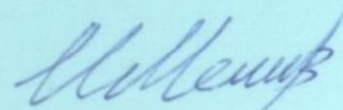


НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
ІМ. Б. І. ВЕРКІНА

МІРЗОЄВ Ільгар Гахірович



УДК 538.935

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

01.04.07 – фізика твердого тіла

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України, м. Харків.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор,
Колесніченко Юрій Олексійович,
Фізико-технічний інститут низьких температур
ім. Б. І. Веркіна НАН України,
завідувач відділу транспортних властивостей
провідних та надпровідних систем.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Рогачова Олена Іванівна,
Національний технічний університет «Харківський
політехнічний інститут» МОН України,
професор кафедри фізики;

кандидат фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Хаджай Георгій Ярославович,
Харківський національний університет
ім. В. Н. Каразіна МОН України,
провідний науковий співробітник кафедри фізики
низьких температур.

Захист відбудеться «26» ГРУДНЯ 2017 року о 11⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.175.03 при Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, пр. Науки, 47.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, пр. Науки, 47.

Автореферат розісланий «24» ЛИСТОПАДА 2017 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 64.175.03



Юзефович О. І.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 гальваноманітних 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 легovanого 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 нанокристалітів дисиліциду хрому на сьогоднішній день досліджені досить добре, але транспортні властивості вивчені недостатньо. Залишається відкритим питання можливого шунтування матричним кристалом провідності двовимірного шару нанокристалітів, 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 нанокристалітів CrSi_2 , які можуть бути центрами сильної локалізації носіїв заряду.

В розглянутих низьковимірних структурах через особливості їх будови в провідності повинні проявлятись 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 допування 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 $2,5 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ при температурі 25 К) 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 К) 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 дозволений 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 Geterosystems 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 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 // 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 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 // 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 [1-5] та 4 тези доповідей у збірниках матеріалів міжнародних наукових конференцій [6-9].

Структура дисертації. Дисертація складається з анотацій, вступу, огляду літератури, розділу з методикою експериментальних досліджень, двох розділів з експериментальними результатами, висновків, списку використаних джерел та додатку. Загальний обсяг дисертації 136 сторінок, вона містить 59 рисунків, 2 таблиці та список використаних джерел з 94 найменуваннями.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **вступі** приведено стисло 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, наведено 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, вбудованих в напівпровідникову матрицю.

Розділ містить загальну інформацію про провідність твердих тіл та її типи, опис ефектів впливу магнітного поля. Приведено способи визначення кінетичних характеристик. Викладено інформацію стосовно провідних систем з різною розмірністю та щодо впливу зменшення розмірів зразка на його провідність. Розглянуто та пояснено квантовий розмірний ефект.

Пояснено поняття слабкої локалізації носіїв заряду та електрон-електронної взаємодії. Розглянуто квантові поправки до провідності, що викликані цими ефектами. Обговорено їх залежність від температури та магнітного поля.

Приведено опис систем, в яких має місце сильна локалізація носіїв заряду. Описано механізми стрибкової провідності, які реалізуються в слабовпорядкованих системах. Розглянуто варіанти структури подібних провідників. Показано, що сильна локалізація носіїв заряду, та відповідно стрибкова провідність, може реалізовуватись у системах нанокристалітів (квантових точок), які вбудовані в площину напівпровідникового кристалу.

Розглянуто об'єкти дослідження даної дисертаційної роботи. Описана будова вуглецевих нанотрубок, вводяться поняття одностінних (ОСВНТ) та багатостінних ВНТ (БСВНТ), а також способи їх отримання. 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. Стосовно функціоналізованих ВНТ, наявні дослідження 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) 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 (рис. 1). 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 в літературі спостерігається брак даних дослідження транспортних властивостей структур на базі кремнію з вбудованими в нього квантовими точками з дисиліциду хрому.

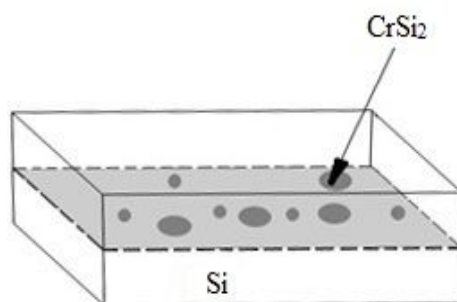


Рис. 1. Схематичне зображення структури зразка.

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 концентрованої сумішшю H_2SO_4 та HNO_3 у 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 гальваноманітні 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. Визначено, що на всьому інтервалі температур дослідження модифікований зразок має менший опір (приблизно у 6 разів) відносно зразка з чистими вуглецевими нанотрубками (рис. 2). Результат пояснено зростанням концентрації вільних носіїв заряду після процесу допування зразків атомами азоту.

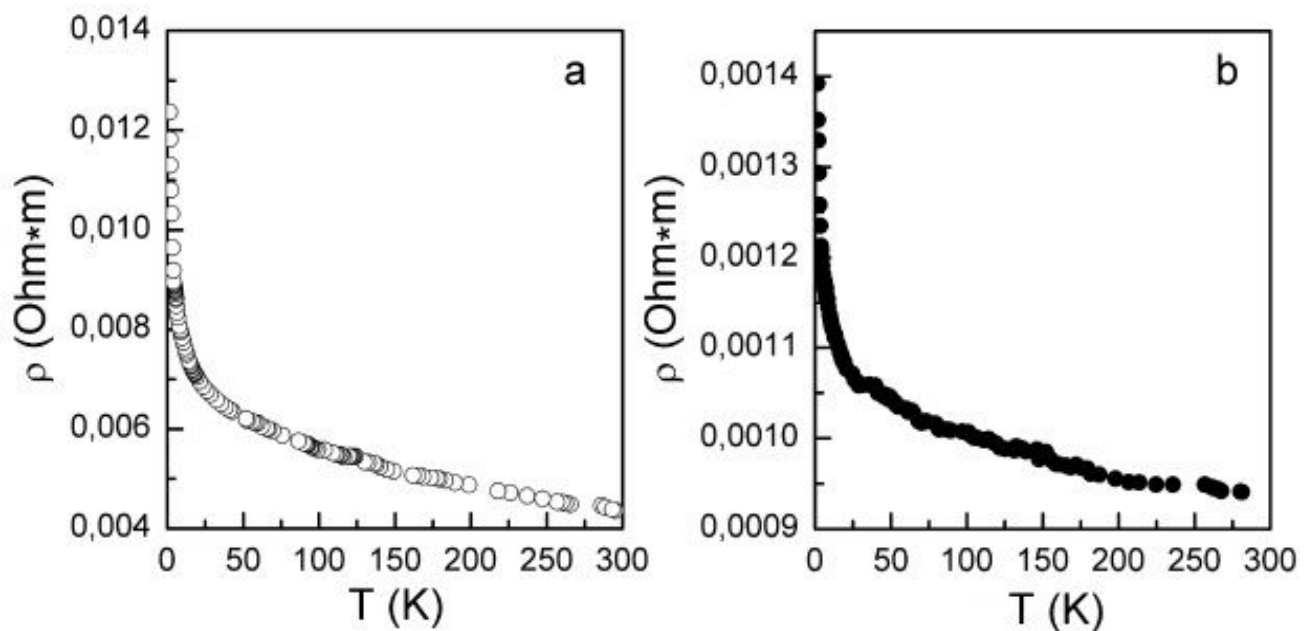


Рис. 2. Температурна залежність опору чистих (а) та допованих азотом БСВНТ (b)

Різкий хід отриманих залежностей в області низьких температур сумісно з тим фактом, що опір при цих температурах для чистого і допованого зразків проявляє від'ємну залежність від магнітного поля є свідомством наявності квантових поправок до провідності, пов'язаних зі слабкою локалізацією носіїв заряду та електрон-електронною взаємодією.

Для підтвердження цього припущення, враховуючи логарифмічну залежність квантових поправок до провідності від температури у двовимірному випадку, були побудовані графіки залежностей у координатах $\Delta\sigma(T) = (\sigma(T)/\sigma_0 - 1)$ від $\ln(T)$ (рис. 3), де σ_0 – провідність при температурі, коли спостерігається відхилення від лінійності.

З цих побудов видно існування лінійної залежності $\Delta\sigma(T)$ при низьких температурах до значення, приблизно, 80 К для чистих та 110 К для допованих БСВНТ, що підтверджує наявність квантових поправок до провідності в досліджуваних вуглецевих нанотрубках та двовимірний характер транспорту носіїв заряду в цих зразках.

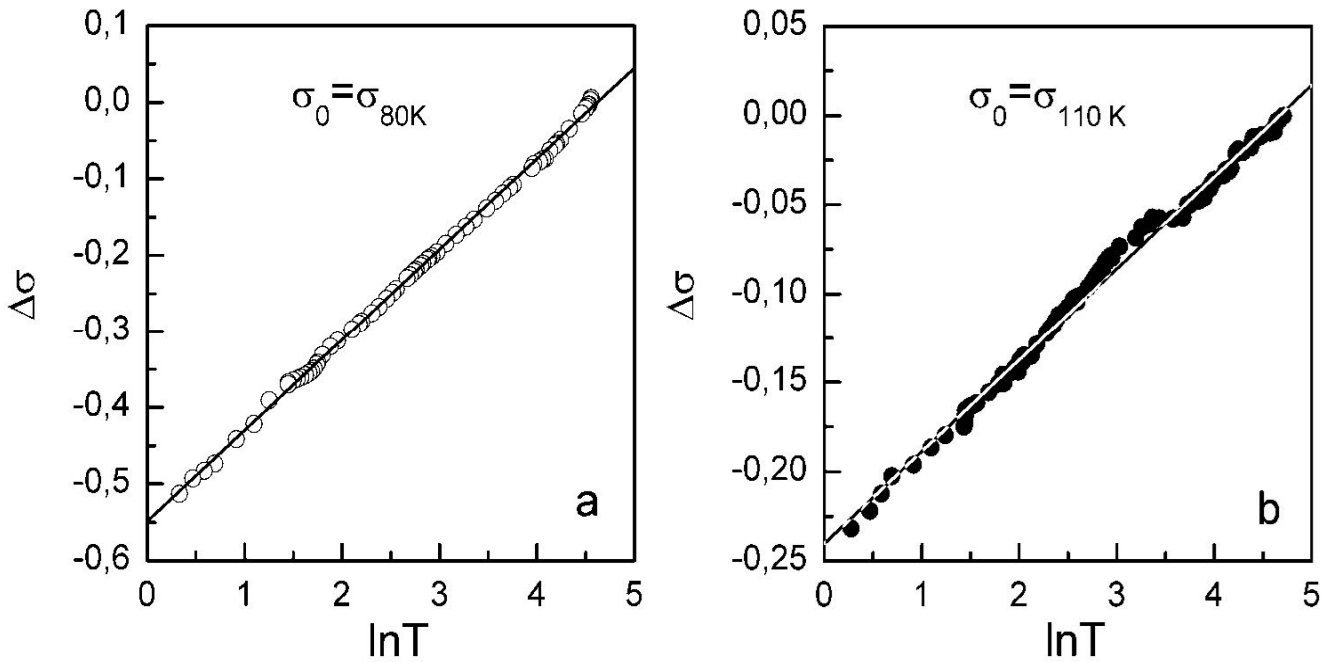


Рис. 3. Залежність приведеної провідності $\Delta\sigma$ (a) чистих та (b) допованих азотом БСВНТ від логарифму температури.

Для додаткового підтвердження наявності квантових поправок до провідності побудовані залежності $\Delta\sigma$ від величини магнітного поля B . Отримані криві добре апроксимуються (в залежності від інтервалу значення магнітного поля) квадратичною та логарифмічною функціями (рис. 4), що також узгоджується з теорією квантових поправок до провідності.

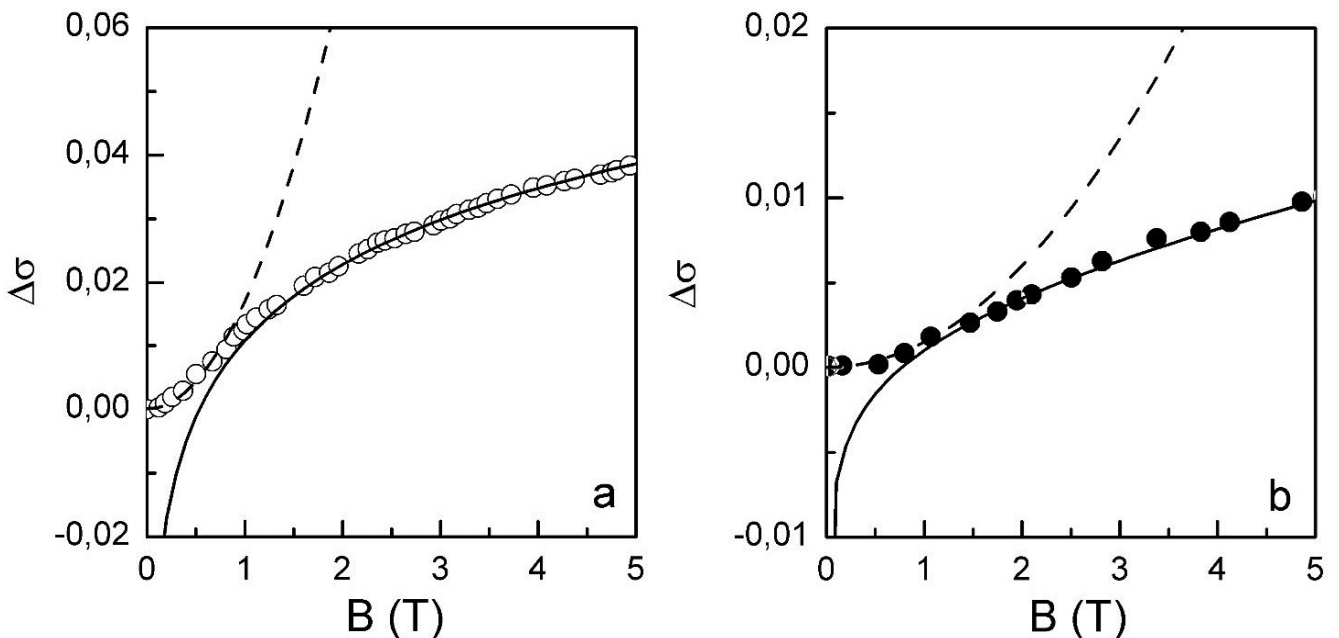


Рис. 4. Залежність приведеної провідності $\Delta\sigma$ (a) чистих та (b) допованих азотом БСВНТ від магнітного поля при 1,6 К. Пунктирною та суцільною кривими показані результати апроксимації квадратичною та логарифмічною функціями, відповідно.

Для зразків на основі чистих та допованих БСВНТ визначені температурні залежності часу фазової релаксації (часу збою фази хвильової функції електрону), вони мають вигляд $\tau_{\varphi} = A \cdot 10^{-12} T^{-0.98}$ та $\tau_{\varphi} = A \cdot 10^{-12} T^{-1.20}$, відповідно.

У підрозділі 3.2 приведено 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. Показано, що опір вуглецевих нанотрубок після процесу функціоналізації незначно підвищується відносно вихідних ВНТ (рис. 5).

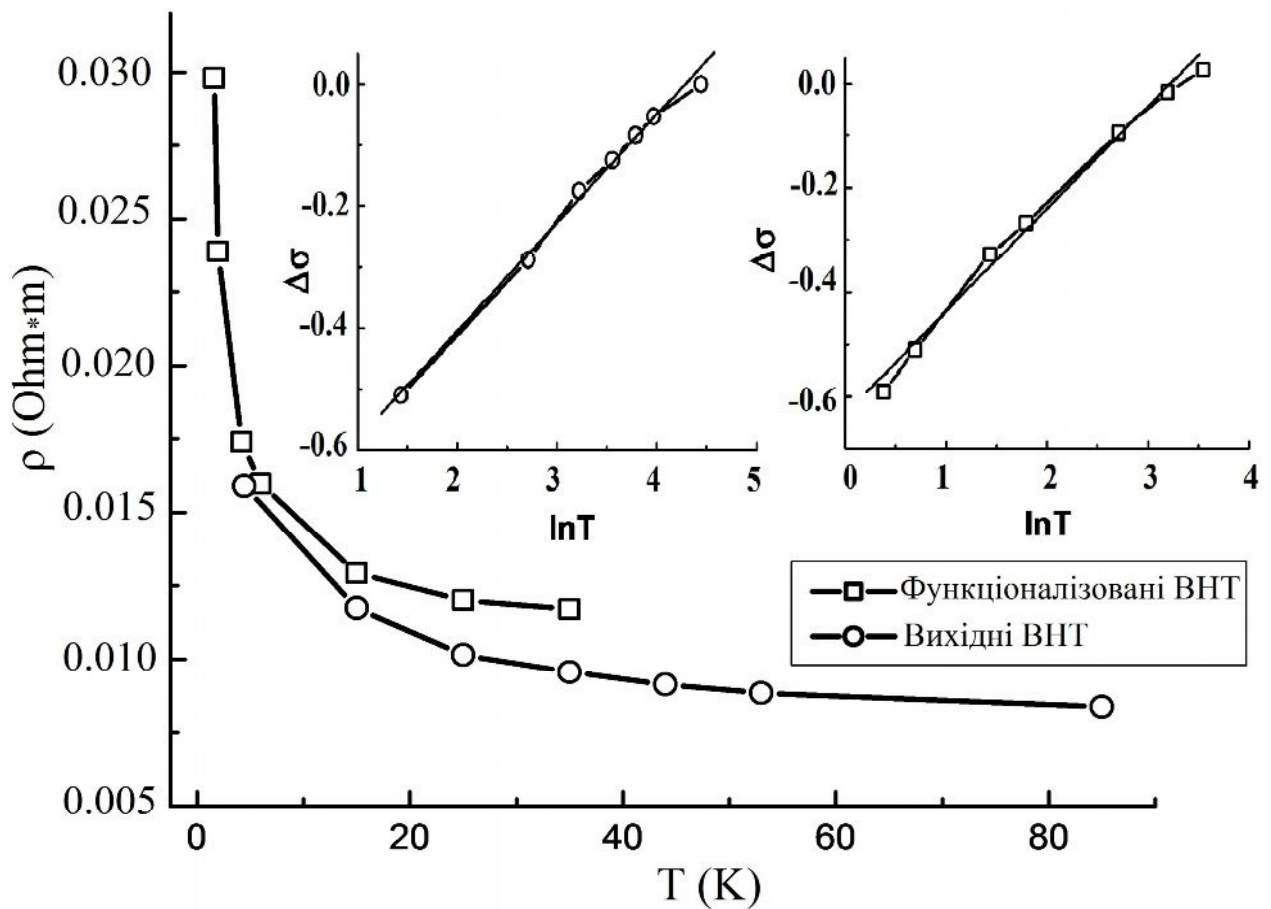


Рис. 5. Температурна залежність опору вихідних та функціоналізованих ВНТ.

Невелике підвищення опору вуглецевих нанотрубок може бути викликано зміною їх поверхні після процесу функціоналізації, що призводить до росту контактного опору. Лінійна залежність приведенної провідності $\Delta\sigma$ від логарифму температури при низьких температурах (вставки на рис. 5) та від'ємний магнітоопір для вихідних і модифікованих вуглецевих нанотрубок є доказами того, що в цих зразках існують квантові поправки до провідності, які пов'язані зі слабкою локалізацією носіїв заряду та електрон-електронною взаємодією. Для вихідних та функціоналізованих вуглецевих нанотрубок визначені температурні

залежності часу фазової релаксації ($\tau_\varphi = 2,25 \cdot 10^{-12} T^{-1.03}$ та $\tau_\varphi = 3,82 \cdot 10^{-12} T^{-1.36}$, відповідно).

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 . Ці структури містять два типи нанокристалітів дисиліциду хрому: великі (20 –40 нм) та дрібні (~ 3 нм). 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. Представлені результати дослідження залежностей опору зразка від температури та магнітного поля, а також е.р.с. Холла в інтервалі температур 10 К – 70 К. Для того, щоб оцінити виконання закону Арреніуса:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{E_A}{kT}\right), \quad (1)$$

де E_A – енергія активації носіїв заряду, з експериментально визначених даних була побудована залежність в координатах логарифму питомого опору від зворотної температури (рис. 6).

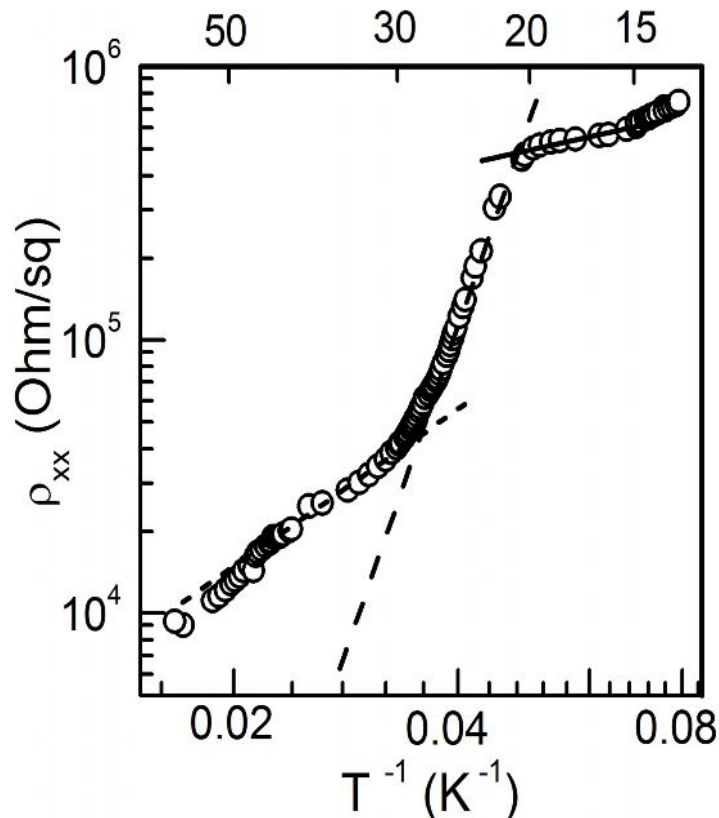


Рис. 6. Залежність питомого опору зразка від зворотної температури, прямі лінії – опис результатів за допомогою закону Арреніуса.

Представлена залежність має різну кривизну та умовно розділена на три температурних інтервали. В області I, яка знаходиться нижче 20 К, енергія активації E_I (визначається тангенсом кута нахилу суцільної лінії на рис. 6) дуже

мала та дорівнює приблизно 0,9 меВ. За цією ознакою можна вважати, що провідність в даній області здійснюється за допомогою звичайного стрибкового механізму з постійною довжиною стрибка. Незвичайним є те, що активаційна енергія $E_3 = 6,8$ меВ (пунктирна лінія на рис. 6) в більш високотемпературній області III (від 30 К до ~ 70 К) менше, ніж активаційна енергія $E_2 = 17,0$ меВ (визначається штриховою лінією на рис. 6) в низькотемпературній області II (від 20 К до ~ 30 К).

Для пояснення такої поведінки залежності запропоновано наступну модель. Поява вільних носіїв заряду пов'язана з їх емісією з нанокристалітів дисиліциду хрому в кристал кремнію. Це призводить до того, що ці нанокристаліти здобувають заряд та модифікують енергетичний спектр кремнію. У разі позитивного заряду нанокристалітів утворюються ямки («лунки») у дні зони провідності, які являють собою квантові ями для електронів, в яких носії заряду займають квантово-розмірні становища. Спочатку заповнюються великі лунки, потім малі. Провідність здійснюється між такими лунками.

З вимірювань е.р.с. Холла визначено, що концентрація носіїв заряду зростає з підвищенням температури, приблизно, від 10^9 см⁻² при 30 К до 10^{14} см⁻² при 70 К. Також визначено, що рухливість при низьких температурах є дуже великою для таких неоднорідних систем (приблизно $2,5 \cdot 10^4$ см²/В·с при температурі 25 К). Із вимірювань в магнітному полі визначено, що магнітоопір має лінійну залежність від величини магнітного поля при низьких температурах, та величина цього магнітоопору зменшується з ростом температури. Така поведінка може бути пояснена в рамках запропонованої моделі провідності між лунками.

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. З експериментально визначених даних для оцінки енергії активації була побудована залежність у координатах логарифму питомого опору від зворотної температури (рис. 7).

Представлена залежність має різну кривизну та умовно розділена на п'ять температурних інтервалів. В області I, тобто при температурі нижче 20 К, енергія активації дуже мала та дорівнює приблизно 0,9 меВ. Механізм переносу заряду в цій області описано в попередньому підрозділі 4.1. Носії заряду, локалізовані біля нанокристалітів CrSi₂, здійснюють стрибки між вакантними станами, та цей процес, повинно бути, залежить від величини робочого струму. Треба нагадати, що такий стрибковий транспорт здійснюється в забороненій зоні матричного кремнію.

В області II (від 20 К до ~ 30 К) енергія активації становить 17,0 меВ, а в області III (від 30 К до ~ 60 К) зменшується до 6,8 меВ. Далі відмічена перехідна область IV (від 60 К до ~ 90 К), а в температурному інтервалі від 100 К до ~ 200 К (область V) визначена енергія активації дорівнює 41,8 меВ. Тобто виявлені такі ж, як в підрозділі 4.1 особливості у величинах та співвідношення енергій активації на різних температурних ділянках кривої опору. Це є свідомством того, що процес транспорту носіїв заряду в досліджуваних зразках є більш складним, ніж звичайний механізм термічної активації носіїв заряду в зону провідності. Теорія провідності, яка дозволяє описати ці особливості, приведена в підрозділі 4.1.

Визначено, що опір вивченого зразка знижується з ростом струму, який через нього пропускають, основною причиною такої залежності є ефект електронного перегріву.

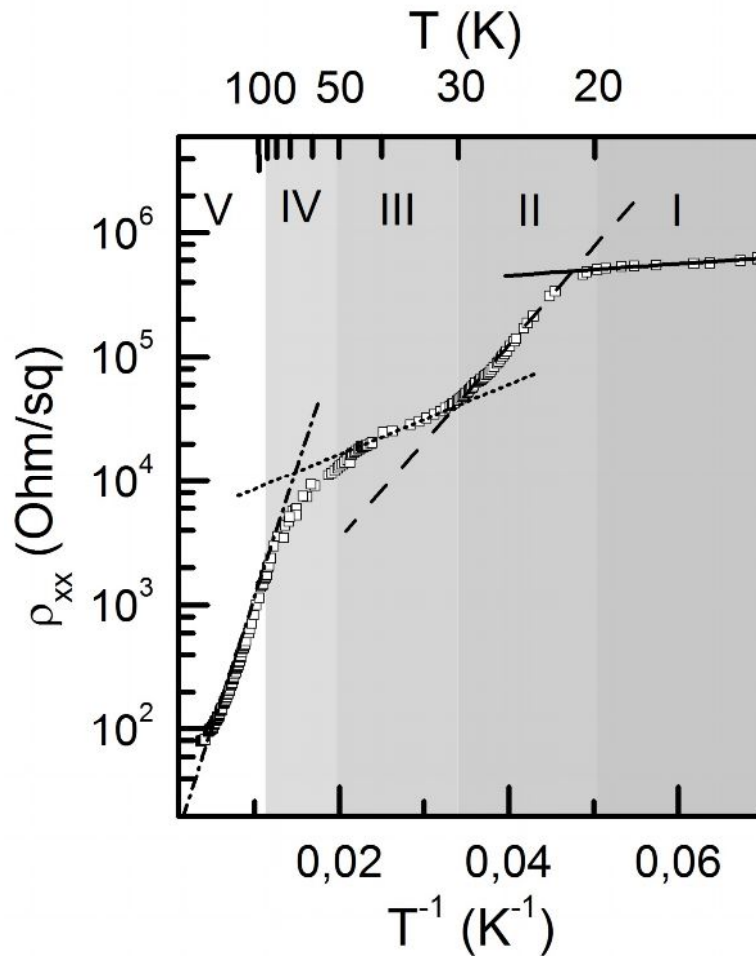


Рис. 7. Залежність опору від зворотної температури. Прямі лінії – опис результатів з застосуванням закону Арреніуса.

Виявлено незвичайну поведінку опору зразка в магнітному полі: має місце додатний лінійний магнітоопір при низьких температурах та від'ємний магнітоопір, який максимально проявляється при температурі 85 К, далі з підвищенням температури він знов стає додатним. З експериментально визначеної температурної залежності концентрації носіїв заряду (рис. 8 а) видно, що в областях II та III вона сильно збільшується з ростом температури, в перехідній області IV цей ріст сповільнюється та далі в області V зберігається приблизно на одному рівні.

Рухливість (рис. 8 б) в областях I – III при підвищенні температури різко зменшується, в області IV проходить через мінімум і в діапазоні V дещо зростає. Така поведінка частково може бути пояснена за допомогою запропонованої теорії провідності між лунками в дозволений зоні.

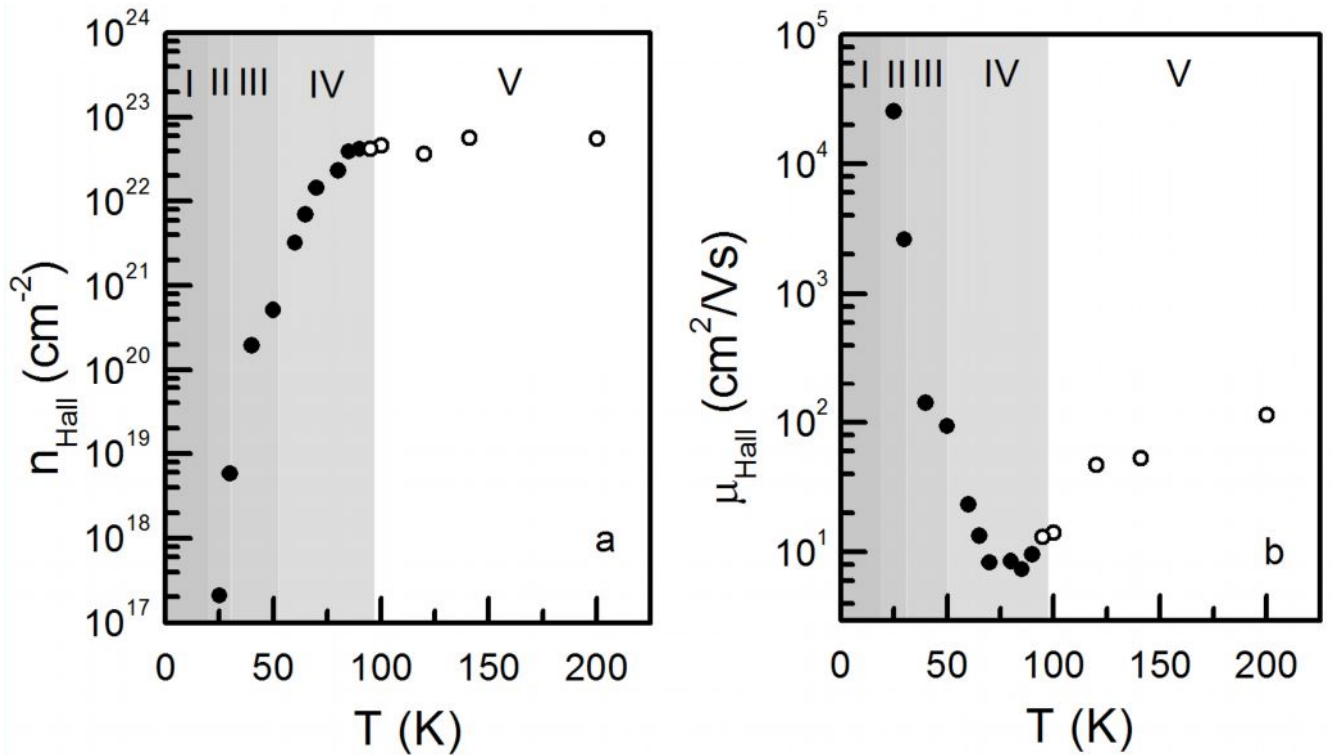


Рис. 8. Залежності концентрації (а) та рухливості (б) носіїв заряду від температури.

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). Зразок з матрицею р-типу було розглянуто раніше в підрозділах 4.1 та 4.2. Показано якісну схожість залежностей опору від зворотної температури для обох зразків, а також кількісну схожість енергій активації на різних температурних ділянках (рис. 9).

Виявлено, що при температурі приблизно 69 К опір зразка с кремнієвою матрицею n-типу квадратично залежить від магнітного поля (рис. 10 а). Цей факт сумісно з наявністю нелінійної ділянки на залежності холловської компоненти від магнітного поля вказує на можливість існування другого каналу провідності, який пов'язаний з матричним кристалом кремнію (рис 10 б).

Для того, щоб перевірити це припущення, експериментальні криві описані за допомогою формул, які враховують існування двох каналів провідності з концентраціями n_1 та n_2 , а також рухливостями μ_1 та μ_2 носіїв заряду для першого та другого каналів, відповідно:

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

$$\rho_{xy}(B) = -\frac{\langle \mu^2 \rangle + (r\mu_1\mu_2 B)^2}{\langle \mu \rangle^2 + (r\mu_1\mu_2 B)^2} \frac{B}{n_{Hall}e}. \quad (3)$$

Видно, що експериментальні залежності добре описуються цією теорією (суцільна лінія на рис. 10).

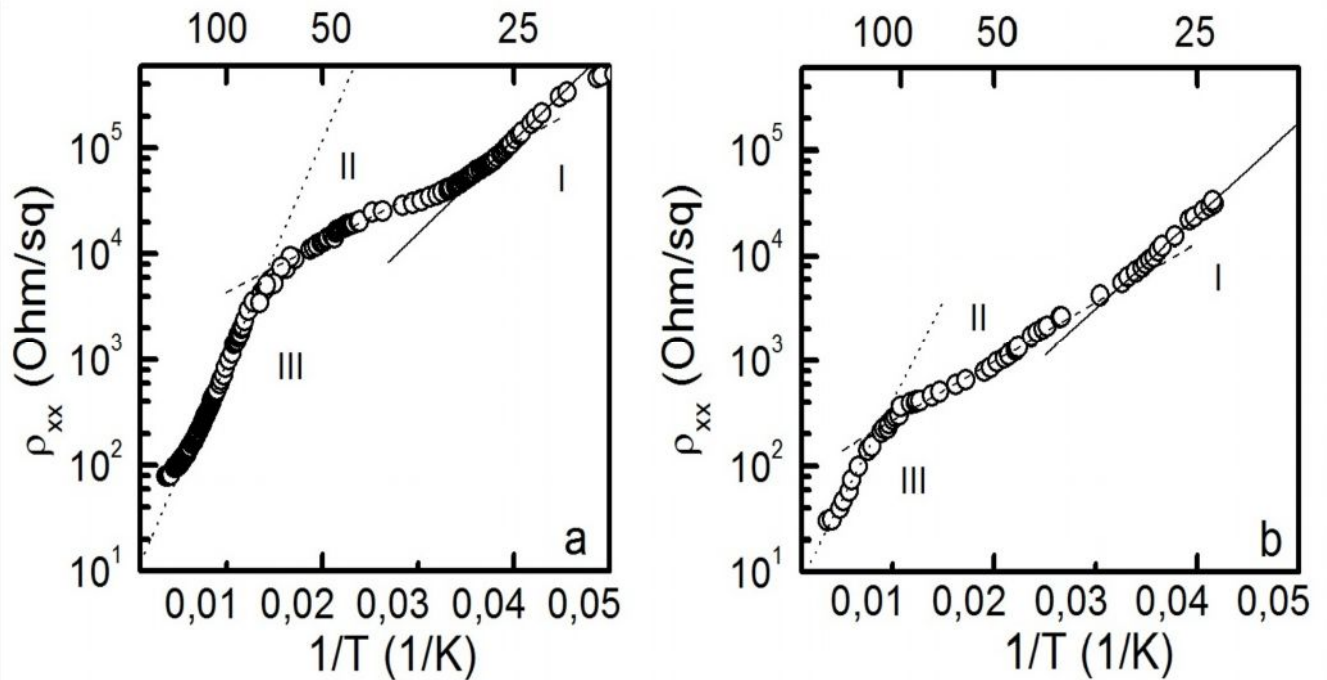


Рис. 9. Залежність опору від зворотної температури зразків з *p*-матрицею (а) та *n*-матрицею (б).

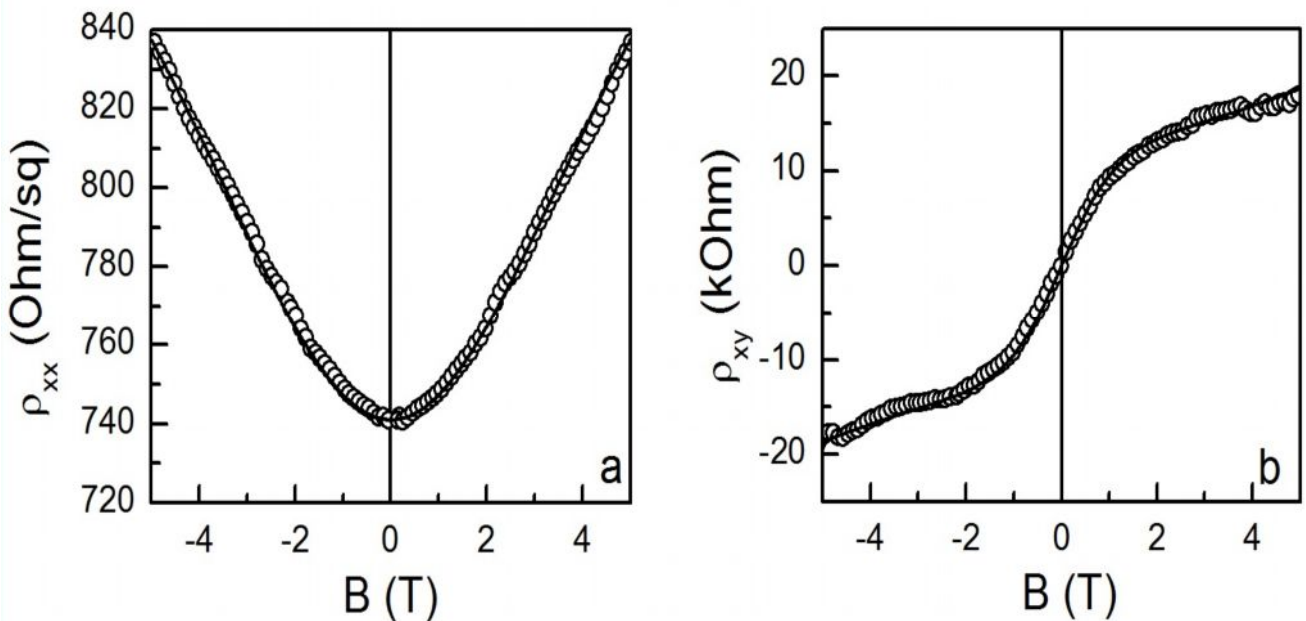


Рис. 10. Поздовжня (а) та холловська (б) компоненти магнітоопору зразка з *n*-типом матриці для температури 69,5 К. Суцільною лінією показано опис теорією.

Визначені за допомогою формул (2) та (3) значення концентрації носіїв заряду у випадку існування двох каналів провідності та значення спільної концентрації, розрахованої за допомогою константи Холла, при різних температурах наведено на рисунку 11.

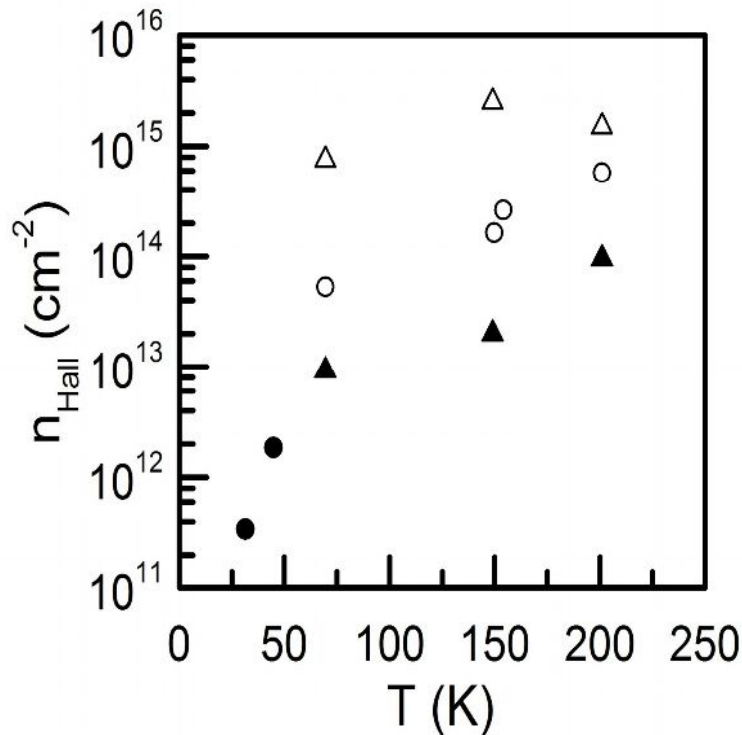


Рисунок 11. Залежність концентрації зразка з *n*-типом матриці від температури: розрахунок за допомогою константи Холла для діапазонів температур I (●) та II, III (○); ▲ и △ – розрахунок з урахуванням існування двох каналів провідності.

Таким чином, визначено, що в області високих температур (69 К і більше) провідність вивчених квазідвовимірних систем залежить також від властивостей матричного кристалу кремнію.

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 допування 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 CrSi₂. 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 $2,5 \cdot 10^4$ см²/В·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.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

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.
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 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 // 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 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 // XII міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 1-4 грудня 2015: тези доповідей. – Україна, Харків, 2015. – С. 24.

АНОТАЦІЯ

Мірзоєв І. Г. Транспортні властивості провідних наносистем: прояв квантових ефектів. – Рукопис.

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 багатостінних вуглецевих нанотрубок. Встановлено, що в провідних системах на основі багатостінних вуглецевих нанотрубок при низьких температурах проявляються квантові поправки до провідності, пов'язані зі слабкою локалізацією носіїв заряду та їх взаємодією. Встановлено, що опір вуглецевих нанотрубок після їх функціоналізації зростає несуттєво, а допування чистих нанотрубок атомами азоту призводить до зниження їх опору приблизно у 6 разів. Вперше визначені особливості в провідності квазідвовимірних систем на основі кремнію різного типу провідності з вбудованими нанокристалітами CrSi₂: наявність при температурах > 69 К двох каналів транспорту (пов'язаних з шаром нанокристалітів та матричним кремнієм). Виявлено, що при низьких температурах рухомість в цих системах є дуже великою (сягає приблизно $2,5 \cdot 10^4$ см²/В·с при температурі 25 К).

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

АННОТАЦІЯ

Мирзоев И. Г. Транспортные свойства проводящих наносистем: проявление квантовых эффектов. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина Национальной академии наук Украины, Харьков, 2017.

В диссертационной работе изложены результаты экспериментального изучения транспортных свойств и квантовых эффектов в наносистемах на основе кремния со встроенными в него нанокристаллитами дисилицида хрома, а также в наносистемах на основе чистых и модифицированных многослойных углеродных нанотрубок. Для определения механизмов транспорта носителей заряда образцов были исследованы температурные и магнитополевые зависимости их сопротивления в интервале температур от 1,6 К до 300 К и магнитном поле до 5 Т.

Установлено, что в проводящих системах на основе чистых и модифицированных (функционализированных и допированных атомами азота) многослойных углеродных нанотрубок при низких температурах (от 1,6 К до ~ 100 К) проявляются квантовые поправки к проводимости, связанные со слабой локализацией носителей заряда и электрон-электронным взаимодействием. Установлено, что сопротивление углеродных нанотрубок после процесса функционализации возрастает незначительно за счет изменения их поверхности, в то время как допирование чистых нанотрубок атомами азота приводит к снижению сопротивления примерно в 6 раз за счет увеличения концентрации носителей заряда. Определены времена фазовой релаксации для систем на основе многослойных углеродных нанотрубок, они выражаются следующими температурными зависимостями: $\tau_{\varphi} \approx 5,83 \cdot 10^{-12} T^{-0,98}$ и $\tau_{\varphi} = 4,69 \cdot 10^{-12} T^{-1,20}$ для серии чистых и допированных многослойных углеродных нанотрубок, соответственно; $\tau_{\varphi} = 2,25 \cdot 10^{-12} T^{-1,03}$ и $\tau_{\varphi} = 3,82 \cdot 10^{-12} T^{-1,36}$ для серии исходных и функционализированных нанотрубок, соответственно. Значения степени температуры в найденных зависимостях находятся в интервале 0,5 – 2, что характерно для двумерных систем.

Впервые обнаружены особенности в электропроводности квазидвумерных систем на основе кремния разного типа проводимости со встроенными нанокристаллитами дисилицида хрома CrSi_2 , выражающиеся в появлении проводимости, осуществляющейся по образованным за счет нанокристаллитов квантовым ямам в дне зоны проводимости. При низких температурах (< 20 К) проводимость в таких системах осуществляется с помощью обычного прыжкового механизма. Определены особенности в поведении магнитосопротивления данных систем: при низких температурах (25 – 40 К) оно линейно зависит от величины

магнитного поля, а с повышением температуры величина магнитосопротивления убывает и имеется область (70 К – 90 К) где оно становится отрицательным.

Проведено сравнение экспериментальных данных исследования проводимости образцов с матрицей, содержащей n- и p-тип кремний. Определены нелинейные участки на магнитолевой зависимости холловской компоненты сопротивления образца с n-типом матрицы, что совместно с квадратичной зависимостью продольной компоненты сопротивления от магнитного поля позволило сделать вывод о наличии в таких системах при относительно высоких температурах (> 69 К) двух каналов транспорта, которые связаны со слоем нанокристаллитов и матричным кристаллом кремния.

Впервые в системе кристаллов кремния разного типа проводимости со встроенными нанокристаллитами CrSi_2 экспериментально определены концентрация и подвижность носителей заряда. Обнаружено, что при низких температурах их подвижность является высокой для таких неоднородных систем (примерно $2,5 \cdot 10^4$ $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ при температуре 25 К), а также что ее величина резко убывает с ростом температуры до ~ 70 К.

Ключевые слова: транспортные свойства, наносистема, углеродные нанотрубки, нанокристаллиты, дисилицид хрома, квантовые эффекты, допирование, функционализация.

ABSTRACT

Mirzoiev I. G. Transport properties of conducting systems: quantum effects manifestation. – Manuscript.

Thesis for a 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 carbon nanotubes are presented. At low temperatures in conducting systems based on multilayered carbon nanotubes the quantum corrections to the conductivity due to weak localization of charge carriers and electron-electron interaction have been found. It is established that the resistance of carbon nanotubes after the process of functionalization increases insignificantly, while doping of pure nanotubes with nitrogen atoms leads to resistance decreasing about 6 times. The new features in the conductivity of quasi-two-dimensional systems based on various type conductivity silicon with embedded CrSi_2 nanocrystallites have been observed: the presence of two transport channels (associated with a layer of nanocrystallites and the matrix crystal) at temperatures > 69 К. It is shown that the charge carriers mobility of this sample at low temperatures is large (about $2,5 \cdot 10^4$ $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ at 25 К).

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