

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ
РЕЗОНАНСНО-ТУННЕЛЬНОГО МЕТОДА
ДЛЯ КОНТРОЛЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ФУЛЛЕРЕНОВ
В КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИТАХ***

А. В. Ушаков¹, М. Н. Баршутина², С. Н. Баршутин²

*Управление перспективного развития филиала
ОАО «МРСК центра» – «Тамбовэнерго» (1);
Кафедра «Материалы и технология», ФГБОУ ВПО «ТГТУ»(2);
aspirs@yandex.ru*

Ключевые слова: концентрация наночастиц; кремнийорганические композиты фуллерены; модель прыжковой проводимости Пула–Френкеля; модель туннельной эмиссии Фаулера–Нордгейма; резонансное туннелирование.

Аннотация: Дана оценка эффективности низкотемпературного резонансно-туннельного метода для измерения концентрации фуллеренов в кремнийорганических композитах. В ходе исследований доказано, что использование низкотемпературного резонансно-туннельного метода позволяет получить результат высокой точности благодаря преобладанию туннельно-эмиссионного типа проводимости в кремнийорганических полимерах при низких температурах (77...180 К). Для проведения исследований привлечены модели прыжковой проводимости Пула–Френкеля и туннельной эмиссии Фаулера–Нордгейма.

В последние годы все большее применение в электронике и микросистемной технике находят тонкие пленки полимеров и нанокомпозитов на их основе. Тщательный подбор исходных полимеров, наночастиц и их концентраций позволяет получать полимерные нанокомпозиты с уникальными электронными и механическими свойствами. Очевидно, что в процессе производства таких композитов первоочередное значение приобретает выбор методов измерения, позволяющих определять концентрации функциональных наночастиц и посторонних примесей как в исходном сырье, так и в конечном продукте.

В работе [1] предложен низкотемпературный резонансно-туннельный метод контроля концентрации наночастиц в аморфных средах, принцип действия которого основан на использовании квантово-размерных эффектов и явления резонансного туннелирования в тонких пленках органических и неорганических материалов, содержащих наночастицы ($d < 10$ нм) различных веществ. Доказана эффективность данного метода для контроля концентрации наночастиц металлов и их оксидов в полимерах, относящихся к классу полиолефинов (полиэтилен, пропилен и т.д.). При этом выявлено, что методика и результат измерений в значительной степени зависят от природы исходного полимера, размера, формы и вида наночастиц, а также степени их дисперсности в полимерной матрице.

* По материалам доклада на конференции «Актуальные проблемы энергосбережения и энергоэффективности в технических системах».

В связи с этим возникла необходимость проведения дополнительных исследований низкотемпературного резонансно-туннельного метода применительно к полимерам других классов, содержащим наночастицы различной природы, в том числе нанотрубки, фуллерены и т.д.

В качестве объекта исследований выбраны фуллеренсодержащие кремнийорганические композиты, которые получили широкое распространение в промышленности благодаря своим выдающимся свойствам [2]. Как правило, содержание фуллеренов в таких композитах не превышает долей процента, так как даже небольшого их количества достаточно для получения материалов с улучшенными или даже уникальными свойствами. При этом решающую роль для получения композитов с заранее заданными свойствами играет точность метода контроля концентрации фуллеренов и различных примесей на каждом этапе производства.

Для оценки эффективности низкотемпературного резонансно-туннельного метода при контроле концентрации фуллеренов в кремнийорганических композитах, проведены исследования, которые позволили выявить механизм электрической проводимости кремнийорганических полимеров, характер взаимодействия фуллеренов с полимерной матрицей и необходимость введения поправок, учитывающих специфику взаимодействий.

Для выявления механизма электрической проводимости и особенностей переноса заряда в тонких пленках кремнийорганических полимеров использовались существующие модели электрической проводимости, такие как модель прыжковой проводимости Пула–Френкеля и модель туннельной эмиссии Фаулера–Нордгейма [3]. Согласно модели Пула–Френкеля основной вклад в перенос заряда через исследуемый материал обусловлен прыжковыми переходами электронов между состояниями, образованными примесями и структурными дефектами в этом материале. Согласно модели Фаулера–Нордгейма проводимость исследуемого материала обусловлена прежде всего туннелированием электронов.

Анализ проводимости тонких пленок кремнийорганических полимеров осуществлялся на основании вольтамперных характеристик (**ВАХ**) и зависимостей, построенных в координатах Фаулера–Нордгейма ($\ln(I/U^2)$ от U^{-1}) и Пула–Френкеля ($\ln(I/U)$ от \sqrt{U}). При этом анализ проводился в диапазоне температур 77...300 К.

Для получения ВАХ при различных температурах создана измерительная установка и подготовлены измерительные ячейки, содержащие в себе образцы исследуемого материала. Технология подготовки измерительных ячеек, схема измерительной установки и алгоритм проведения измерений подробно описаны в работе [1].

В результате проведенных исследований получены данные, на основании которых построены зависимости проводимости пленки от обратной температуры ($\ln(I/U)$ от $1000/T$) при различных значениях внешнего электрического поля (рис. 1). Данная зависимость позволяет выявить температурные интервалы с одинаковым механизмом проводимости и точки их переключения. На полученном графике можно выделить два линейных участка (77...180 и 200...300 К), а также переходный участок от 180 до 200 К.

В каждом линейном интервале выбрана опорная точка, для которой построены графики в координатах Пула–Френкеля ($\ln(I/U)$ от \sqrt{U}) и Фаулера–Нордгейма ($\ln(I/U^2)$ от U^{-1}). Полученные графики представлены на рис. 2.

Линейность зависимостей, построенных для температуры 290 К в координатах Пула–Френкеля (см. рис. 2, а) и Фаулера–Нордгейма (см. рис. 2, б), свидетельствует о том, что транспорт носителей заряда в кремнийорганических полимерах

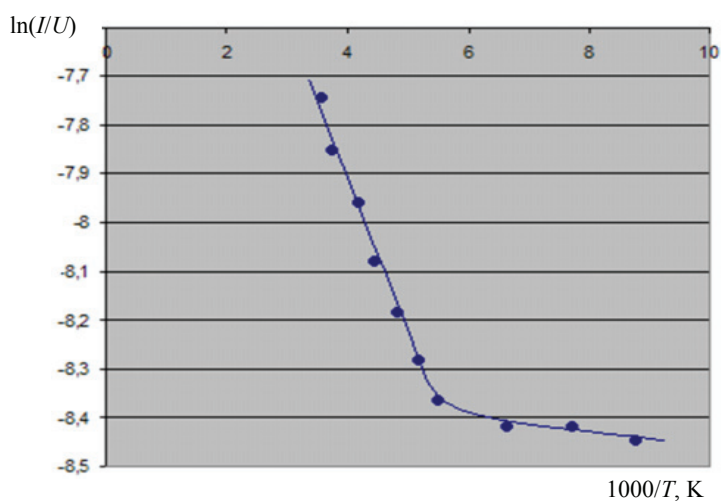


Рис. 1. Зависимость проводимости пленки кремнийорганического полимера от обратной температуры

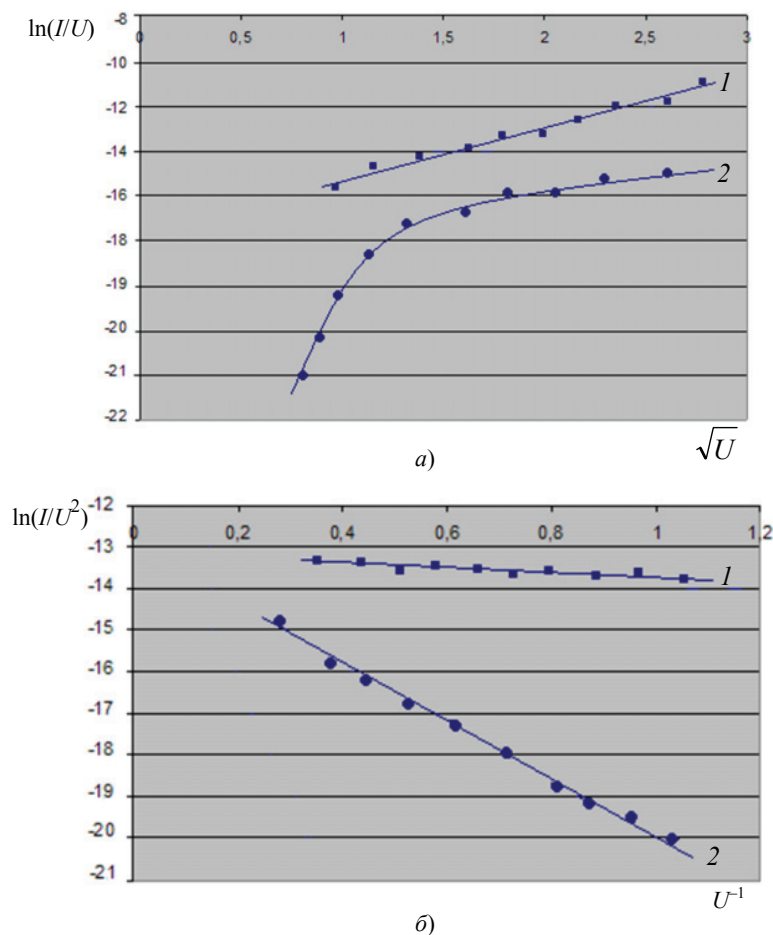


Рис. 2. Зависимость $\ln(I/U)$ от $U^{1/2}$ в координатах Пула–Френкеля (а) и $\ln(I/U^2)$ от U^{-1} в координатах Фаулера–Нордгейма (б) при температуре $T = 290$ К (1) и $T = 100$ К (2)

при температурах 200...300 К осуществляется как за счет прыжкового механизма проводимости, так и за счет туннельной эмиссии электронов. Значительный вклад термически активируемого прыжкового механизма проводимости в общую проводимость полимеров обуславливает высокую зависимость суммарного тока от малейших колебаний температуры, что делает использование туннельно-резонансного метода для измерения концентрации наночастиц в полимерах данного класса малоэффективным.

На тех же графиках представлены зависимости проводимости кремнийорганических полимеров в координатах Пула–Френкеля и Фаулера–Нордгейма (см. рис. 2) при температуре 100 К. Анализ полученных зависимостей позволил установить преобладание туннельного механизма проводимости в диапазоне температур 77...180 К, о чем свидетельствует линейность зависимости в координатах Фаулера–Нордгейма и нелинейность – в координатах Пула–Френкеля.

Туннельный механизм проводимости слабо зависит от температуры и ее колебаний, что позволяет сделать вывод о возможности применения низкотемпературного резонансно-туннельного метода для проведения высокоточных измерений концентрации наночастиц в кремнийорганических композитах при низких температурах (77...180 К).

Для оценки максимальной погрешности, которую может давать резонансно-туннельный метод при измерении концентрации фуллеренов в кремнийорганических композитах, проведены дальнейшие исследования, в ходе которых подготовлены образцы кремнийорганических композитов с содержанием фуллеренов: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 %. Эталонная концентрация фуллеренов в полученных пленках контролировалась методом электронной микроскопии. В качестве калибровочного образца выбралась пленка композита с концентрацией фуллеренов 0,5 %.

Используя алгоритм реализации низкотемпературного резонансно-туннельного метода [1], измерены концентрации фуллеренов во всех подготовленных образцах кремнийорганического композита. В результате проведенных исследований установлено, что максимальная погрешность измерения концентрации фуллеренов в кремнийорганических композитах не превышает 5 %, что свидетельствует о высокой эффективности низкотемпературного резонансно-туннельного метода при измерении концентрации фуллеренов в полимерах данного класса. При этом благодаря невысокой стоимости и простоте реализации, а также высокой чувствительности к низким концентрациям (вплоть до сотых долей %) данный метод является хорошей альтернативой более дорогим и трудоемким методам электронной микроскопии.

Список литературы

1. Ушаков, А. В. Идентификация наночастиц и измерение их концентрации в тонких пленках наноструктурированных полимеров / А. В. Ушаков, М. Н. Баршутина, С. Н. Баршутин // Измерит. техника. – 2014. – Т. 57, № 9. – С. 16 – 20.
2. Пат. 2229976 Российская Федерация, МПК В29D11/02, С08F2/44, С08L83/07, А61F2/16. Композиция для изготовления искусственного хрусталика глаза / Мяков В. Н., Махрова Т. В., Лопатин М. А. ; заявитель и патентообладатель Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН. – № 2002108398/12 ; заявл. 03.04.2002 ; опубл. 10.06.2004, Бюл. № 16. – 4 с.
3. Кукуев, В. И. Физические методы исследования тонких пленок и поверхностных слоев : учеб. пособие / В. И. Кукуев, И. Я. Миттова, Э. П. Домашевская. – Воронеж : Изд-во Воронеж. гос. университета, 2001. – 144 с.
4. Баршутина, М. Н. Исследование электрических свойств полимерных диэлектрических матриц с наноструктурными объектами / М. Н. Баршутина, С. Н. Баршутин, А. В. Ушаков // Вопр. соврем. науки и практики. Университет им. В. И. Вернадского. – 2014. – № 52. – С. 16 – 19.

Investigation of the Efficiency of Resonant Tunneling Method to Control the Concentration of Fullerenes in Organosilicon Composites

A. V. Ushakov, M. N. Barshutina, S. N. Barshutin

Department: "Materials and Technology"; *aspirs@yandex.ru*

Keywords: Fowler–Nordheim tunnel emission model fullerenes; nanoparticle concentration; silicone composites; resonant tunneling phenomenon; Poole–Frenkel hopping conduction model;

Abstract: This work is devoted to the evaluation of the effectiveness of the low-temperature resonant tunneling method for measuring the concentration of fullerenes in the silicone composites. In our research we found that accuracy of the low-temperature resonant tunneling method was highly affected by the type of conductivity in tested materials. To determine the type of conductivity in thin films of silicone polymers the I – V characteristics were studied at various temperatures in the range 77 – 300 K. The results are presented in the form of I – V characteristics and the analysis was made by interpretation of Poole–Frenkel and Fowler–Nordheim plots. The analysis of these results showed that Fowler–Nordheim tunnel emission was primarily responsible for the conduction of silicone polymer thin films at temperatures in the range of 77 – 180 K, which made it possible to draw a conclusion about the applicability of the low-temperature resonant tunneling method for measuring the concentration of fullerenes in the silicone composites. Also, it has been proved that the maximum error of the results obtained by the low-temperature resonant tunneling method do not exceed 5 %.

References

1. Ushakov A.V., Barshutina M.N., Barshutin S.N. (2014), *Izmeritel'naya tekhnika* (Measurement Techniques), Vol. 57, no. 9, pp. 984-989.
2. Myakov V.N., Makhrova T.V., Lopatin, M.A., *Kompozitsiya dlya izgotovleniya iskusstvennogo khrustalika glaza* (Composition for manufacturing an artificial eye lens), Russian Federation, Pat. 222976.
3. Kukuev V.I., Mittova I.Ya., Domashevskaya E.P. (2001), *Fizicheskie metody issledovaniya tonkikh plenok i poverkhnostnykh sloev : uchebnoe posobie* (Physical methods for investigation of thin films and surface layers : textbook), Voronezh: Izdatel'stvo Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta, 144 p.
4. Barshutina M.N., Barshutin S.N., Ushakov A.V. (2014), *Voprosy sovremennoi nauki i praktiki. Universitet im. V. I. Vernadskogo*, no. 52, pp. 16-19.

Untersuchung der Effektivität der Resonanztunnelmethode für die Kontrolle von Fullerenen in den siliziumorganischen Kompositen

Zusammenfassung: Diese Arbeit ist der Einschätzung der Effektivität der Tiefkühlresonanztunnelmethode für die Messung von Fullerenen in den siliziumorganischen Kompositen gewidmet. Während der Untersuchungen wurde es bewiesen, dass die Anwendung der Tiefkühlresonanztunnelmethode erlaubt es, das Ergebnis der hohen Exaktheit dank dem Vorherrschen des Tunnelemissionstypus der

Leitfähigkeit in den siliziumorganischen Polymeren bei den niedrigen Temperaturen (77...180 K) zu erhalten. Für die Durchführung der Untersuchungen wurden die Modelle der Sprungleitfähigkeit von Poole–Frenkel und der Tunnelemission von Fowler–Nordheim angewandt.

**Étude de l'efficacité de la méthode de résonance et tunnel pour
le contrôle de la concentration des fullerènes
dans les composites organiques de silicium**

Résumé: Le travail présenté est consacré à l'estimation de l'efficacité de la méthode de résonance et tunnel de basse température pour la mesure de la concentration des fullerènes dans les composites organiques de silicium. Est prouvé que l'utilisation de la méthode de résonance et tunnel de basse température permet d'obtenir le résultat de haute précision grâce à la prédominance du type de la conductibilité d'émission de tunnel de basse température dans les polymères lors de basses températures (77...180 K). Pour les études ont été utilisés les modèles de Poole–Frenkel et d'émission de tunnel de Fowler–Nordheim.

Авторы: *Ушаков Александр Васильевич* – инженер Управления перспективного развития филиала ОАО «МРСК центра» – «Тамбовэнерго»; *Баршутин Сергей Николаевич* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Материалы и технология»; *Баршутина Мария Николаевна* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Управление качеством и сертификация», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Жуков Николай Павлович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Энергообеспечение предприятий и теплотехника», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».
