S. Hung and J. R. Gliessman, *Phys. Rev.* **96**, 1226 (1954).
45. A.I. Yakimov, C. J. Adkins, R. Boucher, A. V. Dvurechenskii, A. I. Nikiforov, O. P. Pchelyakov, G. Biskupski, *Phys. Rev. B* **59**, 12598 (1999).
46. Cherie R. Kagan, Efrat Lifshitz, Edward H. Sargent, Dmitri V. Talapin, *Science* **353**, 885 (2016).
47. L. Vescan, T. Stoica, *Journal of Luminescence* **80**, 485 (1999).
48. Tae-Ho Kim, Kyung-Sang Cho, Eun Kyung Lee, Sang Jin Lee, Jungseok Chae, Jung Woo Kim, Do Hwan Kim, Jang-Yeon Kwon, Gehan Amaratunga, Sang Yoon Lee, Byoung Lyong Choi, Young Kuk, Jong Min Kim & Kinam Kim, *Nat Photonics* **5**, 176 (2011).
49. W. Zhang, H. Lim, M. Taguchi, S. Tsao, B. Movaghar, and M. Razeghia, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 191103 (2005)
50. B.S. Kim, J. Hong, B. Hou, Y. Cho, J.I. Sohn, S.N. Cha, J.M. Kim, *Applied Physics Letters* **109**, 063901 (2016).
51. Р. Смит, *Полупроводники* (Мир, Москва, 1982).
52. N.G. Galkin, T.V. Velitchko, S.V. Skripka, A.B. Khrustalev, *Thin Solid Films* **280**, 211 (1996)

53. А.В. Кривошеева, В.Л. Шапошников, А.Е. Кривошеев, А.Б. Филонов, В.Е. Борисенко, ФТП **37**, 402 (2003).
54. О. Лоунаσμαа, УФН **103**, 367 (1971).
55. А. Роуз-Инс, Техника низкотемпературного эксперимента (Мир, Москва, 1966).
56. М. П. Орлова, О. Ф. Погорелова, С. А. Улыбин, Низкотемпературная термометрия (Энергоатомиздат, Москва, 1987).
57. Э. Линтон, Сверхпроводимость (Мир, Москва, 1964).
58. У. Сэмпсон, П. Крейг, М. Стронгин, УФН **93**, 703 (1967).
59. М. Г. Кремлев, УФН **93**, 675 (1967).
60. Б.М. Горкунов, С.Г. Львов, А.А. Тищенко, Измерение параметров электрических цепей (НТУ «ХПИ», Харьков, 2014).
61. P. Szroeder, N. G. Tsierkezos, P. Scharff, and U. Ritter, Carbon **48**, 4489 (2010).
62. U. Ritter, N. G. Tsierkezos, Y. I. Prylutskyy, L. Y. Matzui, V.O. Gubanov, M. O. D. M. M. Bily, and M. O. Davydenko, J.Mater. Sci. **47**, 2390 (2012).
63. I. Ovsiienko, T. Len, L. Matzui, V. Tkachuk, I. Berkutov, I. Mirzoiev, Y. Prylutskyy, N. Tsierkezos, U. Ritter, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik **47**, 254 (2016).
64. I. Ovsiienko, O. Lazarenko, L. Matzui, O. Brusylovets, F. Le Normand, A. Shames, Phys. Status Solidi A **211**, 2765 (2014).
65. N.G. Galkin, L. Dozsa, T.V. Turchin, D.L. Goroshko, B. Pecz, L. Toth, L. Dobos , N.Q. Khanh and A.I. Cherednichenko, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 506204 (2007).
66. N. G. Galkin, Thin Solid Films **515**, 8179 (2007).
67. L. Y. Matzui, I. V. Ovsienko, T. A. Len, Y. I. Prylutskyy, and P. Scharff, Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct **13**, 259 (2005).
68. I. Ovsienko, T. Len, L. Matzui, Y. Prylutskyy, P. Eklund, F.Normand, U. Ritter, and P. Scharff, Physica E **37**, 78 (2007).
69. G. E. Grechnev, V. A. Desnenko, A. V. Fedorchenko, A. S. Panfilov, Y. A. Kolesnichenko, L. Y. Matzui, M. I. Grybova, Y. I. Prylutskyy, U. Ritter, and P. Scharff, Low Temp. Phys. **36**, 1086 (2010).

70. U. Ritter, P. Scharff, G. E. Grechnev, V. A. Desnenko, A. V. Fedorchenko, A. S. Panlov, Y. I. Prylutskyy, and Y. Kolesnichenko, *Carbon* **49**, 4443 (2011).
71. I. V. Ovsienko, T. A. Len, L. Yu. Matsuy, Yu. I. Prylutskyy, I. B. Berkutov, V. V. Andrievskii, Yu. F. Komnik, I. G. Mirzoiev, G. E. Grechnev, Yu. A. Kolesnichenko, R. Hayn and P. Scharff, *Physica Status Solidi B* **252**, 1402 (2015).
72. I. V. Ovsienko, T. A. Len, L. Y. Matzui, Y. I. Prylutskyy, U. Ritter, P. Scharff, F.L. Normand and P. Eklund, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **468**, 289 (2007)
73. P. Wallace, *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947).
74. B. Altshuler, A. Aronov, M. Gershenson, and Y. Sharvin, *Soviet Science Review A* **9**, 223 (1987).
75. J. M. Higgins, R. H. Ding, J. P. De Grave and S. Jin, *Nano Lett.* **10**, 1605 (2010).
76. V.E. Borisenko (ed), *Semiconducting Silicides* (Springer, New York, 2000).
77. N. I. Plusnin, N.G. Galkin, A.N. Kamenev, V.G Lifshits., and S.A. Lobachev, *Phys. Chem. Mech. Surf.* **2**, 55 (1989).
78. F. Zhou, J. Szczech, M. T. Pettes, A. L. Moore, S. Jin and L. Shi, *Nano Lett.* **7**, 1649 (2007)
79. J. R. Szczech, A. L. Schmitt, M. J. Bierman and S. Jin, *Chem. Mater.* **19**, 3238 (2007).
80. Н. П. Степина, И. А. Верхушин , А. В. Ненашев, А. В. Двуреченский, *Письма в ЖЭТФ* **102**, 344 (2015).
81. Prashant V. Kamat, Gregory D. Scholes. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 584 (2016).
82. E.-T. Kim, A. Madhukar, Z. Ye, and J.C. Campbell, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3277 (2004)
83. Н.Г. Галкин, Д.Л. Горошко, А.В. Конченко, Е.С. Захарова, С.Ц. Кривошапов, *Физика и техника полупроводников* **34**, 827 (2000).
84. Yu. F. Komnik, V. V. Andrievskii, I. B. Berkutov, I. G. Mirzoiev, N. G. Galkin, D. L. Goroshko, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **64**, 165 (2014).
85. V. V. Andrievskii, Yu. F. Komnik, I. B. Berkutov, I. G. Mirzoiev, N. G. Galkin and D. L. Goroshko, *Physica Status Solidi B* **251**, 601 (2014).

86. В.С. Фоменко, Эмиссионные свойства материалов (Наукова думка, Киев, 1981).
87. Е.М. Баскин, Л.И. Магарилл, М.В. Энтин, ЖЭТФ **75**, 723 (1978) [Sov. Phys. JETP, **48**, 365 (1978)].
88. A.D. Mirlin, D.G. Polyakov, F. Evers, and P. Wölfle, Phys. Rev. Lett. **87**, 126805 (2001).
89. В. Л. Нгуен, Б.З. Спивак, Б.И. Шкловский, Письма в ЖЭТФ, **41**, 35 (1985).
90. M. E. Raikh, Solid State Commun. **75**, 935 (1990).
91. В. Ю. Каширин, Ю.Ф. Комник, Вит.Б. Красовитский, О.А. Миронов, О.Н. Макаровский, Ч. Дж. Эмелиус, Т.Э. Волл, ФНТ **22**, 1166 (1996).
92. Y. Toyozawa, J. Phys. Soc. Japan **17**, 986 (1962).
93. I. V. Berkutov, V. V. Andrievskii, I. G. Mirzoiev, Yu. F. Komnik, N. G. Galkin, D. L. Goroshko, Вісник ХНУ, серія «Фізика» **23**, 110 (2015).
94. E. Zaremba, Phys. Rev. B **45**, 14143 (1992).

ДОДАТОК

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових журналах:

1. Komnik Yu. F. The 2D conducting system formed by nanocrystallites CrSi_2 in the (111) plane of silicon: new object / Yu. F. Komnik, V. V. Andrievskii, I. B. Berkutov, **I. G. Mirzoiev**, N. G. Galkin, D. L. Goroshko // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures – 2014. – V. 64 – P. 165–168.
2. Andrievskii V. V. Kinetic properties of the two-dimensional conducting system formed by CrSi_2 nanocrystallites in plane (111) of silicon / V. V. Andrievskii, Yu. F. Komnik, I. B. Berkutov, **I. G. Mirzoiev**, N. G. Galkin and D. L. Goroshko // Physica Status Solidi B – 2014. – V. 251, № 3 – P. 601–608.
3. Berkutov I. B. The galvanomagnetic properties of two-dimensional conducting systems formed by nanocrystallites CrSi_2 in the plane (111) of Si single crystals with a different type of conductivity / I. B. Berkutov, V. V. Andrievskii, **I. G. Mirzoiev**, Yu. F. Komnik, N. G. Galkin, D. L. Goroshko // Вісник ХНУ, серія «Фізика» – 2015. – В. 23 – С. 110-116.
4. Ovsienko I. V. Magnetoresistance and electrical resistivity of N-doped multi-walled carbon nanotubes at low temperatures / I. V. Ovsienko, T. A. Len, L. Yu. Matsuy, Yu. I. Prylutskyu, I. B. Berkutov, V. V. Andrievskii, Yu. F. Komnik, **I. G. Mirzoiev**, G. E. Grechnev, Yu. A. Kolesnichenko, R. Hayn and P. Scharff // Physica Status Solidi B – 2015 – V. 252, № 6 – P.1402–1409.
5. Ovsienko I. Magnetoresistance of functionalized carbon nanotubes / I. Ovsienko, T. Len, L. Matzui, V. Tkachuk, I. Berkutov, **I. Mirzoiev**, Y. Prylutskyu, N. Tsierkezos, U. Ritter // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik – 2016 – V. 47, № 2-3 – P. 254-262.

Тези доповідей на наукових конференціях:

6. Berkutov I. B. Peculiarities of the Temperature Dependence of Resistance of Silicon Based Geterosystems with incorporated Chromium Disilicide Nanocrystallites / I. B. Berkutov, **I. G. Mirzoiev**, V. V. Andrievskii, Yu. F. Komnik, N. G. Galkin // III International Conference for Young Scientists Low Temperature Physics (ICYS–LTP–2012), 14 – 18 May 2012: book of abstract. – Ukraine, Kharkov, 2012. – P. 53.
7. Berkutov I. B. The quasi 2D conducting system based on silicon crystal with CrSi_2 nanocrystallites buried in the (111) Si plane / I. B. Berkutov, V. V. Andrievskii, Yu. F. Komnik, **I. G. Mirzoiev**, N. G. Galkin, D.L. Goroshko // IV International Conference for Young Scientists Low Temperature Physics (ICYS–LTP–2013), 3-7 June, 2013: book of abstract. – Ukraine, Kharkov 2013. – P. 125.
8. Tkachuk V. Ya. Influence of the functionalization of the kinetic properties of carbon nanotube / V. Ya. Tkachuk, I. V. Ovsienko, T. A. Len, L. Yu Matsuy, I. B. Berkutov, **I. G. Mirzoiev**, Yu. I. Prylutskyu, U. Ritter // Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and Nanobiotechnology, 21-25 September 2015: book of abstract. – Ukraine, Kyiv, 2015. – P. 197.
9. Беркутов И.Б. Двумерные системы нанокристаллитов CrSi_2 , расположенные в плоскости (111) кремния: особенности транспорта носителей заряда / И. Б. Беркутов, **И. Г. Мирзоев**, В. В. Андриевский, Ю. Ф. Комник, Н. Г. Галкин, Д. Л. Горошко // XII міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 1-4 грудня 2015: тези доповідей. – Україна, Харків, 2015. – С. 24.

Основні результати дисертації були апробовані шляхом представлення в усній та постерній формі на конференціях, що зазначені в пунктах [6 – 9] цього додатку

в наступних установах: Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України (м. Харків), Київський національний університет ім. Тараса Шевченка МОН України (м. Київ), Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна МОН України (м. Харків); а також доповідями на семінарах відділу транспортних властивостей провідних та надпровідних систем.