

Перколяция, самоорганизованная критичность и электрическая неустойчивость в углеродных наноструктурах

© А.В. Приходько¹, О.И. Коньков²

¹ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: aleks@tuexph.stu.neva.ru

(Поступила в Редакцию 19 марта 2012 г.)

Проведено экспериментальное исследование процессов лавинообразования, перколяции и электрической неустойчивости на примере углеродных многослойных и однослойных нанотрубок. В основе проведенных исследований лежит сравнение динамики электропроводности в классических экспериментах: „песочная куча“, двумерная сетка сопротивлений со случайной блокировкой узлов и наносекундное протекание в режиме электрической неустойчивости в клубках/гранулах из нанотрубок. Выявлены закономерности механизмов и сформулирована общая концепция.

1. Введение

Хорошо известны физические системы, электропроводность которых объясняется на основе теории перколяции [1]. Решение для электропроводности систем, состоящих из решетки проводящих и непроводящих (блокированных) связей/узлов, описывается простым степенным законом с показателем степени $\pm t$ (где t — критический индекс электропроводности). Модель электропроводности, основанная на теории перколяции, имеет общие черты с моделью, в основе которой лежит концепция самоорганизованной критичности (SOC) [2]. Данные модели описывают статистические системы без регулярной структуры. В нашей предыдущей работе [3] установлены закономерности механизма SOC для углеродных наноструктур.

Цель настоящей работы — выяснить условия, при которых физические системы с моделью электропроводности на основе теории перколяции могут описываться в рамках концепции SOC.

2. Эксперимент

Исследовались образцы на основе углеродных многослойных нанотрубок (УМН), на которых ранее были проведены эксперименты по формированию образцов в виде „песочной кучи“ [3]. Образцы состояли из массива неориентированных УМН „Таунит“ [4] диаметром 20–70 nm и длиной более 150 nm. Гранулы на основе нанотрубок „Таунит“ представляют собой одномерные нитевидные образования со структурой спутанных пучков многослойных трубок. Также исследовались образцы углеродных однослойных нанотрубок (УОН), состоящие из массива неориентированных нанотрубок [5] диаметром 0.7–3 nm и длиной более 100 nm. Гранулы на основе УОН также представляют собой одномерные нитевидные образования со структурой спутанных пучков.

Образцы УМН и УОН имеют общие особенности. Они представляют собой нитевидные образования из запутанных наномасштабных углеродных цепей. Хорошо известно свойство идеальной полимерной цепи образовывать запутанные клубки с размером, пропорциональным квадратному корню из длины цепи [6]. При одинаковых размерах клубка из цепей, представляющих нанотрубки (что имеет место при одинаковой их длине), степень „запутанности“ возрастает при уменьшении диаметра нанотрубок. Степень „запутанности“ клубка определяется количеством самопересечений цепей, или „укороченных“ длинных цепочек. Такой подход позволяет классифицировать исследуемые образцы по увеличению степени „запутанности“ — от образцов УМН к образцам УОН. Для сравнения проведены исследования микромасштабных объектов, не обладающих данными особенностями, — образцов порошкообразного поликристаллического графита с размером гранул 3–5 μm .

В качестве образца-эталоны со свойствами перколяционной среды выбрана графитовая прямоугольная сетка размером 10 × 10 узлов. Расстояние между узлами 5 mm. Также исследовалась сетка с гауссовым распределением расстояния между узлами. Блокировка узлов осуществлялась их выборкой случайным образом с последующим уничтожением. Для выбора номера узлов и определения расстояния между узлами использовался генератор случайных чисел стандартной программы MS Excel.

Для исследования вольт-амперных характеристик (ВАХ) углеродных наноструктур, отражающих процесс перколяции между гранулами/клубками нанотрубок, нами применялась наносекундная техника, описанная в [7]. Генератор на основе ртутного реле обеспечивал длительность импульса напряжения в интервале 1–20 ns при частоте следования 100 Hz. Порошкообразный образец, состоящий из гранул нанотрубок, располагался в держателе между двумя цилиндрическими электродами из стеклоуглерода, замыкая коаксиальную линию. Для

регистрации падающего на образец U_i и отраженного от него импульса напряжения U_r использовался стробоскопический осциллограф. Напряжение на образце и ток рассчитывались по известным формулам [7]

$$U = U_i + U_r, \quad I = (U_i - U_r)/\rho,$$

где $\rho = 50 \Omega$ — волновое сопротивление коаксиальной линии.

3. Экспериментальные результаты

Изменение нормированной проводимости R_0/R в зависимости от числа случайно убранных узлов n_i (рис. 1, *a*) для двумерной графитовой сетки неплохо согласуется при $n_i > 10$ с классическим экспериментом [8], где определен критический индекс электропроводности $t = -(1.15 \pm 0.15)$. В нашем случае (рис. 1, *a*) это отвечает показателю наклона кривой $B_1 = -1$. Кривая 1 соответствует симметричной сетке с одинаковыми расстояниями между узлами, 2 — несимметричной сетке с гауссовым распределением расстояния между узлами.

Следующий классический эксперимент по лавинообразной динамике для графитового порошка, проведенный нами [3] в омической области напряжений, представлен на рис 1, *b*. Показатель B_2 ($B_2 = -1$) наклона кривых $R(n)$, где n — количество порций порошка, для угла наклона плоскости токовых контактов относительно горизонтальной поверхности φ , равного предкритическому углу лавинообразования $\varphi = 35^\circ$, практически не отличается от величин B_1 и t .

Таким образом, можно утверждать, что динамика проводимости латеральных слоев в технике „песочной кучи“ схожа с динамикой процесса перколяции при предкритических углах лавинообразования в области омического поведения ВАХ.

Предкритические углы лавинообразования соответствуют резкому уменьшению приращения толщины образца при увеличении количества порций, а случайное изменение/уничтожение количества узлов по терминологии модели перколяции соответствует перераспределению порций порошка в области растекания. Данная область, согласно проведенному нами эксперименту [3], сохраняет постоянную площадь вплоть до критических углов. Также установлено, что при малых углах регистрируется значительное уменьшение абсолютной величины показателя наклона до значения $B_2 = -0.45$. Вероятно, при таких углах в реальной трехмерной углеродной структуре происходит перераспределение порций порошка по объему. При этом реализуется ситуация, которая допускает существование так называемых „мертвых концов“ [1], представляющих собой цепочки сопротивлений, заканчивающиеся тупиками, не проводящими ток. В этом случае величина B_2 не совпадает с критическим индексом электропроводности классической сетки, однако совпадает с критическим индексом плотности бесконечного кластера β . Согласно расчетам

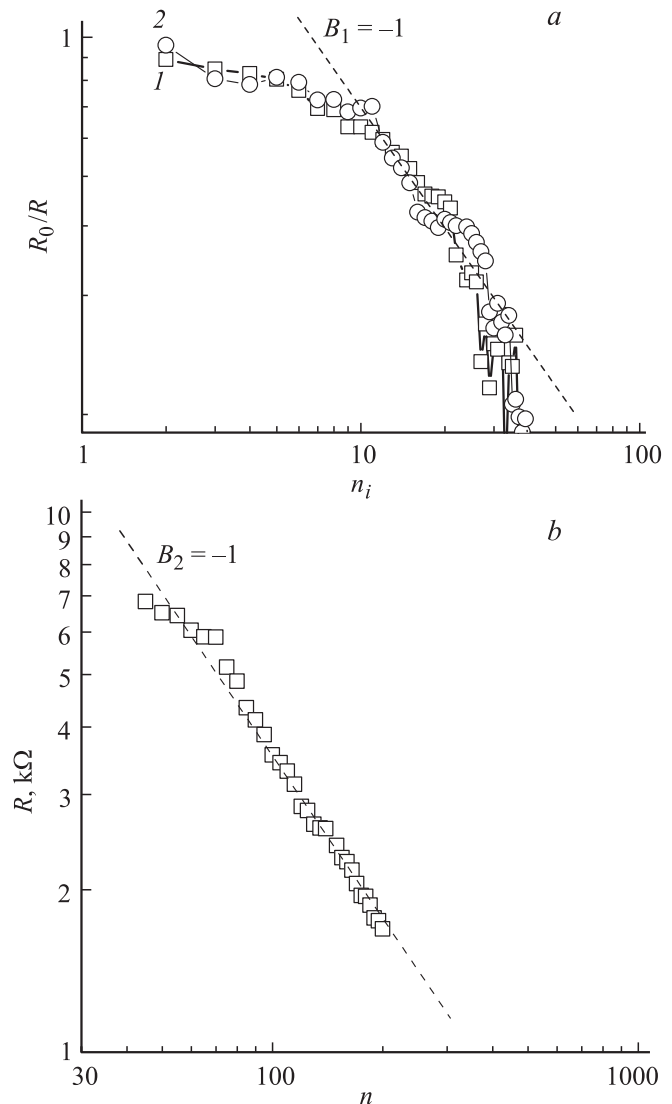


Рис. 1. *a*) Зависимость $R_0/R(n_i)$ для двух двумерных графитовых сеток размером 10×10 элементов. 1 — симметричная сетка, 2 — несимметричная гауссова сетка. R_0 соответствует сетке со всеми узлами ($n_i = 0$). Показатель наклона штриховой кривой $B_1 = -1$. *b*) Зависимость R от n для графитового порошка на омическом участке ВАХ. $\varphi = 35^\circ$. Показатель наклона штриховой кривой $B_2 = -1$.

для трехмерного случая [1], величина $\beta = 0.35-0.47$, что неплохо согласуется с нашими экспериментами для малых углов.

Существует еще одна возможность реализации механизма перколяции, связанная с моделью самопересечения длинных цепочек, дублирующих короткие [1], — так называемого механизма „укороченных“ длинных цепочек. Экспериментальным подтверждением такого механизма может служить проведенный эксперимент по наносекундному транспорту в режиме больших электрических полей на образцах углеродных наноструктур, различающихся степенью „запутанности“: УМН и УОН. Ранее было установлено [3], что менее запутанным

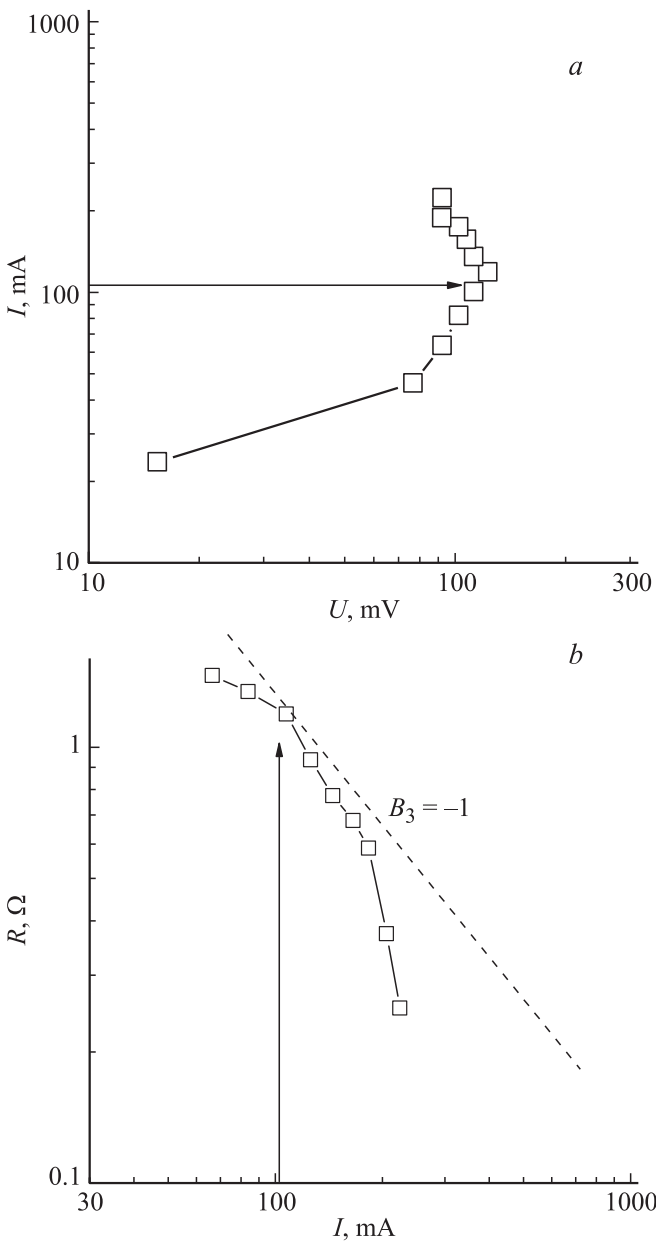


Рис. 2. ВАХ (а) и зависимость $R(I)$ (b) для порошкообразного графита. Показатель наклона штриховой кривой $B_3 = -1$. Длительность импульса 20 ns.

образцам УМН присущи общие закономерности поведения, выявленные для графита и отражающие динамику процесса лавинообразования.

Известно, что в порошкообразном графите реализуются электрические неустойчивости S -типа (например, статическая ВАХ представлена на рис. 6 в [3]). На рис. 2 представлены наносекундная ВАХ (а) и зависимость сопротивления от тока (b) для таких образцов. Стрелками обозначены пороговые значения тока.

Электрические неустойчивости S -типа в наносекундном диапазоне обнаружены ранее для образцов УМН [9], а также для образцов УОН. На рис. 3 представлены типичные наносекундные ВАХ образцов УМН и УОН

в области больших перенапряжений, приводящих к реализации электрической неустойчивости S -типа. Можно утверждать, что под действием сильного электрического поля реализуется электрическая неустойчивость в сильно неоднородной трехмерной среде, состоящей из клубков/гранул нанотрубок. При электрических полях, превышающих поле пробоя, по-видимому, происходит процесс, аналогичный механизму перколяции и самоорганизованной критичности. Хорошо известно, что в низкоомном состоянии наносекундного переключения существует объемная мозаика с путями протекания в виде разветвленной сети каналов/шнуров [10]. О механизме протекания может также свидетельствовать близость величин показателей наклона экспериментальных кривых к величинам $B_1 \sim B_2 \sim B_3 \sim -1$ и критического индекса электропроводности $t = -(1.15 \pm 0.15)$. Для образцов графита поведение зависимости $R(I)$ (рис. 2, b) отличается от такового для образцов на основе нанотрубок. Для них величина показателя наклона B_3 экспериментальной кривой не подчиняется степенному

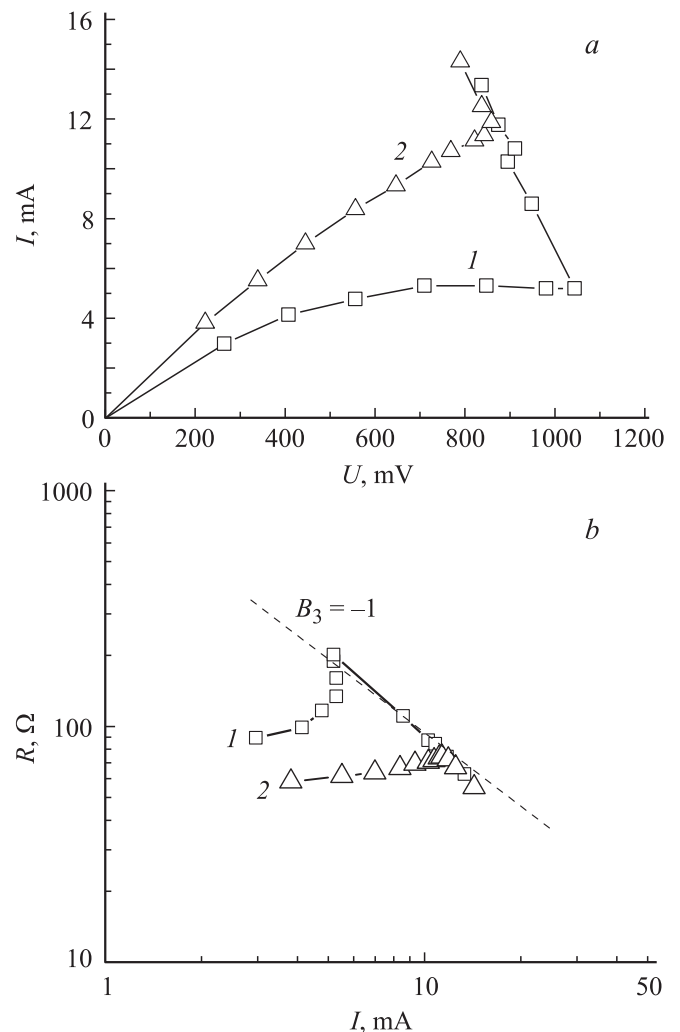


Рис. 3. ВАХ (а) и зависимость $R(I)$ (b) для образцов УМН „Таунит“ (1) и УОН (2). Показатель наклона штриховой кривой $B_3 = -1$. Длительность импульса 5 ns.

закону. В работе [11] было высказано предположение, что при пороговых параметрах бесконечный кластер не является набором локально одномерных „перколяционных каналов“, а представляет собой каналы с замкнутыми/пересекающимися путями. При этом доля таких кластеров не уменьшается при увеличении размера кластера. В этом случае исследование образцов с разной степенью „запутанности“ может выявить особенности поведения таких каналов. Действительно, анализ поведения ВАХ низкоомного состояния образцов, состоящих из однослойных и многослойных нанотрубок, выявил интересные особенности. Во-первых, существует критическая область токов низкоомного состояния ($I > 12 \text{ mA}$), для которых ВАХ образцов двух типов совпадают (рис. 3). Во-вторых, в образцах УМН при токах меньше критического проявляется эффект необратимого изменения ВАХ (формовка), который усиливается при увеличении длительности импульса даже на 1 ns. Для образцов УОН данный эффект не наблюдается при достаточно больших длительностях наносекундного импульса напряжений (до 20 ns).

Возможной причиной, приводящей к данным особенностям, может быть пространственная трансформация многослойных нанотрубок в однослойные, например за счет действия сильных электрических полей наносекундного диапазона. Результатом такого поведения являются изменение степени „запутанности“ клубков, уменьшение доли замкнутых путей и, как следствие, проявление эффектов необратимого изменения ВАХ. Отметим, что известно использование техники „электрического шнура“ для разрушения многослойных стенок нанотрубок в статическом режиме ВАХ во всем диапазоне используемых напряжений [12]. При этом речь идет не о реализации электрической неустойчивости (и соответственно о *S*-типе ВАХ в гранулярной структуре), а о плавной деградации статических ВАХ отдельных нанотрубок.

4. Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что динамика проводимости латеральных слоев в ходе классического эксперимента по SOC отражает динамику перколяции в условиях лавинообразования вблизи критических углов поверхности токовых электродов при слабом электрическом поле (омический участок ВАХ). В том случае, когда лавинообразование происходит при малых углах, протекание может реализоваться с использованием механизма, основанного как на самопересечении длинных цепочек, так и на влиянии „мертвых концов“. Данный вывод касается роли „запутанных“ цепочек в процессе перколяции. Увеличение размера клубка либо уменьшение диаметра цепей, что связано с увеличением его „запутанности“, может привести к росту объема самопересекающихся цепочек, и как следствие к уменьшению эффектов формовки, деградации и т.п. — эффектов, приводящих к нестабильной работе наноустройств.

Можно заключить, что дальнейшее увеличение характерного параметра — размера клубка, состоящего из углеродных нанотрубок, — позволит увеличить надежность наноприборов на их основе.

Можно также сделать вывод, что под действием сильного электрического поля реализуется электрическая неустойчивость в сильно неоднородной трехмерной среде, состоящей из „запутанных“ клубков нанотрубок, что приводит к особенностям низкоомного состояния. При электрических полях, превышающих поле пробоя, по-видимому, происходит процесс, аналогичный механизму перколяции или самоорганизованной критичности в нерегулярной статистической системе на основе запутанных клубков. Об этом может свидетельствовать сравнение величин показателей наклона кривых и критического индекса электропроводности. По всей видимости, в ходе проведенных исследований выявляется ситуация, связанная с новым направлением изучения эффектов электрической неустойчивости в макросистемах/клубках на основе наноструктурных объектов различной топологии, таких как структуры многослойных и однослойных нанотрубок, кластеров и систем графеновых плоскостей.

Список литературы

- [1] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. Наука, М. (1979). 416 с.
- [2] P. Bak, C. Tang, K. Wiesenfeld. *Phys. Rev. Lett.* **59**, 381 (1987).
- [3] А.В. Приходько, О.И. Коньков. *ФТТ* **54**, 600 (2012).
- [4] A.G. Tkachev. *Carbon nanomaterials in clean energy hydrogen systems. NATO science for peace and security series.* Springer (2009). 301 p.
- [5] Е.И. Кнерельман, Г.И. Зверева, М.Б. Кислов, Г.И. Давыдова, А.В. Крестинин. *Рос. нанотехнологии* **5**, 11–12, 80 (2010).
- [6] А.Ю. Гросберг, А.Р. Хохлов. *Статистическая физика макромолекул.* Наука, М. (1989). 344 с.
- [7] W. Jantsch, H. Heinrich. *Rev. Sci. Instr.* **41**, 228 (1970).
- [8] М.Е. Levinshtein. *J. Phys. C* **10**, 1895 (1977).
- [9] A. Prikhodko, O. Konkov, E. Terukov, A. Filippov. *Fullerenes, nanotubes, and carbon nanostructures* **19**, 1 (2010).
- [10] С. Бальявичюс, В. Гружинскис, А. Пошкус. *ФТП* **16**, 1934 (1982).
- [11] S. Kirkpatrick. *Rev. Mod. Phys.* **45**, 574 (1973).
- [12] J.Y. Huang, S. Chen, S.H. Jo, Z. Wang, D.X. Han, G. Chen, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 236 802 (2005).