

# АКТИВАЦИОННЫЙ ПРЫЖКОВЫЙ ТРАНСПОРТ В НЕМАТИЧЕСКИХ ПРОВОДЯЩИХ АЭРОГЕЛЯХ

*В. И. Цебро<sup>a,b\*</sup>, Е. Г. Николаев<sup>b,\*\*</sup>, Л. Б. Луганский<sup>b</sup>, М. И. Кутузов<sup>c</sup>,  
Р. А. Хмельницкий<sup>a</sup>, А. А. Тонких<sup>d</sup>, А. И. Харьковский<sup>e</sup>*

<sup>a</sup> Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук  
119991, Москва, Россия

<sup>b</sup> Институт физических проблем им. П. Л. Капицы Российской академии наук  
119334, Москва, Россия

<sup>c</sup> Metallurg Engineering Ltd.  
11415, Tallinn, Estonia

<sup>d</sup> Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук  
119991, Москва, Россия

<sup>e</sup> Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина Российской академии наук  
142190, Москва, Россия

Поступила в редакцию 27 сентября 2021 г.,  
после переработки 13 октября 2021 г.  
Принята к публикации 13 октября 2021 г.

Исследованы транспортные свойства нематических аэрогелей, состоящих из нановолокон  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  с высокой степенью ориентации, покрытых графеновой оболочкой с большим количеством дефектов. Температурные зависимости электросопротивления в диапазоне 9–40 К строго следуют формуле для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, в которой показатель степени  $\alpha$  меняется от 0.4 до 0.9 при уменьшении числа слоев в графеновой оболочке от 4–6 до 1–2. Зависимость  $\alpha$  от толщины оболочки можно объяснить одновременным изменением размерности прыжкового транспорта и характера зависимости плотности локализованных состояний от энергии вблизи уровня Ферми. Приближение  $\alpha$  к единице при минимальной толщине графеновой оболочки свидетельствует о постепенном переходе от транспорта с переменной длиной прыжка к прыжковому транспорту на ближайшие соседние места. Измеренное при  $T = 4.2$  К магнитосопротивление является отрицательным, существенно возрастает с уменьшением толщины графеновой оболочки и с хорошей точностью аппроксимируется формулой для случая слабой локализации. При этом значения длины фазовой когерентности находятся в разумном соотношении с размером графеновых зерен. Исследованные проводящие аэрогели дополняют уже известный набор материалов, в которых при низких температурах наблюдается прыжковый электронный транспорт, что свойственно средам с сильной локализацией носителей заряда, и одновременно отрицательное магнитосопротивление, обычно проявляющееся в условиях слабой локализации.

DOI: 10.31857/S0044451022020122

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Среди всего многообразия аэрогелей выделяют нематически упорядоченные системы, состоящие из почти параллельных друг другу наноразмер-

ных волокон диаметром 5–50 нм и длиной порядка нескольких сантиметров [1, 2]. Сильная анизотропия таких аэрогелей дает возможность исследовать ряд фундаментальных физических явлений в средах, заполняющих аэрогель, как это, например, сделано в работах, посвященных квантовым свойствам сверхтекучего  $^3\text{He}$  [3, 4]. С другой стороны, интерес могут представлять и свойства самого нематически упорядоченного аэрогеля, если, например, сделать его токопроводящим. В упомянутых выше работах

\* E-mail: v.tsebro@mail.ru

\*\* E-mail: nikolaev@kapitza.ras.ru

речь идет об аэрогелях на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Данный материал под названием нафен изготавливается, в частности, фирмой ANF Technology [5]. В дальнейшем эта фирма развила подобную технологию изготовления аэрогеля на основе силиката алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  (так называемый муллит). Отработанная в последнее время технология осаждения углерода на поверхность нановолокон нафена/муллита методом CVD (см. [6–8]) позволяет получить токопроводящие образцы аэрогеля. В результате такой графенизации на поверхности нановолокон аэрогеля образуется оболочка из нескольких графеновых слоев с большим числом дефектов.

В настоящей работе исследовалась проводимость образцов муллита, графенизация которых проводилась методом CVD. По аналогии с рядом исследованных ранее различных неупорядоченных углеродосодержащих систем [9–13], в которых при низких температурах имеет место электрический транспорт прыжкового типа, можно было ожидать, что и в данном случае будет наблюдаться прыжковая проводимость, которая в силу специфики структуры этих аэрогелей может иметь свои особенности.

Температурная зависимость проводимости в области низких температур при прыжковом механизме, когда преобладают прыжки с переменной длиной (VRH), описывается известным выражением [14, 15]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^\alpha \right], \quad (1)$$

$$T_0 = \frac{\beta}{g(\mu)\xi^d}, \quad (2)$$

где  $\alpha = 1/(1+d)$ ,  $d$  — размерность системы,  $g(\mu)$  — плотность локализованных состояний на уровне Ферми,  $\xi$  — изотропная длина локализации носителей,  $\beta$  — численный коэффициент ( $\beta = 21.2$  и  $13.8$  соответственно для  $d = 3$  и  $2$ ). Подавляющее большинство экспериментальных работ, посвященных исследованию прыжковой проводимости в различных неупорядоченных средах, относятся к случаям  $d = 3$  и  $2$ , когда согласно (1) по величине  $\alpha$  в поведении температурной зависимости проводимости определяют размерность исследуемой системы, и/или, зная размерность, из (2) получают величину  $\xi$  по установленной тем или иным способом в других измерениях величине  $g(\mu)$ , либо наоборот.

Однако уже в самых ранних работах [16, 17] при анализе экспериментальных данных для сильно легированных полупроводников было отмечено, что встречаются различные значения  $\alpha$  от 0.25 до

0.7, хотя большинство результатов группируются в трехмерном случае прежде всего около величины 0.25. Чуть ранее в работах [18, 19] было показано, что если плотность локализованных состояний на уровне Ферми не является постоянной, но изменяется с энергией  $\varepsilon$  (отсчитываемой от уровня Ферми) по закону

$$g(\varepsilon) = g_0 |\varepsilon|^n, \quad (3)$$

то в случае произвольной размерности  $d$

$$\alpha = \frac{n+1}{n+d+1}. \quad (4)$$

Отсюда следует, что в случае сильного изменения  $g(\varepsilon)$  вблизи уровня Ферми значения  $\alpha$  могут быть существенно больше  $1/4$  для  $d = 3$  (или существенно больше  $1/3$  для  $d = 2$ ).

Кроме сильно легированных полупроводников неупорядоченные проводящие среды, в которых наблюдался активационный прыжковый транспорт со значениями  $\alpha$ , отличными от «классических» значений  $\alpha = 1/4$ ,  $1/3$  (или  $1/2$ )<sup>1)</sup>, — это прежде всего углеродосодержащие системы различного строения [9–13], проводящие полимеры [20–22], а также поликристаллический графен [23]. Так, в композитных системах «carbon black (CB)-полимер» [9, 10, 13] наблюдаемые значения  $\alpha$  находятся в интервале от 0.5 до 0.79, чему дано объяснение в рамках модели суперлокализации электронных состояний во фрактальной структуре [24, 25]. По результатам исследования прыжковой проводимости в поликристаллическом графене [23] наряду со значением  $\alpha = 0.33$ , характерным для 2D-систем, наблюдались специфические значения  $\alpha = 0.41$  и  $0.72$ . Авторы [23] предполагают, что, хотя графен является 2D-системой, проводимость в данном случае осуществляется за счет прыжков между проводящими границами кристаллитов, при этом ее поведение интерпретируется на основе квазиодномерной модели [26].

Среди работ по проводящим полимерам, низкотемпературный транспорт в которых описывается прыжковым VRH-механизмом [27], следует отметить работу [20], где исследовалась прыжковая проводимость полианилиновой (PANI) сетки в матрице полиметилметакрилата (PMMA), в которой установлено, что выше порога перколяции происходит уменьшение  $\alpha$  от 1 до 0.25 с ростом содержания

<sup>1)</sup> Случай  $\alpha = 1/2$ , как известно, это не только одномерный вариант формулы (4), но прежде всего независимо от размерности результат возникновения из-за электрон-электронного взаимодействия кулоновской щели вблизи уровня Ферми (закон Шкловского–Эфроса [14]).

PANI. Предполагается, что большие значения  $\alpha$  в этой системе связаны с суперлокализацией волновой функции электронов из-за фрактального характера полианилиновой сетки при приближении к порогу перколяции. Непосредственно вблизи порога перколяции, где  $\alpha \approx 1$ , имеет место режим прыжков на ближайшие соседние места (NNH). Ниже порога перколяции поведение  $\sigma(T)$  соответствует зависимости (1) с  $\alpha = 1/2$ , характерной для гранулированных металлов [28].

Большая величина  $\alpha = 0.65\text{--}0.70$  при  $T < 50$  К наблюдалась также в работе [22] для монокристаллов полидиацетилена. Результат объясняется квазиодномерной прыжковой проводимостью с влиянием кулоновского взаимодействия. Выше  $T = 50$  К доминирует прыжковый NNH-транспорт ( $\alpha = 1$ ).

В сильно анизотропных образцах проводящих полимеров, таких как тонкие пленки PEDOT:PSS, было обнаружено [29], что  $\alpha = 0.25$  для латерального направления ( $\sigma_{\parallel}$ ), в то время как  $\alpha = 0.81$  для перпендикулярного (вертикального) направления ( $\sigma_{\perp}$ ) при отношении  $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 10\text{--}10^3$ . Такое поведение было интерпретировано как проявление в латеральном и вертикальном направлениях двух различных режимов прыжкового механизма: VRH для  $\sigma_{\parallel}$  и NNH для  $\sigma_{\perp}$  (несмотря на то, что в последнем случае  $\alpha$  заметно меньше единицы). Однако в работе [30] с помощью численного моделирования показано, что по мере того как волновые функции локализованных состояний становятся анизотропными,  $\sigma$  в направлении, где длина локализации становится меньше, в рамках механизма VRH следует формуле (1), при этом величина  $\alpha$  может находиться в интервале от  $1/4$  до 1, что и объясняет экспериментальные данные для PEDOT:PSS [29].

Нематические проводящие аэрогели, исследованные в настоящей работе, также представляют собой сильно анизотропные материалы, и поэтому интересной задачей несомненно является изучение их транспортных свойств и выяснение соотношения между этими свойствами и строением данных объектов. Электронно-микроскопический анализ показал, что хорошо упорядоченную нановолоконную структуру нематических аэрогелей можно представить как сильно сжатую в поперечном направлении волнистую сетку проводящих нановолокон, контакты между которыми осуществляются на расстояниях, намного превышающих их диаметр. В результате измерений на объемных образцах установлено, что анизотропия удельного сопротивления  $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$  находится в интервале 25–40. Температурная зависимость проводимости этих аэрогелей в интервале

температур от 9 до 40 К весьма строго следует формуле (1) для прыжковой проводимости как в продольном (вдоль наноразмерных волокон), так и в поперечном направлениях. При этом оказалось, что  $\alpha$  независимо от направления принимает разные значения, от 0.4 до 0.9, в зависимости от содержания углерода (толщины графеновой оболочки на поверхности нановолокон). В этом смысле данная ситуация принципиально отличается от вышеупомянутого случая анизотропных проводящих полимеров, где установлено наличие двух различных режимов прыжковой проводимости с сильно различающимися значениями  $\alpha$  для разных направлений [29, 30]. Понятно, что, поскольку покрытые проводящей оболочкой нановолокна аэрогеля соприкасаются друг с другом на расстояниях, намного превышающих их диаметр, величина  $\alpha$  определяется исключительно транспортом вдоль нановолокон, и, следовательно, от направления не зависит.

## 2. ОБРАЗЦЫ АЭРОГЕЛЕЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДЕТАЛИ

В настоящей работе исследовались графенизированные образцы муллита — аэрогеля на основе силиката алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ). Графенизация образцов, как было выше отмечено, проводилась методом CVD, подобно тому, как это делалось в работах [6–8]. В зависимости от времени CVD-процесса приготавливались образцы с различным содержанием углерода, которое определялось методом XPS в процессе электронной микроскопии образцов, при этом за окончательную величину принималось усредненное по многим точкам значение содержания углерода. В результате были исследованы образцы с содержанием углерода: 14 ат. % (AG-14), 20 ат. % (AG-20), 31 ат. % (AG-31) и 44 ат. % (AG-44).

Хорошая проводимость графенизированных образцов позволяла получать их изображения методом сканирующей электронной микроскопии, не прибегая к использованию дополнительных токопроводящих покрытий. Как видно на таких изображениях (рис. 1), волнистые и слегка скрученные между собой нановолокна, на нижней границе масштаба имеющие диаметр 10–15 нм, расположены примерно на таких же расстояниях между собой и практически параллельны друг другу. Следует отметить фрактальный характер упаковки нановолокон аэрогеля, который хорошо виден на изображениях торца отдельного нановолоконного фрагмента. Так, на рис. 2 показаны электронно-микро-

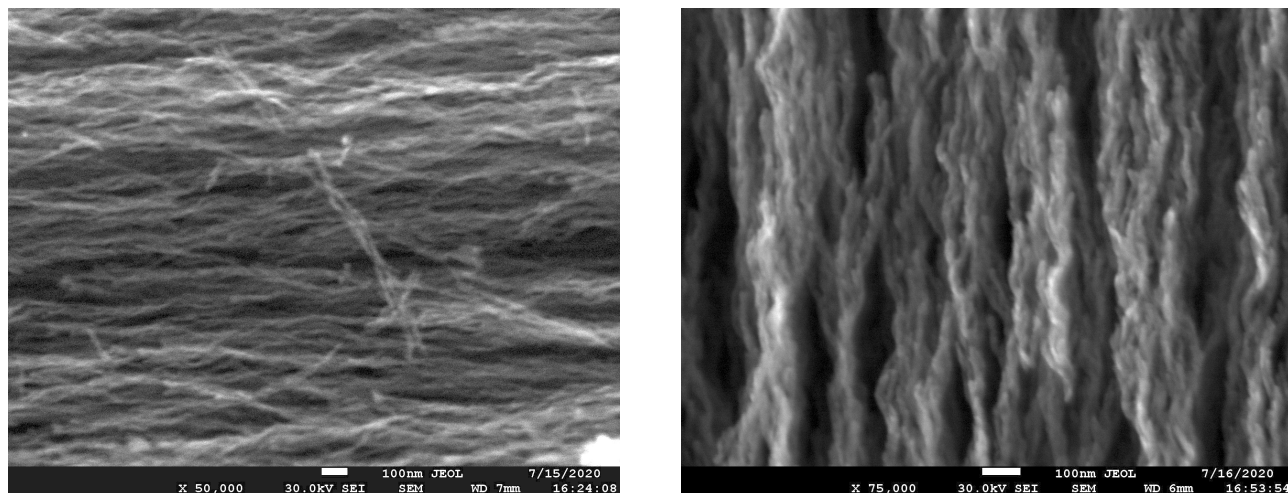


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения нановолоконной структуры образцов аэрогелей AG-14 (слева) и AG-44 (справа)

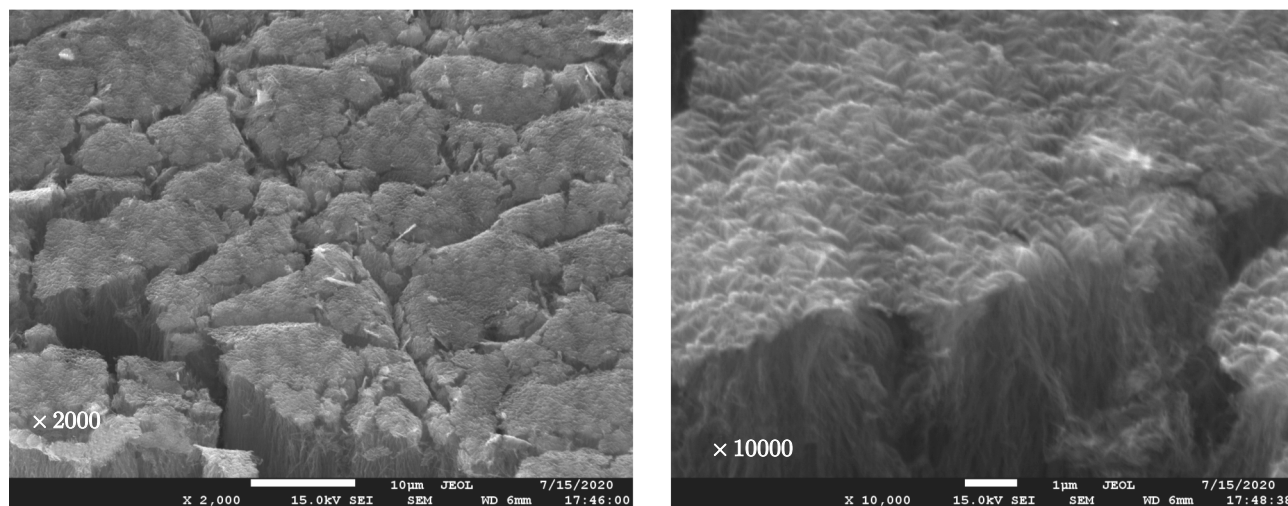


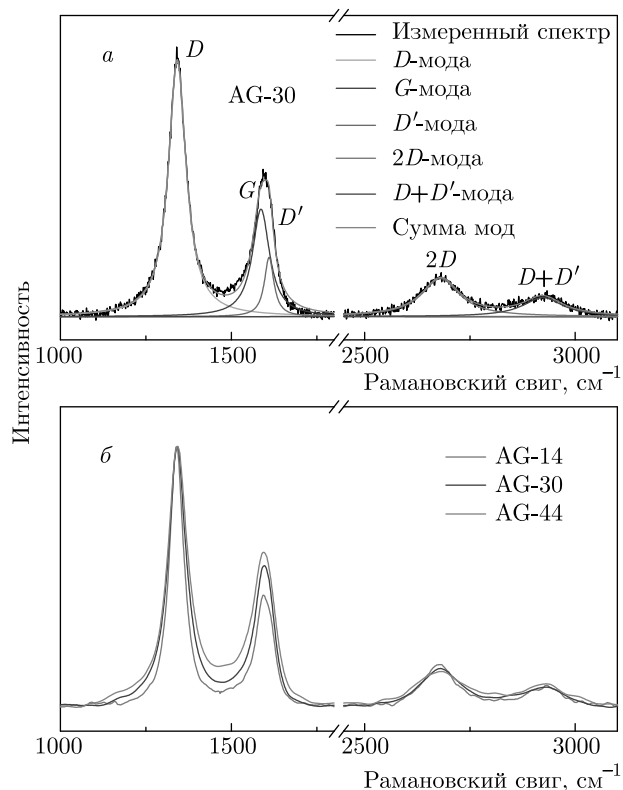
Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения торца нановолоконного фрагмента аэрогеля AG-44 при различном увеличении, свидетельствующие о фрактальном характере упаковки нановолокон

скопические изображения торца такого фрагмента диаметром порядка 150 мкм при разном увеличении. Конусные образования, хорошо видные на месте разлома при увеличении 10000, образованы смыкающимися в одной фрактальной группе нановолокнами. Как видно на рис. 1 и рис. 2, между группами собранных в пучок нановолокон существуют объемные пустоты, и такая картина воспроизводится при изменении масштаба на два порядка величины.

Если, исходя из полученных методом XPS данных по содержанию в образцах углерода и среднего диаметра нановолокон, оценить толщину графеновой оболочки, то получается, что она составляет

1–2 графеновых слоя для образцов с минимальным содержанием углерода (AG-14) и 4–6 слоев для образцов с максимальным содержанием (AG-44).

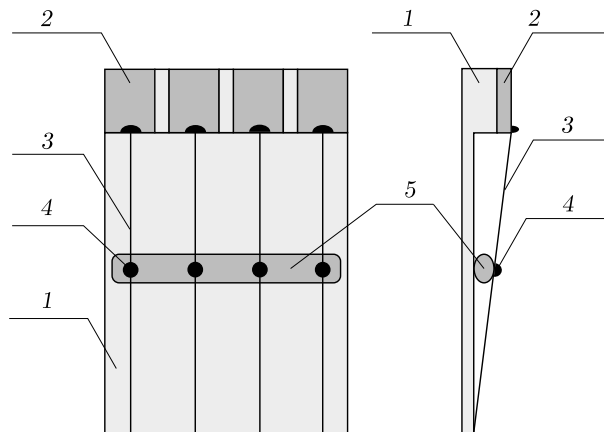
Как известно, мощным инструментом характеристики дефектного состояния в различных графеноподобных системах является спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) [31–37]. На рис. 3 представлены спектры КРС для исследованных нами образцов аэрогелей. Как видно, на полученных спектрах присутствуют характерные фоновые моды для  $sp^2$ -модификаций углерода (графит, графен, углеродные нанотрубки и т.п.) [31]. Такие особенности спектра, как положение мод, их отно-



**Рис. 3.** Спектры комбинационного рассеяния света: *a* — спектр образца AG-30: измеренный спектр (черная линия), цветными линиями показаны вклады отдельных мод при аппроксимации лоренцианами, итоговое приближение спектра показано красной линией; *б* — нормализованные спектры КРС трех образцов аэрогелей с различным содержанием углерода,  $\lambda = 532$  нм

сительные интенсивности и ширины пиков, обычно используются для определения конкретной модификации графитоподобной системы, в том числе и наноглерода. В нашем случае наблюдаются основные характерные пики графена: *D*-мода с частотами около  $1340\text{ см}^{-1}$ , *G*-мода с частотами около  $1588\text{ см}^{-1}$  и *2D*-мода около  $2680\text{ см}^{-1}$ . Высокая относительная интенсивность *D*-моды обычно говорит о большом количестве дефектов, как одиночных, так и протяженных [7, 32–34]. Маркером высокой дефектности (или нанодисперсности) является также низкая относительная интенсивность *2D*-моды [35].

Для характеристики степени дефектности в углеродном материале аэрогелей и оценки среднего размера графеновых зерен на поверхности нановолокон  $L_a$  нами использовалась величина отношения интенсивностей *D*-полосы к *G*-полосе ( $I_D/I_G$ ) [31, 36, 37]. Для оценки  $L_a$  применялась формула [36]



**Рис. 4.** Конструкция держателя образцов в форме нановолоконного фрагмента: 1 — основание держателя (стеклотекстолит); 2 — контактные площадки; 3 — контактные провода; 4 — самотвердеющая проводящая серебряная паста; 5 — образец аэрогеля

$$L_a(\text{нм}) = 2.4 \cdot 10^{-10} \lambda^4 (I_D/I_G)^{-1}, \quad (5)$$

где  $\lambda$  — длина волны возбуждения КРС (в нашем случае 532 нм). Как следует из табл. 1, в образцах AG-14 и AG-30 отношение ( $I_D/I_G$ ) имеет близкие значения, а именно 2.6 и 2.4 соответственно, в то время как величина ( $I_D/I_G$ ) для образца AG-44 составляет 1.8. Согласно (5) оценка  $L_a$  дает значение 7.4 нм для AG-14, которое увеличивается до 10.7 нм для AG-44. Из данных, представленных в табл. 1, следует также отметить заметное уширение *D*-, *G*- и *2D*-мод по мере перехода от образцов AG-14 к AG-44, что может быть интерпретировано как следствие повышения слоистости графеноподобной системы. Однако численная оценка количества графеновых слоев не представляется возможной из-за высокой дефектности.

Измерения электросопротивления образцов аэрогелей проводились нами в двух вариантах:

- 1) стандартным четырехконтактным методом на отдельных фрагментах материала с большим отношением длины к его поперечному размеру;
- 2) модифицированным методом Шнабеля [38] на больших объемных образцах сантиметрового размера, имеющих форму прямоугольного параллелепипеда.

В первом варианте измерения проводились на отдельных фрагментах, представляющих собой образование с большим числом нановолокон. Поперечное сечение таких фрагментов было порядка  $0.05\text{ мм}^2$  при длине 6–8 мм. Для каждого образ-

**Таблица 1.** Результаты анализа представленных на рис. 3 спектров КРС для образцов аэрогелей с различным содержанием углерода. Приведены параметры пиков  $D$ ,  $G$ ,  $D'$  и  $2D$  при их аппроксимации лоренцианами, отношение интенсивностей  $D$ -полосы к  $G$ -полосе ( $I_D/I_G$ ), а также оценка значений среднего размера графеновых зерен  $L_a$  согласно формуле (5)

|            | AG-14  |        |        | AG-30  |        |        | AG-44  |        |        |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| мода       | центр  | ширина | высота | центр  | ширина | высота | центр  | ширина | высота |
| $D$        | 1339.5 | 48.9   | 28.3   | 1341.5 | 62.8   | 27.5   | 1343.1 | 77.6   | 19.1   |
| $G$        | 1589.7 | 54.7   | 10.9   | 1586.3 | 61.0   | 11.6   | 1588.0 | 81.0   | 10.5   |
| $D'$       | 1614.5 | 24.5   | 4.4    | 1610.1 | 33.4   | 6.4    | 1608.8 | 30.6   | 2.5    |
| $2D$       | 2677.6 | 84.6   | 4.7    | 2680.0 | 108.6  | 4.1    | 2681.3 | 131.5  | 2.5    |
| $D + D'$   | 2929.0 | 99.5   | 2.1    | 2923.3 | 114.4  | 2.1    | 2923.6 | 112.3  | 1.5    |
| $I_D/I_G$  | 2.6    |        |        | 2.4    |        |        | 1.8    |        |        |
| $L_a$ , нм | 7.4    |        |        | 8.1    |        |        | 10.7   |        |        |

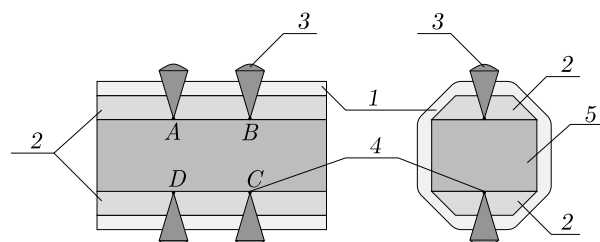
ца изготавливался отдельный специальный держатель (рис. 4) из натянутых под малым углом к плоскости основания держателя (1) тонких (диаметром 0.06–0.08 мм) луженых медных проволок (3), которые служили подводами к токовым и потенциальным контактам к образцу. После помещения образца (5) в пространство между контактными проволоками и плоскостью основания держателя с обратной стороны контактных проволок наносилась малая капля проводящей самотвердеющей серебряной пасты (4) для образования стабильного контакта. Понятно, что в такой геометрии эксперимента измеряемая величина электросопротивления определяется, главным образом, продольной (вдоль направления нановолокон) компонентой удельного сопротивления  $\rho_{||}$ .

Второй вариант измерений  $\rho$  модифицированным методом Шнабеля [38] на больших объемных образцах аэрогелей, имеющих форму прямоугольного параллелепипеда, позволил определить абсолютные значения компонент удельного сопротивления, как в продольном ( $\rho_{||}$ ), так и поперечном ( $\rho_{\perp}$ ) направлениях. В известном методе Шнабеля [39, 40] предлагалось решение для образца в виде плоскопараллельной проводящей пластины заданной толщины и ширины, но бесконечной длины. При этом два точечных контакта на одной стороне образца и два на противоположной стороне расположены по центру точно друг против друга. Описанная нами ранее в методической работе [38] модификация этого метода состоит в нахождении способа решения задачи о величине удельного сопротивления  $\rho$  для анизотроп-

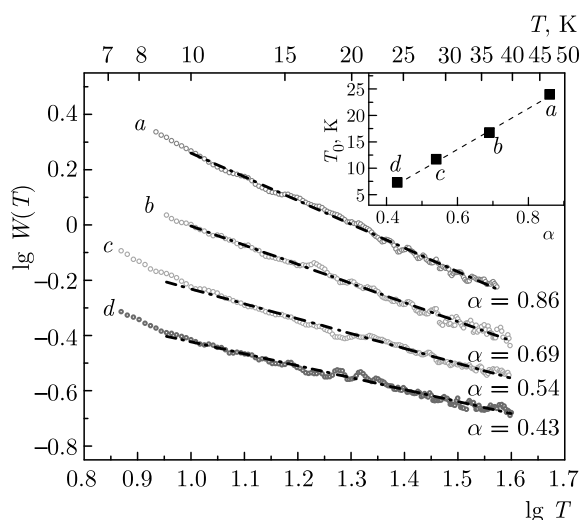
ного образца конечных размеров. Основные особенности использования этой методики в применении к нашему случаю изложены в Приложении.

Следует отметить, что если до графенизации образцы муллита являются достаточно прочными образованиями, которым механической обработкой при необходимости можно придать необходимые размеры и форму, то после процесса графенизации они становятся предельно непрочными, распадающимися на отдельные фрагменты при слабом механическом воздействии. Это является следствием того, что связь между нановолокнами графенизированного муллита после того, как они покрываются графеновой оболочкой, становится очень слабой. Придать такому высокопористому проводящему материалу необходимые размеры и форму, а также осуществить в нужных местах надежные, стабильные во времени, электрические точечные контакты представляло определенную проблему, которую, в известной мере, в данной работе удалось решить.

Для измерений были приготовлены объемные образцы AG-14 размером  $10 \times 3 \times 2.7$  мм<sup>3</sup>, AG-30 ( $14 \times 7 \times 6$  мм<sup>3</sup>) и AG-44 ( $9.8 \times 3 \times 2.7$  мм<sup>3</sup>). Для каждого из этих образцов изготавливалась отдельная контактная сборка с размерами, определяемыми размерами объемного аэрогеля. Конструкция такой сборки представлена на рис. 5. В данной конструкции образец аэрогеля (5) помещался между двумя накладками (2) с коническими отверстиями для размещения медных конических контактов (3). Перед размещением контакта в крышке на его острие помещалось небольшое количество самотвердеющей се-



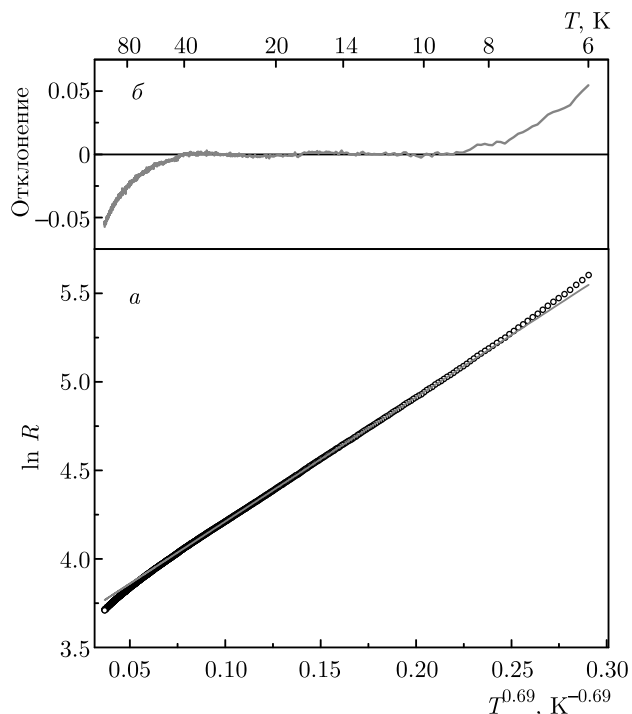
**Рис. 5.** Конструкция контактной сборки для измерений двух компонент удельного сопротивления по модифицированному методу Шнабеля: 1 — термоусадочная оболочка; 2 — накладки с контактами; 3 — конические контакты; 4 — самотвердеющая проводящая серебряная паста; 5 — объемный образец аэрогеля, A, B, C, D — обозначения точечных контактов, используемые в Приложении



**Рис. 6.** Температурные зависимости логарифмической производной кондуктанса для четырех образцов нановолоконных фрагментов с разным содержанием углерода: a — AG-14, b — AG-20, c — AG-31, d — AG-44. На вставке показана зависимость  $T_0$  от  $\alpha$

ребриной пасты (4). В результате поперечный размер области точечного контакта к образцу не превышал 0.1 мм. Для удержания всей конструкции, придания ей целостности и необходимой прочности, контактная сборка помещалась в термоусадочную оболочку (1).

Сборки с образцами крепились на массивном медном термоблоке, который размещался в камере с теплообменным газообразным гелием при давлении 5–10 Торр в криостате для промежуточных температур. Температурные зависимости условных сопротивлений  $R_1(T)$  и  $R_2(T)$  (см. Приложение) измерялись при очень медленном нагреве термоблока с коммутацией измерительного тока для исклю-



**Рис. 7.** Образец нановолоконного фрагмента AG-20: a — зависимость логарифма сопротивления от  $T^{-0.69}$ ; б — отклонение экспериментальных точек от линейной зависимости

чения термо- и контактных эдс. Скорость отогрева менялась от 0.05 К/мин. вблизи  $T = 5$  К до 0.2 К/мин. вблизи  $T = 40$  К. Несмотря на малые скорости отогрева, при измерениях на больших объемных образцах в интервале температур от 20 до 26 К из-за плохой теплопроводности высокопористого аэрогеля имело место переохлаждение образцов вследствие десорбции теплообменного газа. Поэтому измеренные в этом интервале данные исключались из рассмотрения (см. ниже рис. 9). При измерениях на фрагментах AG с малым поперечным размером переохлаждения образцов в области десорбции теплообменного газа не наблюдалось (рис. 6 и 7).

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости проводимости аэрогелей измерялись в интервале температур от 5 до 50 К, поскольку именно в этой области температур они следуют выражению (1) с различными значениями  $\alpha$  и  $T_0$ . Для обработки данных с целью определения величин  $\alpha$  и  $T_0$  использовался подход, впервые предложенный в работах [17, 41] для систем, в

**Таблица 2.** Параметры  $\alpha$  и  $T_0$  для четырех образцов нановолоконных фрагментов: AG-14, AG-20, AG-31 и AG-44.

|       | $\alpha$ | $T_0$ , K |
|-------|----------|-----------|
| AG-14 | 0.86     | 24.0      |
| AG-20 | 0.69     | 16.8      |
| AG-31 | 0.54     | 11.7      |
| AG-44 | 0.43     | 7.3       |

которых прыжковый VRH-транспорт наблюдается в сравнительно небольшом интервале температур. При этом подходе в логарифмических координатах строится температурная зависимость логарифмической производной проводимости  $W(T)$ , определяемой как

$$W(T) = T[d \ln \sigma(T)]/dT = \Delta \ln \sigma(T)/\Delta \ln T. \quad (6)$$

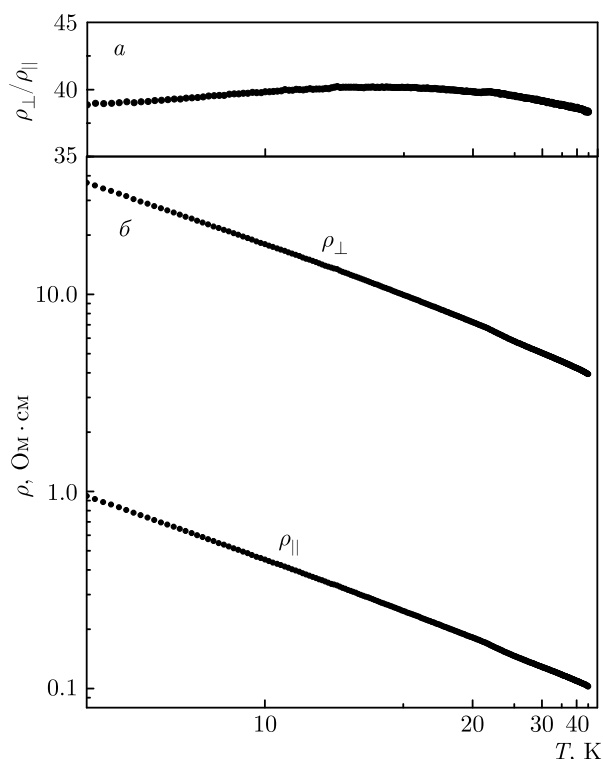
Прямолинейный участок зависимости  $W(T)$  определяет область температур, в которой строго выполняется закон (1), а требуемые параметры  $\alpha$  и  $T_0$  находятся из уравнений

$$\begin{aligned} \lg W(T) &= A - \alpha \lg T, \\ A &= \alpha \lg T_0 + \lg \alpha. \end{aligned} \quad (7)$$

На рис. 6 приведены температурные зависимости логарифмической производной кондактанса

$$W(T) = \Delta \ln G(T)/\Delta \ln T,$$

где  $G = R^{-1}$ , для четырех фрагментов AG с разным содержанием углерода. Как следует из приведенных данных, величина  $\alpha$ , определяемая, согласно (7), наклоном прямолинейных участков на рис. 6, монотонно увеличивается по мере уменьшения толщины графеновой оболочки нановолокон аэрогеля (при переходе от образца AG-44 к образцу AG-14). В табл. 2 приведены параметры  $\alpha$  и  $T_0$  для всех четырех образцов. Связь между этими параметрами носит хорошо выраженный линейный характер (см. вставку на рис. 6). Отметим, что для всех образцов строгое следование температурной зависимости проводимости выражению (1) наблюдается в температурном интервале от 9 до 40 K, что в качестве примера иллюстрируется данными, приведенными на рис. 7 для образца AG-20, где показаны зависимость  $\ln R$  от  $T^{-0.69}$  и отклонение экспериментальных точек от соответствующей линейной зависимости.



**Рис. 8.** Измеренные методом Шнабеля температурные зависимости анизотропии удельного сопротивления (а) и его двух компонент  $\rho_{\parallel}$  и  $\rho_{\perp}$  (б) для объемного образца AG-14

Как было отмечено выше, измерения температурных зависимостей удельного сопротивления на больших объемных образцах аэрогелей, имеющих форму прямоугольного параллелепипеда, проводились по модифицированному методу Шнабеля на образцах составов AG-14, AG-31 и AG-44. На рис. 8 в логарифмических координатах приведены температурные зависимости продольной ( $\rho_{\parallel}$ ) и поперечной ( $\rho_{\perp}$ ) компонент удельного сопротивления, а также величины анизотропии проводящей среды  $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$  для объемного образца AG-14. Видно, что обе компоненты, сильно различающиеся по величине, изменяются с температурой подобным образом, и величина анизотропии зависит от температуры слабо.

На рис. 9 в качестве примера обработки данных, полученных на объемных образцах, приведены температурные зависимости логарифмической производной поперечной компоненты проводимости

$$W(T) = \Delta \ln \sigma_{\perp}(T)/\Delta \ln T$$

для образца AG-14. Видно, что за исключением участка температур, где происходит переохлаждение образца из-за десорбции теплообменного газа (от 20 до 26 K), данные хорошо укладываются на



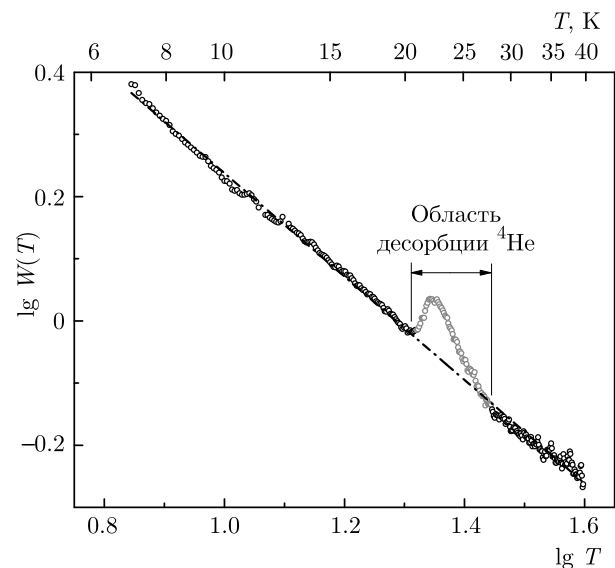


Рис. 9. Температурные зависимости логарифмической производной поперечной компоненты проводимости для объемного образца AG-14

Таблица 3. Параметры  $\alpha_{||}$ ,  $\alpha_{\perp}$ ,  $T_0^{||}$  и  $T_0^{\perp}$  для объемных образцов AG-14, AG-31 и AG-44

|       | $\alpha_{  }$ | $\alpha_{\perp}$ | $T_0^{  }$ , К | $T_0^{\perp}$ , К |
|-------|---------------|------------------|----------------|-------------------|
| AG-14 | 0.90          | 0.81             | 22.6           | 27.6              |
| AG-31 | 0.58          | 0.58             | 25.7           | 27.1              |
| AG-44 | 0.49          | 0.49             | 5.8            | 6.9               |

прямую линию, наклон которой определяет величину  $\alpha_{\perp} = 0.81$ .

В табл. 3 приведены значения параметров  $\alpha$  и  $T_0$  для обеих компонент проводимости объемных образцов аэрогелей всех трех исследованных составов, а в табл. 4 абсолютные значения удельного сопротивления и величины анизотропии при двух температурах в начале и в конце температурного интервала, где температурная зависимость проводимости следует формуле (1).

На рис. 10 собраны воедино значения  $\alpha$ , полученные на четырех фрагментах AG и на объемных образцах для обеих компонент проводимости. Видно, что все данные группируются вокруг единой зависимости  $\alpha$  от содержания углерода. На объемных образцах значения  $\alpha_{||}$  и  $\alpha_{\perp}$  в точности совпадают друг с другом, кроме образца AG-14, где наблюдается некоторое различие, внутрь которого попадает значение  $\alpha$  для образца в виде длинноразмерного фрагмента (ясно, что в этом случае измеряется

Таблица 4. Значения  $\rho_{||}$ ,  $\rho_{\perp}$  и величины анизотропии  $\rho_{\perp}/\rho_{||}$  при температурах 4.5 К и 45 К для объемных образцов AG-14, AG-31 и AG-44

|       | $T$ , К | $\rho_{  }$ , Ом·см | $\rho_{\perp}$ , Ом·см | $\rho_{\perp}/\rho_{  }$ |
|-------|---------|---------------------|------------------------|--------------------------|
| AG-14 | 4.5     | 3.28                | 130.7                  | 39.8                     |
|       | 45      | 0.103               | 3.94                   | 38.3                     |
| AG-31 | 4.5     | 4.99                | 137.5                  | 27.5                     |
|       | 45      | 0.58                | 15.3                   | 26.3                     |
| AG-44 | 4.5     | 0.81                | 39.0                   | 48.2                     |
|       | 45      | 0.35                | 15.9                   | 45.4                     |

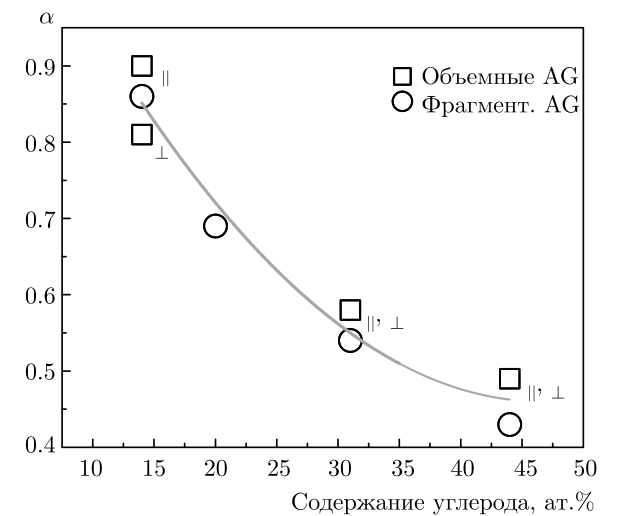


Рис. 10. Зависимость величины  $\alpha$  от содержания углерода

преимущественно величина  $\alpha_{||}$ ). Равенство значений  $\alpha_{||}$  и  $\alpha_{\perp}$  для объемных образцов указывает на то, что величина  $\alpha$  определяется транспортом по графеновой оболочке вдоль поверхности нановолокон аэрогеля. Анизотропия же эффективной объемной проводимости, измеренная модифицированным методом Шнабеля, определяется морфологией волокнистой структуры, а именно, фактором пересечения нановолокон друг с другом на расстояниях, значительно превышающих их диаметр.

Таким образом, исследованные в настоящей работе нематические проводящие аэрогели из графенизированного муллита являют собой крайне редкий случай системы, в которой в рамках неизменной морфологии наблюдается монотонное изменение  $\alpha$  в зависимости от одного параметра — содержания в образцах углерода или, другим словами, толщи-

ны графеновой оболочки нановолокон аэрогеля<sup>2)</sup>. Для объяснения этой зависимости следует предположить, что, по-видимому, и в нашем случае справедлива приведенная выше формула (4), при этом по мере увеличения толщины графеновой оболочки значения  $d$  и  $n$  в формуле (4) меняются от  $d = 1$  и  $n = 2$  (AG-14) до  $d = 3$  и  $n = 1$  (AG-44). Если это так, то для самых тонких графеновых оболочек следует рассматривать квазиодномерный VRH-механизм. Теоретически такое рассмотрение для отдельной одномерной цепочки и многих взаимодействующих параллельных цепочек было сделано, например, в работе [26] (так называемая модель FTS), где отмечены случаи  $d = 1, 2, 3$  и  $n = 0, 1, 2$ . На основе FTS-модели были интерпретированы, например, экспериментальные данные по прыжковой проводимости в полупроводниковом поликристаллическом графене с размером кристаллитов от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров [23]. При этом предполагается, что прыжковый квазиодномерный транспорт носителей происходит за счет прыжков между проводящими границами (краями) кристаллитов. Существование таких проводящих границ (преимущественно края в форме “zigzag”) экспериментально показано в работе [42].

В нашем случае одномерный режим прыжковой проводимости может реализовываться, если принять во внимание следующее обстоятельство. Для образца с минимальным содержанием углерода (толщина покрытия 1–2 слоя) средний размер графеновых зерен по результатам КРС составляет 7–8 нм. При этом диаметр нановолокна оказывается сравним с размером зерна. Если рассматривать движение носителей заряда в такой системе как перескоки между зернами (или, как это отмечалось выше, между проводящими границами зерен), то очевидно, что прыжковый транспорт в данном случае должен иметь преимущественно одномерный характер. С увеличением толщины углеродного покрытия движение носителей заряда по графеновой оболочке, по-видимому, уже нельзя рассматривать как одномерное. При этом, как следует из приведенных ниже данных по отрицательному магнитосопротивлению, несмотря на рост среднего размера зерна, общая дефектность системы растет.

<sup>2)</sup> В этой связи, из других систем прежде всего следует отметить упомянутую выше работу [20], где величина  $\alpha$  возрастала от 0.25 до 1 по мере уменьшения объемной доли полианилиновой сетки в матрице полиметилметакрилата. Кроме того, по результатам работы [23] некоторый набор значений  $\alpha$  наблюдался в серии образцов поликристаллического графена.

Большое значение показателя  $\alpha$  для образцов с минимальным содержанием углерода может означать, что система приближается к переходу от проводимости в режиме VRH к режиму прыжков на ближайшие соседние места NNN. Аналогичный случай наблюдался в работе [20] при исследовании полианилиновой сетки PANI в матрице PMMA, где увеличение  $\alpha$  до единицы происходило при уменьшении содержания полианилина вплоть до порога перколяции. В этой работе установлено, что режим NNN в исследованной ими системе реализуется, когда диаметр нитей PANI уменьшается до величины, сравнимой с характерной длиной прыжка.

В другой работе, где исследованы образцы углеродных аэрогелей с проводящими цепочками углеродных гранул [11], в отличие от нашего случая и упомянутой выше работы, при уменьшении плотности аэрогеля поперечный размер проводящих цепочек остается неизменным, но увеличивается их длина. По мнению авторов, данная система описывается в рамках модели гранулированного металла [28] и величина  $\alpha = 1/2$  для всех образцов обусловлена наличием кулоновской щели. При этом переход к одномерному характеру движения носителей происходит, когда при увеличении температуры характерная длина прыжка становится меньше, чем средняя длина проводящих цепочек без самопересечения (средняя длина цепочек между узлами)<sup>3)</sup>. Переход же от режима VRH к режиму NNN происходит, когда длина прыжка становится меньше, чем удвоенный размер гранул.

Обращает на себя внимание полученная нами линейная связь между  $\alpha$  и  $T_0$  в формуле (1) (см. вставку на рис. 6). Это означает, что зависимости  $\alpha$  и  $T_0$  от эффективной размерности имеют подобный вид. Насколько нам известно, одновременный рост  $\alpha$  и  $T_0$  при изменении параметров системы не отмечался ни в одной из опубликованных ранее работ. Единственным исключением является работа [13], где в композитной системе “carbon black (CB)-полимер” при изменении концентрации CB наблюдалась корреляция значений  $\alpha$  и  $T_0$  для двух групп образцов с СВ разного происхождения. При этом величины  $\alpha$  и  $T_0$  в каждой из групп практически не зависят от кон-

<sup>3)</sup> Здесь следует упомянуть еще одну углеродную систему — так называемые карбины, которые, как предполагается, состоят из цепочек углеродных атомов с *sp*-связями. В образцах карбинов в зависимости от температуры синтеза наблюдается прыжковая проводимость с  $\alpha = 1/2, 1/3$  и  $1/4$ , при этом случай  $\alpha = 1/2$  объясняется не наличием кулоновской щели, а одномерным характером прыжкового транспорта (см. работу [43] и ссылки в ней).

центрации СВ, а также не указано, в чем именно состоит различие этих двух групп, и причины такой корреляции не обсуждаются.

Следует отметить также довольно низкие значения  $T_0$  (см. табл. 2, 3), которые (особенно для образцов с большим содержанием углерода) находятся вблизи нижней границы температурного интервала (9–40 К), где температурная зависимость проводимости следует формуле (1). Это может свидетельствовать о большой величине длины локализации носителей  $\xi$ . В большом числе случаев для систем с VRH-механизмом прыжковой проводимости оценить величину  $\xi$  позволяют измерения магнитосопротивления, поскольку, согласно теории VRH [14, 15], магнитосопротивление положительно (в силу сжатия с полем волновой функции локализованных носителей), и (в не очень сильных магнитных полях)

$$\ln[\rho(B)/\rho(0)] \propto (\xi/L_B)^4 (T_0/T)^{3/(d+1)}$$

( $L_B$  — магнитная длина). Положительное магнитосопротивление в системах с сильной локализацией носителей и VRH-механизмом прыжкового транспорта наблюдалось в самых разных неупорядоченных средах, что позволяло определять величину  $\xi$ . Представляло интерес и в нашем случае измерить поведение магнитосопротивления образцов аэрогелей в не очень сильных магнитных полях.

Такие измерения при  $T = 4.2$  К в магнитных полях до 2.4 Тл были выполнены на образцах аэрогелей в виде длинноразмерных фрагментов, поскольку в этой геометрии измеряемое магнитосопротивление будет преимущественно поперечным, когда ток через образец течет перпендикулярно вектору магнитного поля. На рис. 11а приведены измеренные зависимости  $\Delta R(B)/R(0)$  для образцов AG-14 и AG-44. Видно, что магнитосопротивление в нашем случае является отрицательным, весьма значительным по величине и существенно уменьшается при увеличении содержания углерода.

Как известно (см., например, [44]), отрицательное магнитосопротивление характерно для систем со слабой локализацией носителей при диффузионном транспорте, когда  $k_F l \gg 1$  ( $k_F$  — квазифермиевский импульс,  $l$  — длина пробега носителей), а  $\sigma(T) \propto \ln(T)$ . Эффект обусловлен расфазировкой в магнитном поле самопересекающихся траекторий диффузионного движения носителей в прямом и обратном направлениях. Однако известны многочисленные случаи, когда отрицательное магнитосопротивление наблюдается в различных системах и в случае сильной локализации с прыж-

ковым VRH-механизмом, когда температурная зависимость  $\sigma(T)$  при низких температурах следует формуле (1). Среди таких систем отметим гетероструктуры GaAs/AlGaAs [45] и GaAs/InGaAs [46], пленки Ge [47], фторированный графен [48], пленки  $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$  [49, 50], сильно разупорядоченное углеродное нановолокно [51], сетчатые пленки из однослойных углеродных нанотрубок [52].

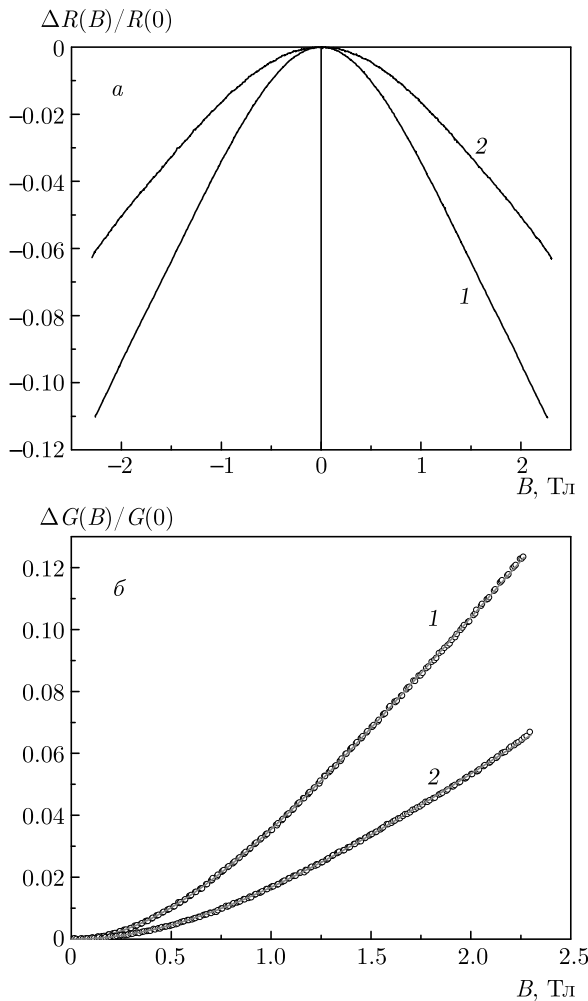
Теоретически механизм отрицательного магнитосопротивления в случае сильной локализации носителей и VRH-механизма прыжкового транспорта был предложен в известной работе [53] (дальнейшее развитие см. в работах [54–56]), где было показано, что интерференция между всеми возможными различными прыжковыми траекториями с одного центра локализации на другой может в зависимости от условий существенно менять вероятность туннелирования носителей (так называемая модель NSS). Отрицательное магнитосопротивление возникает в этой модели в результате разрушения магнитным полем такой интерференции подобно тому, как это происходит в системах со слабой локализацией в диффузионном режиме. При этом были получены разные зависимости магнитокондуктанса  $G$  от магнитного поля. Так, в не очень сильных магнитных полях  $\Delta G(B) \propto B$  [53], в то время как в [54–56]  $\Delta G(B) \propto B^2$ .

Однако среди перечисленных выше экспериментальных работ [45–52] выделяются такие (отметим, например, работу [51] по углеродному нановолокну и работу [52] по нанотрубным сеткам), в которых в достаточно широком интервале магнитных полей зависимость магнитокондуктанса от величины магнитного поля хорошо описывается выражением, характерным для систем со слабой локализацией и диффузионным режимом электронного транспорта [44]:

$$\Delta G(B) = A(T) \left[ \Psi \left( \frac{1}{2} + \frac{B_\phi}{B} \right) + \ln \left( \frac{B}{B_\phi} \right) \right], \quad (8)$$

где  $A(T)$  — зависящая от температуры константа, определяемая параметрами системы,  $\Psi$  — дигамма-функция,  $B_\phi = \hbar/4eL_\phi^2$  ( $L_\phi$  — длина фазовой когерентности).

Оказалось, что и в нашем случае выражение (8) очень хорошо описывает полевые зависимости магнитокондуктанса для образцов аэрогелей с различным содержанием углерода (см. рис. 11б, где показаны результаты такой аппроксимации). Результаты аппроксимации дают значения  $B_\phi = 0.745$  Тл для AG-14 и 1.012 Тл для AG-44, откуда следуют соответственно значения  $L_\phi = 14.9$  нм и 12.8 нм. Если



**Рис. 11.** Образцы AG-14 (1) и AG-44 (2): *a* — приведенные зависимости магнитосопротивления  $\Delta R(B)/R(0)$ ; *б* — аппроксимации экспериментальных зависимостей магнитокондуктанса  $\Delta G(B)/G(0)$  выражением (8),  $T = 4.2$  К

сравнить эти значения со средним размером графеновых зерен  $L_a$  из оптических данных по КРС (см. табл. 1), видно, что для образцов с минимальной толщиной графеновой оболочки нановолокон аэрогеля (AG-14) величина  $L_\phi$  примерно в два раза больше  $L_a$ , тогда как для максимальной толщины (для AG-44)  $L_\phi$  лишь незначительно превышает  $L_a$ . Отметим также, что если по оптическим данным с ростом толщины графеновой оболочки величина  $L_a$  увеличивается, то величина  $L_\phi$ , напротив, несколько уменьшается. Таким образом, получается, что, если применение выражения (8) для описания отрицательного магнитосопротивления образцов аэрогелей правомерно, то это означает, что увеличение эффективной размерности системы при увеличении числа графеновых слоев в оболочке нановолокон приводит

к уменьшению длины фазовой когерентности, т.е. несмотря на то, что с ростом толщины оболочки средний размер графенового зерна увеличивается, общая дефектность системы также растет.

Оправданность использования выражения (8) для описания отрицательного магнитосопротивления обусловлена в нашем случае не только тем, что из него следуют разумные значения электронных параметров исследованных систем, как это показано в упомянутых выше работах [51, 52], но и специальными экспериментами [46], где на примере одиночной квантовой ямы в гетероструктуре GaAs/In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/GaAs с одной заполненной носителями двумерной подзоной размерного квантования показано, что квантовые поправки к проводимости весьма существенны не только в заведомо диффузионном режиме при  $k_F l = 2-25$ , но и при существенно меньших длинах свободного пробега в интервале  $k_F l = 0.5-2$ . Сюда же можно отнести и работу по транспорту в сильно разупорядоченных многослойных углеродных нанотрубках [57], где при  $l < 10$  нм поведение магнитосопротивления в зависимости от поля с хорошей точностью следует выражению (8).

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования транспортных свойств нематических проводящих аэрогелей установлено, что температурная зависимость проводимости этих материалов в области температур от 9 до 40 К строго следует выражению (1) для прыжкового транспорта с переменной длиной прыжка. Проводящей средой, в которой такой транспорт происходит, является графеновая оболочка волокон аэрогеля, а ее толщина и есть основной параметр, от которого зависят значение  $\alpha$  в формуле (1) и величина отрицательного магнитосопротивления. При уменьшении числа слоев углеродной оболочки от 4–6 до 1–2 величина  $\alpha$  растет от 0.4 до 0.9. В соответствии с формулой (4) рост  $\alpha$  до 0.75 можно объяснить уменьшением размерности системы и увеличением показателя степени  $n$  в зависимости плотности локализованных состояний от энергии вблизи уровня Ферми. Это согласуется с тем фактом, что при минимальном содержании углерода диаметр нановолокон становится сопоставим с размером графеновых зерен. В результате прыжковый транспорт приобретает преимущественно одномерный характер. Дальнейший рост  $\alpha$  вплоть до 0.9 фактически означает приближение системы к переходу в режим прыжков на ближайшие сосед-

ние места. Транспортные измерения в магнитном поле показали, что магнитосопротивление образцов аэрогелей с углеродным покрытием является отрицательным и существенно уменьшается при увеличении содержания углерода. Наблюдаемую зависимость  $R(H)$  с хорошей точностью удалось аппроксимировать формулой (8) для случая слабой локализации. Полученные в результате значения длины фазовой когерентности находятся в разумном соотношении с размером графеновых зерен углеродного покрытия волокон. Таким образом, исследованные в настоящей работе аэрогели дополняют уже известный набор систем, в которых при низких температурах наблюдается прыжковый электронный транспорт, что свойственно средам с сильной локализацией носителей заряда, и одновременно отрицательное магнитосопротивление, обычно проявляющееся при диффузионном режиме транспорта в условиях слабой локализации.

**Финансирование.** Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № РНФ-20-42-08004).

## ПРИЛОЖЕНИЕ

В методе Шнабеля возможны два способа измерения. В 1-й геометрии Шнабеля ток подводится к контактам  $A$  и  $D$  и измеряется разность потенциалов  $V_{BC}$  между контактами  $B$  и  $C$  (см. обозначения контактов в левой части рис. 5). Во 2-й геометрии Шнабеля ток идет через контакты  $A$  и  $B$ , а разность потенциалов  $V_{CD}$  измеряется между контактами  $C$  и  $D$ . Из таких измерений определяются величины условных сопротивлений  $R_1 = V_{BC}/I_{AD}$  и  $R_2 = V_{CD}/I_{AB}$ . Значения  $V_{BC}$  или  $V_{CD}$  могут быть выражены аналитически из решения задачи о распределении потенциала электрического поля в объеме образца при пропускании тока  $I$  через токовые контакты.

В исходных работах Шнабеля [39, 40] эта задача была решена для образца в виде бесконечной плоской пластины, где присутствуют только два геометрических параметра — толщина пластины  $d$  и расстояние между соседними контактами  $s$ , а также в виде бесконечной полосы, где добавляется еще один геометрический параметр — ширина полосы  $b$ .

В наших работах [38, 58] было найдено решение этой задачи для образцов, имеющих форму прямоугольного параллелепипеда конечных размеров. Было показано, что величины  $R_1$  и  $R_2$  могут быть представлены в виде

$$R_1 = \frac{\rho}{d} G(a, b, d, s), \quad R_2 = \frac{\rho}{d} H(a, b, d, s).$$

Здесь  $\rho$  — удельное сопротивление проводящей среды,  $a, b, d$  — размеры образца вдоль главных осей,  $s$  — расстояние между контактами  $AB$  и, соответственно,  $CD$ . Функции  $G$  и  $H$  выражаются аналитически в виде двойных бесконечных рядов [38, 58]. В случае изотропного образца удельное сопротивление  $\rho$  может быть найдено из одного любого из этих измерений (либо из  $R_1$ , либо из  $R_2$ ).

В анизотропном случае в работе Ван дер Пау [59] было показано, что простым линейным преобразованием координат задача о распределении потенциала в анизотропном образце может быть сведена к аналогичной задаче для гипотетического изотропного образца, который имеет другие размеры и удельное сопротивление. Приведем кратко основные заключительные выкладки, касающиеся случая анизотропных образцов нематических образцов аэрогелей, исследованных в настоящей работе.

Предполагается, что система координат выбрана таким образом, что ребра объемных образцов аэрогелей направлены по главным осям тензора удельного сопротивления, принятым за оси  $(x_1, x_2, x_3)$ , а отрезки  $AB$  и  $CD$  параллельны оси  $x_1$  вдоль нановолокон аэрогеля (рис. 5). В этой системе координат тензор  $\rho_{ik}$  диагонален и имеет всего три компоненты  $(\rho_1, \rho_2, \rho_3)$ . Коэффициенты линейного преобразования координат выбираются таким образом, что удельное сопротивление изотропного образца  $\rho^*$  и размеры  $a^*, b^*, d^*, s^*$  оказываются следующими:

$$\rho^* = (\rho_1 \rho_2 \rho_3)^{1/3},$$

$$a^* = (\rho_1 / \rho^*)^{1/2} a, \quad b^* = (\rho_2 / \rho^*)^{1/2} b,$$

$$d^* = (\rho_3 / \rho^*)^{1/2} d, \quad s^* = (\rho_1 / \rho^*)^{1/2} s.$$

Здесь индекс «\*» обозначает величину, относящуюся к изотропному образцу реального анизотропного образца. При этом измеряемые сопротивления  $R_1, R_2$  изучаемого анизотропного образца равны соответствующим сопротивлениям его гипотетического изотропного образца  $R_1^*, R_2^*$ .

Из аналитических формул для функций  $G$  и  $H$  (см. [38, 58]) можно увидеть, что на самом деле они зависят не от четырех  $(a, b, d, s)$ , а от трех аргументов, в качестве которых удобно взять отношения  $(a/s, b/s, d/s)$  для изучаемого образца и  $(a^*/s^*, b^*/s^*, d^*/s^*)$  для его изотропного образца. Тогда измеряемые сопротивления  $R_1$  и  $R_2$  можно записать следующим образом:

$$R_1 = R_1^* = \frac{\rho^*}{d^*} G\left(\frac{a^*}{s^*}, \frac{b^*}{s^*}, \frac{d^*}{s^*}\right) = \frac{(\rho_1 \rho_2)^{1/2}}{d} G\left(\frac{a}{s}, \frac{\lambda_{21} b}{s}, \frac{\lambda_{31} d}{s}\right),$$

$$R_2 = R_2^* = \frac{\rho^*}{d^*} H\left(\frac{a^*}{s^*}, \frac{b^*}{s^*}, \frac{d^*}{s^*}\right) = \frac{(\rho_1 \rho_2)^{1/2}}{d} H\left(\frac{a}{s}, \frac{\lambda_{21} b}{s}, \frac{\lambda_{31} d}{s}\right),$$

где введены обозначения  $\lambda_{21} = (\rho_2/\rho_1)^{1/2}$  и  $\lambda_{31} = (\rho_3/\rho_1)^{1/2}$ .

В процессе измерений независимыми являются только две величины,  $R_1$  и  $R_2$ . Поэтому из этих измерений нельзя определить все три значения тензора удельного сопротивления. Однако, если выполняется условие, что из трех главных значений тензора удельного сопротивления два из них равны, как в нашем случае объемных образцов нематических аэрогелей, то у него имеется только два независимых главных значения, которые могут быть найдены из измерений  $R_1$  и  $R_2$ . Отметим, что в наших экспериментах на объемных образцах аэрогелей линии размещения зондов  $AB$  и  $CD$  (см. рис. 5) направлены вдоль направления наибольшей проводимости, принятого за ось  $x_1$  с удельным сопротивлением  $\rho_1$ , а удельные сопротивления по двум другим осям считаются равными, т.е.  $\rho_2 = \rho_3$  и  $\lambda_{21} = \lambda_{31}$ .

Зная аналитические выражения для функций  $G$  и  $H$  [38,58], геометрические размеры образца (значения  $a, b, d$ ) и расстояние между точечными контактами  $s$ , мы можем построить величину отношения

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{G(a/s, \lambda b/s, \lambda d/s)}{H(a/s, \lambda b/s, \lambda d/s)}$$

в зависимости только от одного аргумента  $\lambda = \lambda_{21} = \lambda_{31}$ . Для каждого измерения величин  $R_1$  и  $R_2$  из этой зависимости определяется параметр анизотропии  $\lambda$ , а затем величина  $\rho_1$  двумя способами:

$$\rho_1 = \frac{R_1 d}{\lambda G(a/s, \lambda b/s, \lambda d/s)}$$

или  $\rho_1 = \frac{R_2 d}{\lambda H(a/s, \lambda b/s, \lambda d/s)},$

после чего находим величину  $\rho_3 = \rho_1 \lambda^2$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. Aghayan, I. Hussainova, M. Gasik et al., *Thermochim. Acta* **574**, 140 (2013).

2. В. Е. Асадчиков, Р. Ш. Асхадуллин, В. В. Волков и др., *Письма в ЖЭТФ* **101**, 613 (2015).
3. V. V. Dmitriev, A. A. Senin, A. A. Soldatov, and A. N. Yudin, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 165304 (2015).
4. S. Autti, V. V. Dmitriev, J. T. Mäkinen et al., *Phys. Rev. Lett.* **117**, 255301 (2016).
5. <http://www.anftechnology.com/nafen>.
6. I. Hussainova, R. Ivanov, S. N. Stamatina et al., *Carbon* **88**, 157 (2015).
7. R. Ivanov, V. Mikli, J. Kübarsepp, and I. Hussainova, *Key Engin. Mater.* **674**, 77 (2016).
8. V. S. Solodovnichenko, M. M. Simunin, D. V. Lebedev et al., *Thermochim. Acta* **675**, 164 (2019).
9. M. Mehbod, P. Wyder, R. Deltour et al., *Phys. Rev. B* **36**, 7627 (1987).
10. D. van der Putten, J. T. Moonen, H. B. Brom et al., *Phys. Rev. Lett.* **69**, 494 (1992).
11. A. W. P. Fung, Z. H. Wang, M. S. Dresselhaus et al., *Phys. Rev. B* **49**, 17325 (1994).
12. G. A. M. Reynolds, A. W. P. Fung, Z. H. Wang et al., *Phys. Rev. B* **50**, 18590 (1994).
13. P. Mandal, A. Neumann, A. G. M. Jansen et al., *Phys. Rev. B* **55**, 452 (1997).
14. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, Наука, Москва (1979).
15. B. I. Shklovskii and A. L. Efros in *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, Vol. 45 of Springer Series in Solid-State Sciences, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg GmbH (1984).
16. R. M. Hill, *Phys. Stat. Sol (a)* **35**, K29 (1976).
17. А. Г. Забродский, *ФТП* **11**, 595 (1977).
18. M. Pollak, *J. Non-Cryst. Solids* **11**, 1 (1972).
19. E. M. Hamilton, *Phil. Mag.* **29**, 1043 (1972).
20. Reghu M, C. O. Yoon, C. Y. Yang et al., *Phys. Rev. B* **50**, 13931 (1994).
21. C. O. Yoon, Reghu M, D. Moses et al., *Synt. Met.* **75**, 229 (1995).
22. A. N. Aleshin, J. Y. Lee, S. W. Chu et al., *Phys. Rev. B* **69**, 214203 (2004).
23. J. Park, W. C. Mitchel, S. Elhamri et al., *Phys. Rev. B* **88**, 035419 (2013).

24. Y.-E. Lévy and B. Souillard, *Europhys. Lett.* **4**, 233 (1987).
25. G. Deutscher, Y. Lévy, and B. Souillard, *Europhys. Lett.* **4**, 577 (1987).
26. M. M. Fogler, S. Teber, and B. I. Shklovskii, *Phys. Rev. B* **69**, 035413 (2004).
27. A. B. Kaiser, *Rep. Prog. Phys.* **64**, 1 (2001).
28. M. Pollak and C. J. Adkins, *Phil. Mag. B* **65**, 855 (1992).
29. A. M. Nardes, M. Kemerink, and R. A. J. Janssen, *Phys. Rev. B* **76**, 085208 (2007).
30. S. Ihnatsenka, *Phys. Rev. B* **94**, 195202 (2016).
31. R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus et al., *Adv. Phys.* **60**, 413 (2011).
32. E. H. Martins Ferreira, Marcus V. O. Moutinho, F. Stavale et al., *Phys. Rev. B* **82**, 125429 (2010).
33. M. M. Lucchese, F. Stavale, E. H. Martins Ferreira et al., *Carbon* **48**, 1592 (2010).
34. M. S. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. Souza Filho, and R. Saito, *Phil. Trans. Royal Society A* **368**, 5355 (2010).
35. A. Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko et al., *Nano Lett.* **12**, 3925 (2012).
36. L. G. Cancado, K. Takai, T. Enoki et al., *Appl. Phys. Lett.* **88**, 163106 (2006).
37. L. G. Cancado, A. Jorio, E. H. Martins Ferreira et al., *Nano Lett.* **11**, 3190 (2011).
38. Л. Б. Луганский, В. И. Цебро, ПТЭ № 1, 122 (2015). (*Instr. and Exper. Tech.* **58**, 118 (2015)).
39. P. Schnabel, *Phil. Res. Rep.* **19**, 43 (1964).
40. P. Schnabel, *Z. Angew. Phys.* **22**, 136 (1967).
41. А. Г. Забродский, К. Н. Зиновьева, ЖЭТФ **86**, 727 (1984).
42. K. Ritter and J. Lyding, *Nat. Mater.* **8**, 235 (2009).
43. С. В. Демишев, А. А. Пронин, В. В. Глушков и др., Письма в ЖЭТФ **78**, 984 (2003).
44. P. A. Lee and T. V. Ramakrishnan, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 287 (1985).
45. H. W. Jiang, C. E. Johnson, and K. L. Wang, *Phys. Rev. B* **46**, 12830 (1992).
46. G. M. Minkov, O. E. Rut, A. V. Germanenko et al., *Phys. Rev. B* **65**, 235322 (2002).
47. V. F. Mitin, V. K. Dugaev, and G. G. Ihas, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 202107 (2007).
48. X. Hong, S. H. Cheng, C. Herding, and J. Zhu, *Phys. Rev. B* **83**, 085410 (2011).
49. F. P. Milliken and Z. Ovadyahu, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 911 (1990).
50. A. Frydman and Zvi Ovadyahu, *Sol. St. Comm.* **94**, 745 (1995).
51. Yu Wang Jorge J. Santiago-Avilés, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 123119 (2006).
52. X. Wang, W. Gao, X. Li et al., *Phys. Rev. Mater.* **2**, 116001 (2018).
53. В. Л. Нгуен, Б. З. Спивак, Б. И. Шкловский, ЖЭТФ **89**, 1770 (1985).
54. U. Sivan, O. Entin-Wohlman, and Y. Imry, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1566 (1988).
55. O. Entin-Wohlman, Y. Imry, and U. Sivan, *Phys. Rev. B* **40**, 8342 (1989).
56. L. B. Ioffe and B. Z. Spivak, ЖЭТФ **144**, 632 (2013).
57. R. Tarkiainen, M. Ahlskog, A. Zyuzin et al., *Phys. Rev. B* **69**, 033402 (2004).
58. Л. Б. Луганский, В. И. Цебро, *Четырехзондовые методы измерения удельного сопротивления*, РИИС ФИАН, Москва (2012). ISBN 978-5-902622-23-9.
59. L. J. van der Pauw, *Philips Res. Rep.* **16**, 187 (1961).