

Влияние структуры на низкотемпературную электрическую проводимость углеродных нанокompозитных температурных сенсоров

В.В. Вайнберг, А.С. Пилипчук, В.Н. Порошин, Ю.Н. Гуденко

Институт физики НАН Украины, г. Киев, 03028, Украина

А.С. Николенко

Институт физики полупроводников НАН Украины, г. Киев, 03028, Украина

E-mail: Nikolenko_mail@ukr.net

Статья поступила в редакцию 5 апреля 2019 г., после переработки 7 мая 2019 г., опубликована онлайн 27 августа 2019 г.

В широком интервале температур (300–1,8 К) исследована электрическая проводимость углеродных нанокompозитных ТВО резисторов, используемых в качестве температурных сенсоров. Установлено, что при температурах ниже 77 К, где проводимость имеет прыжковый характер, вид ее температурной зависимости для резисторов, имеющих разное сопротивление при комнатной температуре, различный. Измерения спектров комбинационного рассеяния показали, что резисторы отличаются размером наночастиц углерода в композитном материале проводящей области и его дисперсией вдоль направления протекания тока. Из измеренных зависимостей проводимости от температуры и величины приложенного электрического поля, в условиях разогрева носителей тока полем, определены длины локализации носителей, которые почти на два порядка превышают размеры углеродных наночастиц. Наблюдаемые особенности проводимости объясняются неоднородностью распределения углерода в композите с образованием скоплений наночастиц с квазиметаллической проводимостью, в то время как между скоплениями проводимость имеет прыжковый характер.

Ключевые слова: углеродные нанокompозиты, электропроводимость, низкие температуры, прыжковая проводимость.

Введение

Композитные температурные сенсоры, состоящие из углерода в виде наноразмерных частиц (~ 4%), окиси алюминия (~ 90%) и связующего материала (~ 6%), известные как ТВО резисторы, широко используются в криотермометрии [1–5]. Они имеют большую термочувствительность в диапазоне от 300 до 0,1 К [2,5], малое, не зависящее от ориентации магнитного поля, магнитосопротивление, которое в магнитных полях до 15 Тл не превышает 14% при 4,2 К [4,5]. Кроме этого, такие сенсоры имеют тепловой отклик ~ 1 мс [1] при 4,2 К, механически прочные, радиационно стойкие и их параметры мало изменяются при многократном термоциклировании до 4,2 К [1,3,5].

Наиболее часто для криогенной термометрии используются резисторы, имеющие сопротивление при

комнатной температуре порядка (1000 ± 100) Ом. Электрическая проводимость таких резисторов исследовалась, главным образом, при температурах ниже температуры жидкого азота вплоть до сверхнизких температур 0,1 К (см., например, [2]) и было показано, что она имеет прыжковый характер. Для таких резисторов при температурах 4,2 К и $T < 0,3$ К подробно изучено магнитосопротивление [4–6]. В зависимости от температуры наблюдалось отрицательное или положительное магнитосопротивление и разная его зависимость от магнитного поля. Для температур жидкого гелия в [6] было показано, что величина магнитосопротивления значительно уменьшается с ростом напряжения смещения на резисторе, что объяснено разогревом носителей тока электрическим полем.

В настоящей работе показано, что механизм прыжковой проводимости и, следовательно, вид температур-

ной зависимости в значительной мере определяется структурой нанокompозита: размером углеродных наночастиц и их дисперсией в проводящей области резистора в направлении протекания электрического тока.

Детали эксперимента

Исследовались ТВО резисторы, имеющие разное сопротивление (1000 и 5140 Ом) при комнатной температуре и разный температурный коэффициент сопротивления ($R_{4,2\text{ К}}/R_{300} = 3,5$ и $11,7$ соответственно). Длина токопроводящей области резисторов в направлении протекания тока составляла 0,8 и 1,6 см, в то время как ширина и толщина ее были 0,25 и 0,15 см и 0,37 и 0,22 см для резисторов первого и второго типов соответственно.

Измерялись температурная зависимость сопротивления $R(T)$ резисторов в диапазоне температур от 300 до 1,8 К и зависимость протекающего через резистор тока от величины приложенного напряжения (вольт-амперные характеристики (ВАХ)) при различных фиксированных температурах от 77 до 4,2 К. Измерения $R(T)$ проводились в режиме постоянного тока, величина которого устанавливалась равной 10 либо 100 мкА в зависимости от сопротивления резистора. Постоянное электрическое напряжение на резисторе и величина тока измерялись мультиметром Keithley2000.

При измерении ВАХ на резистор подавалось электрическое напряжение в виде импульсов прямоугольной формы с частотой следования порядка 1 Гц. Длительность импульсов составляла 1–2 мкс, амплитуда изменялась от 0 до 1000 В. Использование импульсного режима позволило избежать заметного джоулева разогрева резистора. Форма и амплитуда импульсов напряжения и тока через резистор фиксировались цифровым осциллографом PCS500 (Velleman Instruments) с дискретностью выборки 20 нс.

Выходные сигналы с осциллографа и мультиметра подавались в компьютер для обработки в процессе измерений. Измерения проводились в гелиевом криостате, где температура стабилизировалась с точностью не хуже 0,1 К. Измерение ее проводилось германиевым термометром марки КГГ [7].

Для определения структуры нанокompозитного материала проводящей области резистора (размера углеродных наночастиц и его пространственной дисперсии) измерялись спектры комбинационного рассеяния света в области изменения длин волн от 500 до 2000 см^{-1} . Спектры измерялись в геометрии «рассеяние назад» с помощью тройного спектрометра T-64000 Horiba Jobin-Yvon. Возбуждающим излучением являлось излучение Ar-Kr лазера с длиной волны 488 нм (мощность ~ 1 мВт). Размер пятна лазерного излучения на резисторе составлял ~ 1 мкм. Его перемещение по поверхности резистора осуществлялось с шагом порядка нескольких мкм.

Результаты и обсуждение

Измеренные зависимости сопротивления резисторов от температуры приведены на рис. 1. Их анализ показывает, что для обоих типов резисторов при температурах меньших 77 К эта зависимость хорошо описывается следующим выражением:

$$R \sim \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^n, \quad (1)$$

где $n < 1$, что характерно для прыжковой проводимости по локализованным состояниям с переменной длиной прыжка.

Для резисторов первого типа при температурах вплоть до минимальной (1,8 К) показатель n близок к $1/2$ (рис. 2 (а)), а значение характеристического параметра $T_0 = \sim 5,3$ К. Для резисторов второго типа зависимость с показателем $n \approx 1/2$ имеет место лишь при температурах ниже 4,2 К. При этом параметр $T_0 = \sim 42,96$ К. При температурах выше 4,2 К показатель n близок к $1/4$. Это видно на рис. 2(б), где для данных резисторов приведена зависимость сопротивления $\lg R$ от $T^{-1/4}$ и $T^{-1/2}$.

Величина параметра T_0 в этом случае составляет 498,7 К.

Наблюдаемая зависимость (1) с $n = 1/2$ обычно связывается с моделью прыжковой проводимости с вкладом эффекта «мягкой» кулоновской щели в плотности локализованных состояний вблизи уровня Ферми, происхождение которой связано с корреляцией энергии заполненных и свободных состояний, принимающих участие в прыжковом транспорте носителей заряда (модель Шкловского–Эфроса [8]). Для такого механизма параметр T_0 в (1) записывается в виде

$$T_0 = \frac{6,2e^2}{ka}, \quad (2)$$

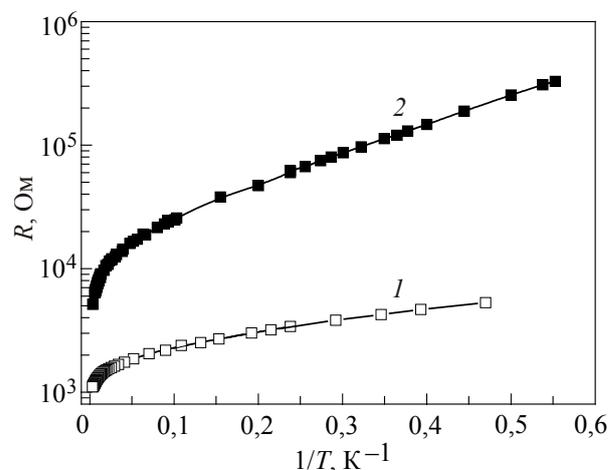


Рис. 1. Температурные зависимости сопротивления резисторов первого (1) и второго (2) типов.

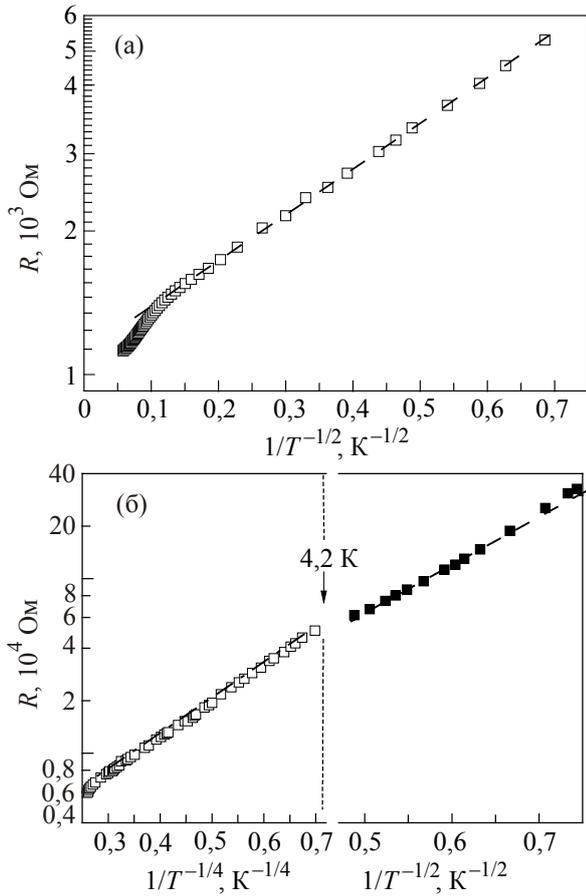


Рис. 2. (а) Температурная зависимость сопротивления резистора первого типа в координатах закона Шкловского–Эфроса. (б) Два участка температурной зависимости сопротивления резистора второго типа в координатах законов Мотта и Шкловского–Эфроса.

где e — заряд электрона, κ — диэлектрическая проницаемость, a — радиус локализации носителей, характеризующий перекрытие волновых функций локализованных носителей заряда, участвующих в прыжковой проводимости.

Эта модель дает значение радиуса локализации $a \approx 2$ и $0,24$ мкм для резисторов первого и второго типа соответственно (диэлектрическая проницаемость для оксида алюминия-корунда равна $\kappa = 10$).

Зависимость типа (1) с $n = 1/4$ получается при рассмотрении прыжковой проводимости в модели Мотта [9], где плотность локализованных состояний не зависит от энергии. В этом случае выражение для параметра T_0 имеет вид

$$T_0 = \frac{21,6}{g(E_F)a^3}, \tag{3}$$

где $g(E_F)$ — плотность электронных состояний на уровне Ферми.

Поскольку величина $g(E_F)$ неизвестна, оценим радиус локализации носителей из зависимости сопротивления резистора от величины приложенного электрического поля F в области полей, когда вследствие разогрева носителей полем отсутствует зависимость сопротивления от температуры [10]:

$$R \sim \exp\left(\frac{F_0}{F}\right)^{1/4}, \quad F_0 = \frac{CT_0}{ea}, \tag{4}$$

где C — коэффициент порядка 1.

На рис. 3 приведены зависимости сопротивления резисторов второго типа от величины приложенного электрического поля в координатах $\ln R - F^{-1/4}$ для температур от 4,2 до 14,5 К.

Видно, что с ростом поля зависимость сопротивления от температуры пропадает. Для наиболее низкой температуры она линейная в таких координатах в интервале электрических полей 200–750 В/см. Это позволяет определить значение $F_0 = 2296$ В/см. Тогда, используя значение T_0 , определенное для слабых, не греющих носители полей, получаем величину радиуса локализации $a = 0,19C$ мкм, что хорошо согласуется с $a = 0,24$ мкм, полученным нами ранее для случая низких температур, где наблюдается зависимость $R(T) \sim \exp(T_0/T)^{1/2}$.

Чтобы установить связь характера проводимости и структуры нанокompозита, образующего проводящую область резистора, измерены спектры комбинационного рассеяния света (КРС) в области изменения длины рассеянного света от 500 до 2000 см^{-1} , в которой находятся характерные для углерода полосы. Спектры КРС, полученные при возбуждении разных участков проводящей области, для обоих типов резисторов показаны на рис. 4.

Во всех спектрах наблюдаются две полосы $D(A_{1g})$ и $G(E_{2g})$ с частотами ~ 1360 и 1600 см^{-1} , соответствующие

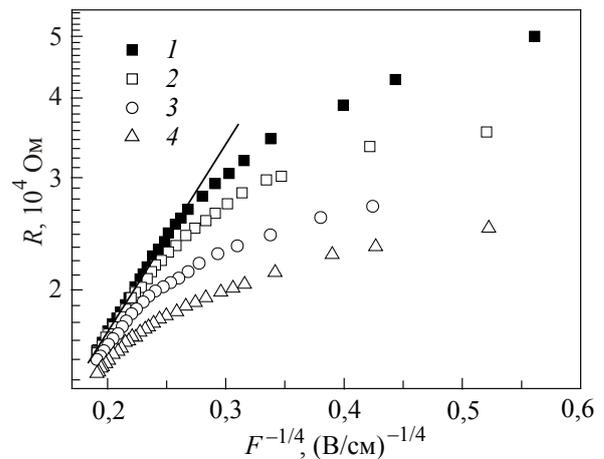


Рис. 3. Зависимость сопротивления резисторов второго типа от величины приложенного электрического поля при различных температурах T , К: 4,2 (1); 6,6 (2); 10,0 (3); 14,5 (4).

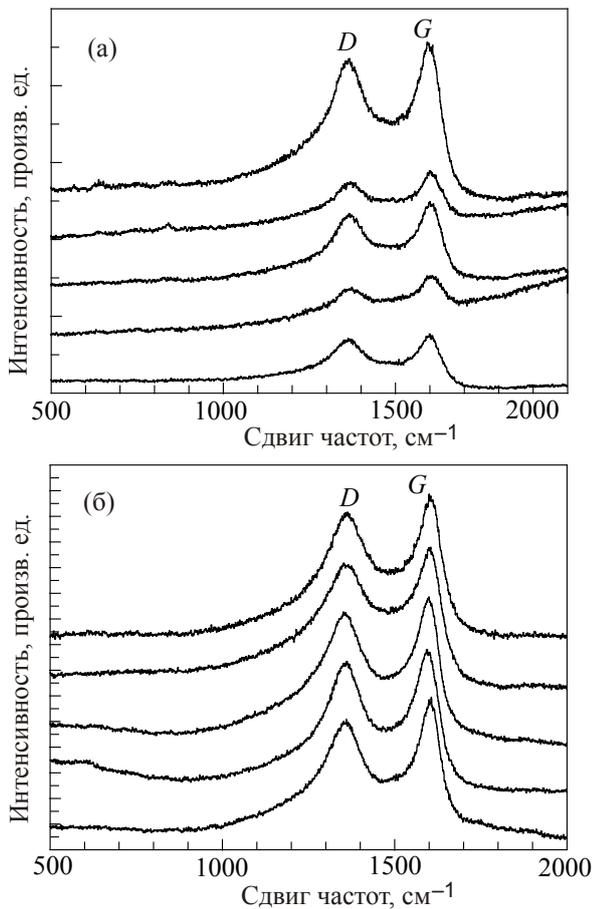


Рис. 4. Спектры КРС резисторов первого (а) и второго (б) типов для разных участков проводящей области.

щие колебательным модам кластеров sp^2 -фазы углерода [11]. Эти кластеры представляют собой углеродные включения (частички), расположенные в диэлектрической матрице корунда. Полоса G соответствует валентным колебаниям связей углеродной графитоподобной структуры, а полоса D характеризует структурное разупорядочение. Отношение интегральных интенсивностей полос I_G/I_D определяет, согласно [12], размер кластеров L_a (частичек углерода):

$$L_a = (2,4 \cdot 10^{-10}) \cdot \lambda_l^4 [\text{nm}] \cdot (I_D/I_G)^{-1}. \quad (5)$$

В табл. 1 приведены параметры полос и вычисленные по (5) размеры частичек углерода в разных участках проводящего слоя резисторов обоих типов.

Из приведенных в табл. 1 данных следует, что нанокompозит, который образует проводящую область, для обоих типов резистора сильно неоднородный по размеру частиц углерода. При этом для резистора первого типа частицы углерода имеют больший размер (от 6,8 до 8,7 нм), чем для резисторов второго типа (от 4,7 до 6,6 нм). Средний размер частиц отличается почти на 40%. Разброс размера частиц относительно среднего размера составляет ~ 12 и 23% для первого и второго

типов соответственно. Этот разброс характеризует степень разупорядочения (дисперсию) размеров углеродных частиц в нанокompозите.

Если считать, что частицы углерода однородно распределены по объему нанокompозита, то легко оценить средние объемы наночастиц и их среднюю массу. Для значения плотности углерода 330 кг/м^3 средняя масса углеродной частицы равна $8 \cdot 10^{-20}$ и $3,1 \cdot 10^{-20}$ г для нанокompозита резистора первого и второго типов, а их объемы составляют $2,4 \cdot 10^{-19}$ и $9,4 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3$. Масса углеродных частиц в нанокompозите $\sim 4\%$ от массы корунда. Поэтому концентрация однородно распределенных частиц углерода равна приблизительно $1,61 \cdot 10^{17}$ и $4,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и, следовательно, среднее расстояние между ними ~ 18 и $6,2$ нм для резисторов первого и второго типов соответственно. Таким образом, при таком предположении расстояние между углеродными частицами меньше, чем оцененный нами радиус локализации носителей. Отсюда следует, что проводимость должна иметь металлический, а не прыжковый характер, который наблюдается в исследованных ТВО резисторах.

В действительности же пространственное распределение углеродных частиц в нанокompозите неоднородное, и возможно образование областей скопления частиц, расстояния между которыми могут превышать радиус локализации носителей заряда. В этих областях состояния электронов, участвующих в проводимости, нелокализованные. Поэтому электрическая проводимость в них металлического типа. Проводимость же между областями происходит за счет прыжков носителей.

Такое рассмотрение проводимости в нанокompозитах, состоящих из проводящих включений в диэлектрической матрице, аналогично проведенному в [13] для сильнолегированных и сильнокомпенсированных полупроводников. Показано, что характер прыжковой проводимости существенно зависит от степени корреляции в расположении примесей. В частности, в случае хаотичного характера распределения температурная зависимость удельного сопротивления близка к зависимости, получаемой для прыжковой проводимости в модели Шкловского–Эфроса:

$$R_{\text{exp}}(T_0/T)^{(5/11)}, \quad (6)$$

поскольку $5/11$ не сильно отличается от $1/2$.

Представляется разумным, что пространственное распределение углеродных частиц в нанокompозите и, следовательно, образование скоплений частиц и вид скоплений зависят как от среднего размера частиц, так и величины его дисперсии. Это приводит к разной температурной зависимости прыжковой проводимости исследованных углеродных композитных ТВО резисторов.

Отметим, что структура нанокompозита исследованных резисторов близка к структуре гранулированных металлических пленок, которые представляют

Таблица 1. Параметры полос и размеры частичек углерода в разных участках проводящего слоя резисторов обоих типов

Тип резистора	Участок	D-полоса (sp^2)			G-полоса (sp^2)			I_D/I_G	L_a , нм
		ω , cm^{-1}	FWHM, cm^{-1}	I , отн. ед.	ω , cm^{-1}	FWHM, cm^{-1}	I , отн. ед.		
1	1	1364,5	154,0	99308	1604,9	80,2	58434	1,70	8,0
1	2	1363,4	129,7	182248	1596,5	79,8	98632	1,85	7,4
1	3	1367,7	121,9	51586	1602,1	78,8	25927	1,99	6,8
1	4	1366,1	147,5	82535	1600,9	71,6	46057	1,79	7,6
1	5	1367,6	115,2	25096	1602,3	72,8	16047	1,56	8,7
2	1	1355,0	153,4	7991,9	1602,6	74,8	3741,8	2,14	6,4
2	2	1356,3	145,8	8191,4	1593,8	77,9	3981,9	2,06	6,6
2	3	1353,4	155,6	8953,7	1598,	72,9	3832,2	2,34	5,8
2	4	1359,4	194,8	10438,4	1600,1	74,2	3591,1	2,91	4,7
2	5	1360,0	169,7	9497,6	1602,6	80,4	4025,2	2,36	5,8

собой хаотически расположенные в изолирующей матрице проводящие металлические включения (гранулы). Известно, что проводимость таких гранулированных пленок в широком диапазоне температур (от температур жидкого гелия до комнатной температуры) является прыжковой и ее температурная зависимость хорошо описывается выражением (1) с $n = 1/2$ [14–17]. Обычно она объясняется в рамках модели типа «кулоновской блокады», в частности, модели куннелирования [15,17], в которой параметр T_0 в (1) определяется выражением

$$T_1 \sim \frac{e^2}{\alpha k \xi}, \quad (7)$$

где α — диэлектрическая проницаемость материала, ξ — безразмерная длина локализации, определяющая спад огибающей волновой функции носителей в диэлектрике, которая равна отношению радиуса локализации к величине среднего размера гранул a .

Если воспользоваться этой моделью для исследованных углеродных нанокompозитных резисторов, то величина ξ составляет 360 и 42 для резисторов первого и второго типов соответственно. Следовательно, с учетом значений среднего размера углеродных наночастиц, приведенных в табл. 1, получается, что радиус локализации существенно превышает размер наночастиц и среднее по объему расстояние между ними. Таким образом, и рассмотренная модель проводимости приводит к выводу, что в нанокompозите существуют области скопления углеродных наночастиц, расстояние между которыми достаточно велико для переноса заряда между частицами за счет туннелирования.

Заключение

В результате исследования электрической проводимости углеродных нанокompозитных резисторов, которые используются в качестве температурных сенсоров,

обнаружена различная температурная зависимость прыжковой проводимости для резисторов с разным размером углеродных частиц и их дисперсией. Использование для описания прыжковой проводимости моделей Шкловского–Эфроса и Мотта дало значения радиуса локализации электронов, участвующих в проводимости, значительно превышающие расстояние между углеродными частицами, полученное в предположении однородного распределения частиц в нанокompозите. Наблюдаемые особенности проводимости объяснены неоднородностью распределения углерода в композите с образованием областей скопления с квазиметаллической проводимостью, в то время как между этими областями проводимость прыжкового типа.

Авторы выражают благодарность профессору О.Г. Сарбею и доктору Ю.П. Филиппову за обсуждение результатов.

1. V.I. Datskov and J.G. Weisand, *Cryog. ICEC Suppl.* **34**, 425 (1994).
2. Y.P. Filippov, G.G. Ihas, and V.V. Vainberg, *Rev. Sci. Instrum.* **80**, 094902 (2009).
3. Y.P. Filippov and T.I. Smirnova, *Cryogenics* **44**, 735 (2004).
4. M. Suesser and F. Wuechner, *Cryogenics* **40**, 235 (2000).
5. Y.P. Filippov and V.I. Shabratov, *Cryogenics* **42**, 127 (2002).
6. В.В. Вайнберг, А.С. Пилипчук, В.Н. Порошин, Ю.П. Филиппов, *ФНТ* **43**, 451 (2017) [*Low Temp. Phys.* **43**, 367 (2017)].
7. К.Н. Зиновьева, Л.И. Зарубин, И.Ю. Немиш, Ф.М. Воробкало, *Приборы и техника эксперимента* №3, 214 (1979).
8. A.L. Efros and B.I. Shklovskii, *J. Phys. C* **8**, L49 (1975).
9. N.F. Mott, *Philos. Mag.* **19**, 835 (1969).
10. Б.И. Шкловский, *ФТП* **6**, №12, 2335 (1972).
11. A.C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B* **61**, 14095.
12. A.C. Ferrari, *Solid State Commun.* **143**, 47 (2007).
13. Б.И. Шкловский, *ФТП* **7**, 112 (1973).

14. В.Ф. Гантмахер, *Электроны в неупорядоченных средах*, §8.2, Физматлит, Москва (2005).
15. M.V. Feigel'man and A.S. Ioselevich, *Pis'ma v JETP* **81**, 341 (2005).
16. Ю.Н. Овчинников, *ЖЭТФ* **131**, №2, 286 (2007).
17. I.S. Beloborodov, A.V. Lopatin, and V.M. Vinokur, *Phys. Rev. B* **72**, 125121 (2005).

Вплив структури на низькотемпературну
електричну провідність вуглецевих
нанокомпозитних температурних сенсорів

В.В. Вайнберг, А.С. Пилипчук, В.М. Порошин,
Ю.Н. Гуденко, А.С. Ніколенко

В широкому інтервалі температур (300–1,8 К) досліджено електричну провідність вуглецевих нанокомпозитних ТВО резисторів, що використовуються як температурні сенсори. Встановлено, що при температурах нижче 77 К, де провідність має стрибковий характер, вид її температурної залежності для резисторів, що мають різний опір при кімнатній температурі, різний. Вимірювання спектрів комбінаційного розсіювання показали, що резистори відрізняються розміром наночастинок вуглецю в композитному матеріалі області, що проводить, та його дисперсією вздовж напрямку протікання струму. Із вимірних залежностей провідності від температури та величини прикладеного електричного поля, в умовах розігріву носіїв струму полем, визначено довжини локалізації носіїв, які майже на два порядки перевищують розміри вуглецевих наночастинок. Особливості провідності, що спостерігаються, пояснюються неоднорідністю розподілу вуглецю в композиті з утворенням скупчень наночастинок з квазіметалевою провідністю, в той час як між скупченнями провідність має стрибковий характер.

Ключові слова: вуглецеві нанокомпозити, електропровідність, низькі температури, стрибкова провідність.

The effect of structure on the low-temperature
electrical conductivity of carbon nanocomposite
temperature sensors

V.V. Vainberg, A.S. Pylypchuk, V.N. Poroshin,
Yu.N. Gudenko, and A.S. Nikolenko

The electric conductivity of the carbon nanocomposite TVO resistors used as temperature sensors has been investigated in the wide temperature range (300–1.8 K). It is established that at temperatures less than 77 K the conductivity has a hopping nature. Its temperature dependence for resistors with different resistance at the room temperature is different. Measurements of the Raman light scattering spectra showed that the resistors differ by size of the carbon nanoparticles in the composite material of the conducting region and its dispersion along the current direction. From measured dependences of conductivity on temperature and the magnitude of applied electric field under the conditions of heating carriers by the electric field the localization lengths of carriers have been obtained. Their values are by almost two orders of magnitude larger as compared to the carbon nanoparticles size. The observed conductivity features are explained by carbon distribution inhomogeneity in the composite with formation of nanoparticle clusters within which the conductivity is quasi-metallic while between these clusters the conductivity occurs by hopping of carriers.

Keywords: carbon nanocomposite, electrical conductivity, low temperature, hopping transport.