

17,01

## Углеродный композит на основе фуллеренов и терморасширенного графита

© В.И. Берёзкин<sup>1</sup>, В.В. Попов<sup>2</sup>, М.В. Томкович<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Научно-исследовательский центр экологической безопасности РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: v.berezkin@inbox.ru

(Поступила в Редакцию 27 июля 2016 г.)

Синтезирован и исследован углеродный композиционный материал на основе фуллеренов и терморасширенного графита при разных их соотношениях (от 16:1 до 1:16 по массе). Образцы получены путем внедрения  $C_{60}$  в проводящую матрицу в результате термообработки исходных дисперсных смесей в вакуумном диффузионно-адсорбционном процессе, их дальнейшего холодного прессования и отжига. Показано, что между фуллеренами и окружением образуются ковалентные связи. Электропроводность образцов довольно высокая и находится в пределах от единиц до сотен  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ . Концентрация носителей заряда (преимущественно дырок) составляет  $\sim 10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Сделан вывод, что материал при использованных соотношениях компонентов можно отнести к металлическим системам со структурным беспорядком.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 14-03-00496) и программы Президиума РАН (П-20).

DOI: 10.21883/FTT.2017.03.44177.311

### 1. Введение

Композиционные материалы, как известно [1], обычно состоят из вмещающей матрицы и наполнителя или чередующихся слоев различных компонентов или фаз. Составляющие части могут находиться в механическом контакте или связываться химически. Композиты обладают рядом уникальных свойств, поэтому они давно и успешно применяются в самых разных областях.

Углеродные композиты приобрели сегодня особую значимость в связи с возможностью создания на их основе разнообразных электронных устройств. Так, чередуя  $sp^2$ - и  $sp^3$ -области микро- и нанометровых размеров, можно создавать слоистые композиции типа металл–диэлектрик–металл, металл–диэлектрик–полупроводник [2,3]. Подобные структуры считаются перспективными для применения, например, в фотоприемниках, светоизлучающих устройствах, для использования в качестве холодных катодов, для создания сверхпроводников.

Сверхпроводимость обнаружена в целом ряде углеродных материалов [1]. В частности, она наблюдается при введении в молекулярные фуллереновые структуры (пленки, кристаллы, поликристаллические порошки) атомов ряда металлов (щелочных, щелочно-земельных, редкоземельных) [4]. Однако интеркалированные металлами фуллереновые сверхпроводники крайне нестабильны. В воздушной среде они быстро (за доли секунды [5]) теряют сверхпроводимость вследствие окисления металлических примесей.

Одним из способов стабилизации сверхпроводящего состояния может быть создание таких композиционных

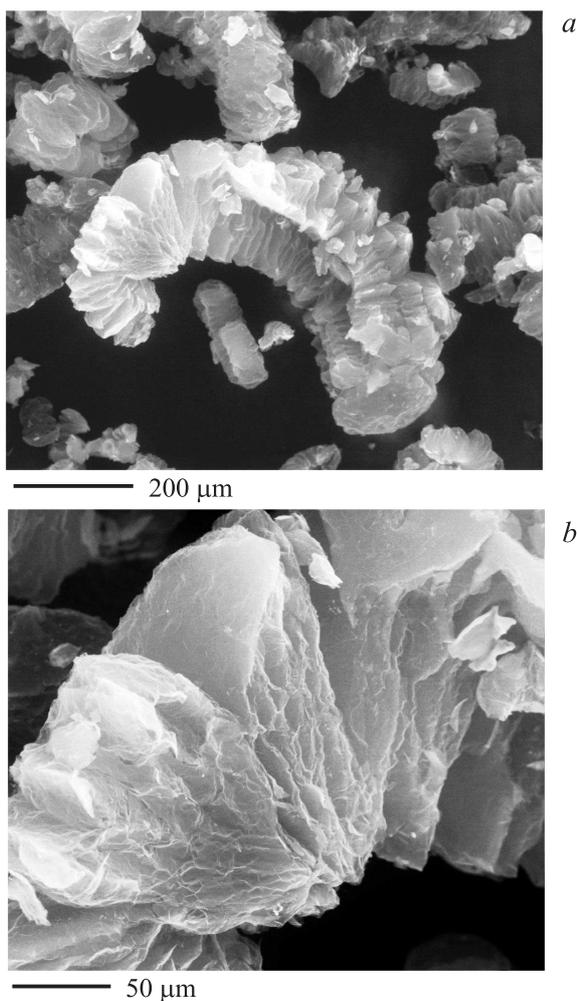
материалов, в которых легированные фуллерены размещаются в проводящей матрице, причем химически связываются с ней. Естественной матрицей (связующим веществом) для такого композита представляется другая углеродная структура. Поскольку твердый углерод существует в самых разнообразных модификациях, вполне возможно подобрать такую, которая обеспечит создание композитов с химическими связями между компонентами. При достаточном содержании в материале сверхпроводящей фазы именно она и будет главным образом определять характер его электропроводности.

Принципиальная возможность реализации данной идеи была впервые продемонстрирована в работе [6]. В [7] было показано, что в таком материале наблюдаются эффекты, характерные для сверхпроводящего состояния. В целом в работах [6,7] был представлен новый класс углеродных композитов, в котором фуллерены и легирующие примеси (донорные и акцепторные) помещены в углеродную матрицу. При легировании натрием было получено стабильное на воздухе состояние, трактуемое как сверхпроводящее при температурах  $T \leq 15 \text{ K}$ . Указанные композиты синтезированы с помощью „алмазной“ технологии, т. е. путем воздействия высоких давлений и температур на исходные механические смеси. Последние содержали фуллерены, углеводородные связующие вещества (нафталин  $C_{10}H_8$  и др.), а также соединения с легирующими элементами. Для алмазной технологии, как хорошо известно, характерны существенные неоднородности целого ряда параметров в зоне синтеза (в том числе давления, температуры, распределения вещества), что приводит к слабой воспроизводимости результатов.

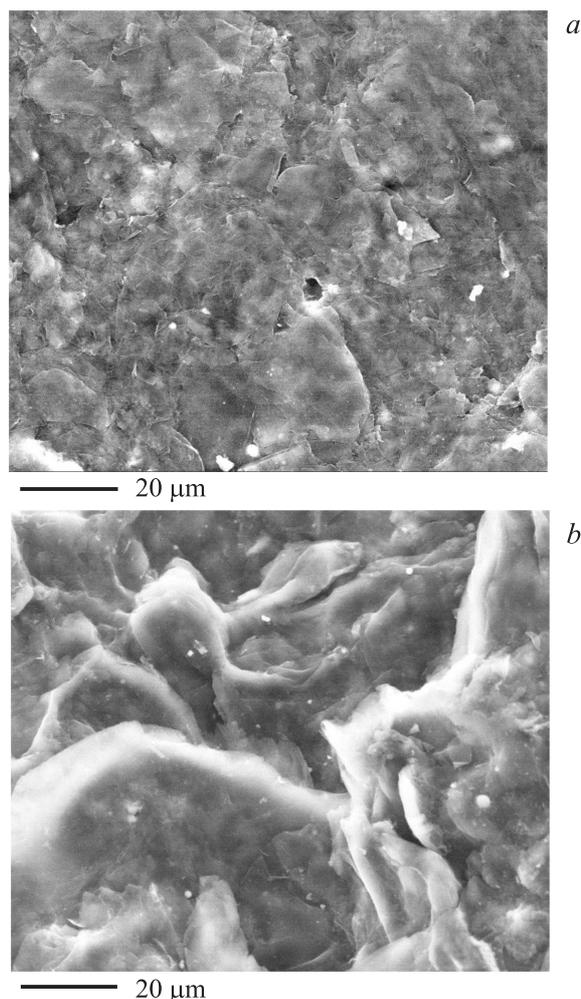
В настоящей работе представлены нелегированные материалы, аналогичные синтезированным в [6,7], но полученные в условиях, обеспечивающих более высокую однородность параметров в рабочей зоне, исследованы некоторые их оптические и электрические свойства.

## 2. Экспериментальные образцы и измерения

В качестве связующего вещества использован терморасширенный графит (ТРГ). Его получают путем быстрого нагрева интеркалированного минеральными кислотами (серной или азотной) тонко смолотого графита, как правило природного (его обычная плотность равна  $2.08\text{--}2.23\text{ g/cm}^3$  [1]). Частицы графита вспучиваются, расстояния между атомными слоями увеличиваются в сотни раз. В результате образуется дисперсная субстанция с очень низкой насыпной плотностью ( $1.5\text{--}5.0\text{ kg/m}^3$  [8]), сравнимой с плотностью сухого



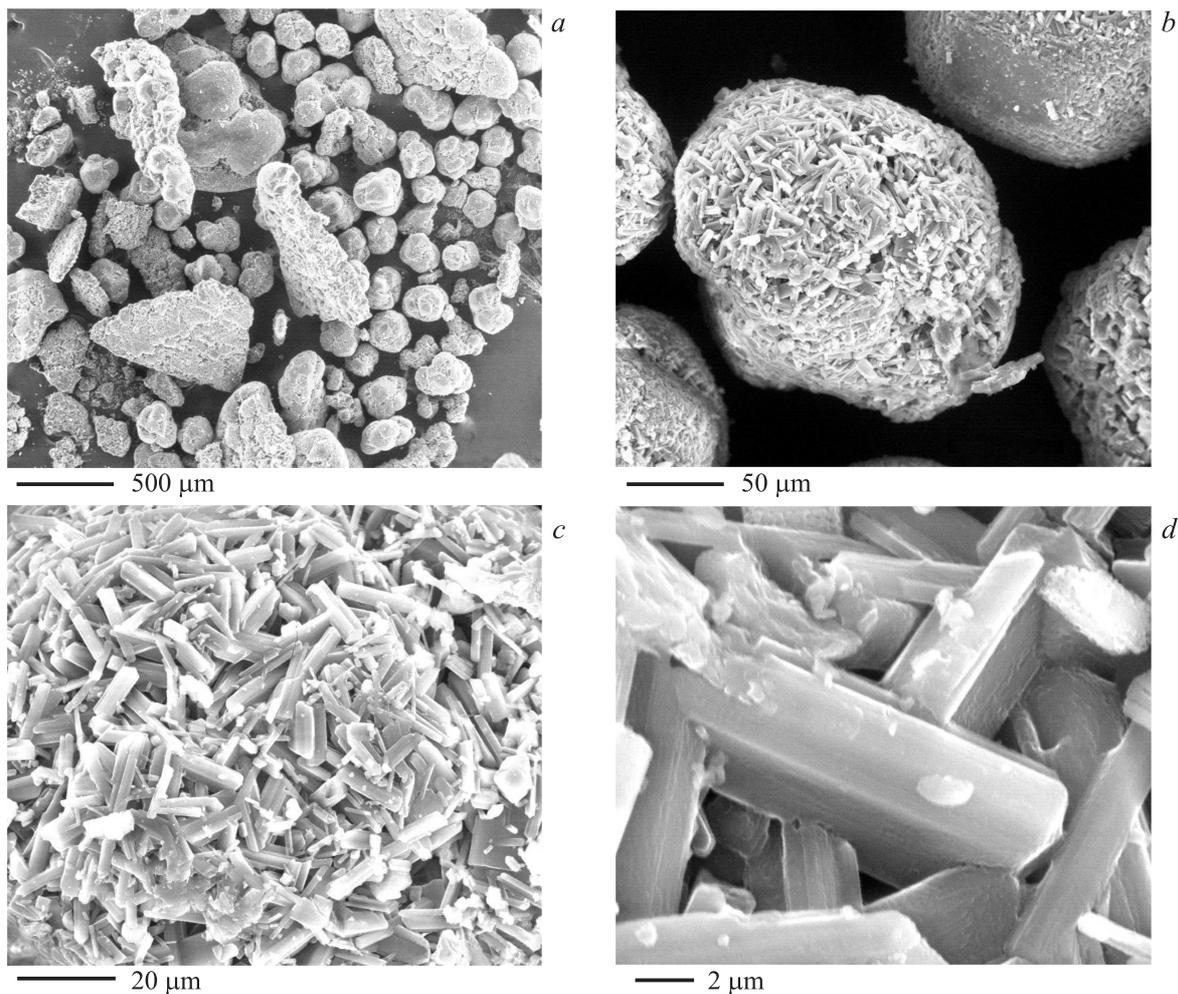
**Рис. 1.** Изображение ТРГ, полученное в растровом электронном микроскопе. *a* — общий план, в центре видна типичная для ТРГ червеобразная частица, *b* — ее увеличенный фрагмент.



**Рис. 2.** Изображения образца ТРГ, спрессованного при давлении 0.7 GPa. *a* — поверхность, *b* — скол.

воздуха ( $1.29\text{ kg/m}^3$  при  $0^\circ\text{C}$  и 760 Torr [9]). На рис. 1 показано изображение ТРГ, использованного в настоящей работе. Видно, что он состоит из отдельных частиц с ярко выраженной слоистой структурой.

ТРГ пригоден для холодной формовки (прокатки, прессования) без связующих веществ. В результате получают гибкие листовые материалы, в том числе углеродные фольги и другие изделия. Они имеют темно-серый с матовым блеском цвет. Их плотность лежит в пределах  $0.5\text{--}1.6\text{ g/cm}^3$  при наиболее характерной величине  $\sim 1.0\text{ g/cm}^3$ . В самых плотных образцах она может достигать  $2.16\text{ g/cm}^3$ . Так что наиболее плотные спрессованные из ТРГ образцы по цвету и плотности соответствуют природному кристаллическому графиту высокого качества. Иными словами, в твердой фазе при комнатной температуре ( $T = T_{\text{room}}$ ) эффективно осуществляется химическая реакция непосредственного объединения („полимеризации“) частиц ТРГ в плотный низкопористый углеродный монолит. Можно отметить, что в отличие от ТРГ такие материалы, как, например,



**Рис. 3.** Изображения поликристаллического порошка фуллерена  $C_{60}$  (*a*) и отдельной его частицы из верхней части фотографии при различных увеличениях (*b–d*).

углеродные сажи или активные угли, без связующих веществ не прессуются. На рис. 2 показан результат прессования ТРГ при давлении 0.7 ГПа. Видно, что образуется сплошная структура. На рис. 2, *a* хорошо заметны крупные поверхностные поры (в центре и слева).

Наши исследования показали, что ТРГ является высокоэффективным углеродным адсорбентом, который по параметрам не уступает активным углям. Он вполне может вмещать в себя фуллерены и другие вещества, исполняя при определенных условиях роль хорошо проводящей среды-матрицы и обеспечивая эффективные электрические взаимодействия всех компонентов.

По поводу фуллеренов хорошо известно, что их поликристаллические порошки уже под воздействием относительно невысоких внешних приложенных давлений (до 2 ГПа) и также при  $T = T_{\text{room}}$  легко полимеризуются в довольно прочные монолитные образцы. Например, полимерная фаза образуется даже при давлении величиной 0.3 ГПа [10]. Для иллюстрации на рис. 3 показан исходный поликристаллический порошок фуллерена  $C_{60}$ . Хорошо видно, что его частицы состоят из отдель-

ных микрокристаллов. После воздействия внешнего давления величиной 0.7 ГПа такая микрокристаллическая структура уже не наблюдается, рис. 4.

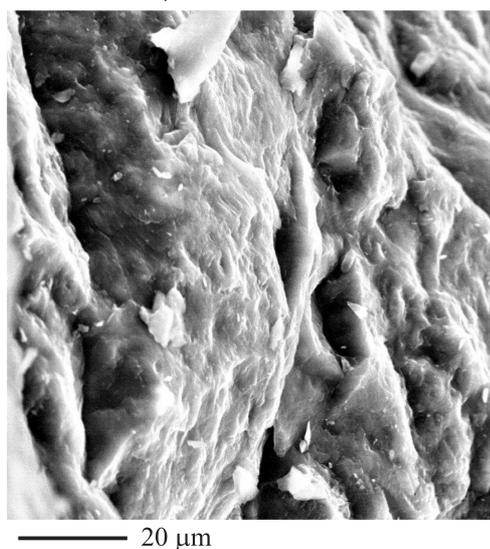
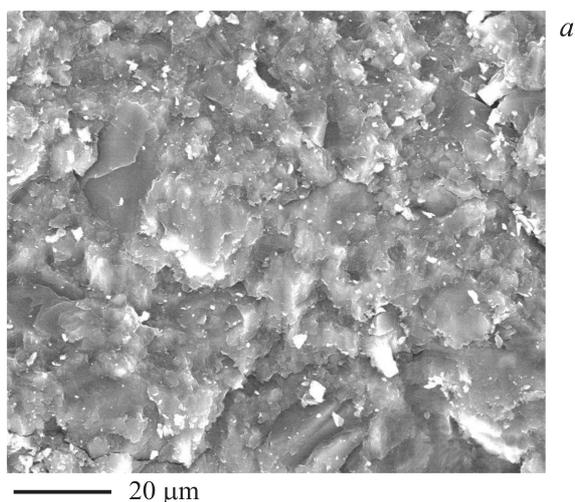
При повышенных температурах (примерно от 400°C и выше) исходные фуллерены сублимируются, а при 700–900°C (по данным разных авторов [10]) их молекулы начинают разрушаться вне зависимости от величины внешнего давления.

Учитывая все отмеченное выше, для синтеза была выбрана следующая процедура. Механические смеси ТРГ и поликристаллических порошков  $C_{60}$  при различных соотношениях помещались в стеклянные ампулы, которые откачивались форвакуумным насосом и отпаивались. Далее следовали нагрев до 550–650°C в течение 0.5–1 h и выдержка в течение 5 h, так что  $C_{60}$  испарялся и компоненты перемешивались в довольно длительном диффузионно-адсорбционном процессе. После этого печь выключалась, полученные дисперсные продукты остывали вместе с ней. Затем они извлекались на воздух и при давлении 0.7 ГПа и  $T = T_{\text{room}}$  прессовались в пластины диаметром 13 mm и толщиной око-

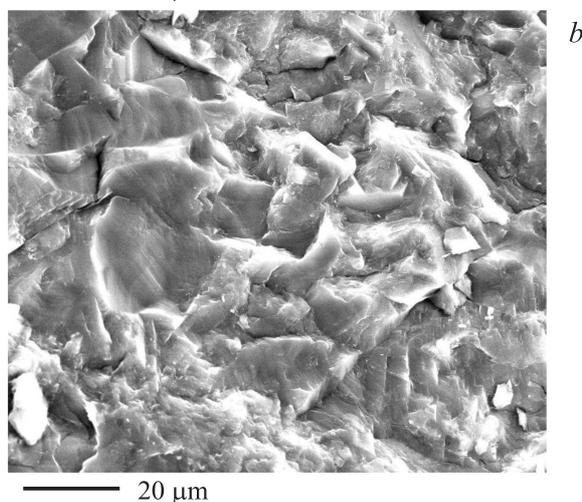
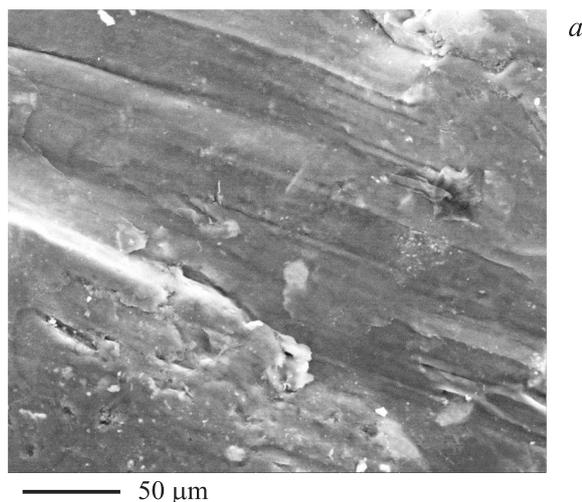
ло 1 mm. Отжиг пластин (550–650°C, 5 h) проводился в вакууме. Из них вырезались образцы нужной формы.

В итоге получены отожженные и неотожженные образцы при девяти разных исходных соотношениях  $C_{60}$ :ТРГ, а именно 1:16, 1:8, 1:4, ..., 16:1 (по массе). Типичное изображение материала на примере одного из синтезированных образцов показано на рис. 5. Видно, что он довольно плотный и однородный.

Все образцы имели темно-серый с матовым блеском цвет. В них исследован ряд электрических, гальваномагнитных, оптических и других свойств. Получены зависимости удельного электросопротивления  $\rho(T)$  в диапазоне от  $T = 4.2$  К до  $T = T_{\text{room}}$ , постоянной Холла  $R_H(H)$  при напряженностях магнитного поля  $H = 0-25$  kOe и при  $T = 77$  К. Для этого использованы стандартные четырехзондовые методики. Измерены спектры оптического пропускания при  $T = T_{\text{room}}$  в области частот колебательных мод молекулы  $C_{60}$ , а именно в инфракрасном (ИК) диапазоне  $400-1500$   $\text{cm}^{-1}$ . Ис-



**Рис. 4.** Образец порошка поликристаллического фуллерена  $C_{60}$  после воздействия на него внешнего давления величиной 0.7 GPa. *a* — поверхность, *b* — скол.



**Рис. 5.** Изображения синтезированного композиционного материала  $C_{60}$  + ТРГ на примере образца с исходным массовым соотношением компонентов 1:1. *a* — поверхность, *b* — скол.

пользована стандартная для таких измерений процедура: образцы размалывались и прессовались в таблетки КВг.

Для сравнения измерены некоторые параметры образцов, полученных из чистых ТРГ и  $C_{60}$  (образцы из  $C_{60}$  не отжигались во избежание деполимеризации).

### 3. Результаты и обсуждение

3.1. ИК-спектры пропускания. Прежде всего необходимо выяснить, являются полученные материалы простыми механическими смесями  $C_{60}$  + ТРГ или между матрицей и наполнителем (т.е. между частицами графита и молекулами  $C_{60}$ ) образуется ковалентная связь, пусть даже частично. Прямыми доказательствами как того, так и другого могли бы послужить данные о колебательных состояниях молекул  $C_{60}$  в объеме образцов. Такие данные обычно получают методами комбинационного рассеяния света (КРС), ИК-спектроскопии, а также неупругого рассеяния нейтронов. Дело в том, что

при вступлении фуллеренов в ковалентную связь при полимеризации или образовании соединений с другими веществами симметрия молекул  $C_{60}$  (икосаэдрическая группа  $I_h$ ) резко изменяется (понижается), так что существенные изменения в спектрах наблюдаются уже при комнатной температуре. Напротив, в молекулярных фуллереновых конденсатах молекулы при  $T = T_{\text{room}}$  вращаются почти свободно, поэтому спектры практически не отличаются от соответствующих спектров отдельной молекулы.

Колебательные моды  $C_{60}$  теоретически и экспериментально исследованы еще на начальных стадиях изучения фуллеренов [11–15]. Подробно характеризовать их не будем, а напомним лишь те основные моменты, которые важны для нас. В симметрии  $I_h$  разрешено вырождение 1, 3, 3, 4, 5. В спектрах эти моды обозначаются как  $A$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $H$ ,  $G$  соответственно. Индексами  $g$  и  $u$  обозначают переходы между уровнями с сохранением и изменением четности волновой функции. В свободной молекуле  $C_{60}$  число внутренних степеней свободы равно 174. Однако ввиду высокой точечной симметрии молекулы фундаментальными в соответствии с неприводимыми представлениями являются только 46 колебательных мод, а именно

$$\Gamma_{\text{mol}} = 2A_g(\text{R}) + 3T_{1g} + 4T_{2g} + 6G_g + 8H_g(\text{R}) + A_u + 4T_{1u}(\text{IR}) + 5T_{2u} + 6G_u + 7H_u. \quad (1)$$

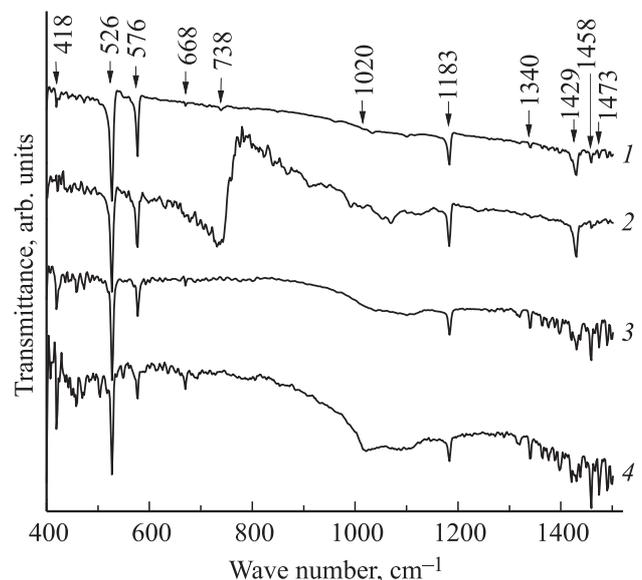
Из них активными являются только десять мод ( $2A_g + 8H_g$ ) в спектрах КРС (R) и только четыре  $T_{1u}$ -моды в ИК (IR)-спектрах поглощения/пропускания. В спектрах все они хорошо заметны и легко регистрируются. В частности, оптически активные моды  $T_{1u}(1)$ ,  $T_{1u}(2)$ ,  $T_{1u}(3)$  и  $T_{1u}(4)$  характеризуются в ИК-спектрах частотами 526, 576, 1183 и 1429  $\text{cm}^{-1}$  соответственно. Остальные 32 моды являются немые, поскольку запрещены правилами отбора. Они и в тех, и в других спектрах не проявляются или проявляются слабо.

При изучении производных фуллеренов методами колебательной спектроскопии зачастую предпочитают данные по ИК-спектрам в силу ряда причин. Например, это связано с наличием обширных справочных данных по ИК-спектрам, что удобно для анализа структуры присоединенных к  $C_{60}$  гетеромолекул, особенно органических. С помощью ИК-спектров возможна также качественная идентификация фуллеренов, при этом наиболее подходящей для обнаружения  $C_{60}$  является длинноволновая полоса поглощения при 526  $\text{cm}^{-1}$ , поскольку обычно она самая интенсивная.

Хорошо известно, что в результате воздействия на фуллерены и их соединения повышенных давлений (в том числе в сочетании с повышенными температурами) интенсивность данной полосы по отношению к более коротковолновым полосам, соответствующим другим активным модам, может изменяться, причем в зависимости от условий в обе стороны, т. е. как в сторону уменьшения [16], так и в сторону увеличения [17].

Немые моды могут становиться активными, может наблюдаться расщепление ИК-линий вследствие снятия вырождения, возможно появление новых полос, в том числе типа обертонов и сложных колебаний (двойных комбинаций фундаментальных мод). При этом немые моды могут наблюдаться одновременно в ИК- и КРС-спектрах (что невозможно для активных мод), а также в нейтронных спектрах. По данным [14] при приложении к  $C_{60}$  даже небольших давлений, до 8 kbar (0.8 GPa), может происходить сдвиг по частоте как активных, так и немых мод, который может достигать 20  $\text{cm}^{-1}$ . В наших образцах практически все перечисленные эффекты имеют место.

На рис. 6 представлены типичные ИК-спектры пропускания, измеренные при  $T = T_{\text{room}}$ . На всех зависимостях хорошо видны особенности, соответствующие ИК-активным колебательным модам. В исходном (свободном)  $C_{60}$  (кривая 1) интенсивности полос при 526, 576, 1183 и 1429  $\text{cm}^{-1}$  соотносятся как 1:0.60:0.27:0.24. После воздействия на него давления величиной 0.7 GPa (кривая 2) получается соотношение 1:0.57:0.43:0.31. Для образца, приготовленного из смеси  $C_{60}$ :ТРГ = 16:1, имеем 1:0.37:0.24:0.26 (кривая 3), для состава  $C_{60}$ :ТРГ = 1:4 (кривая 4) — 1:0.28:0.22:0.22. Иными словами, относительные изменения интенсивностей разрешенных полос поглощения  $C_{60}$  хорошо заметны. Отметим, что отжиги образцов также приводят к вполне заметным аналогичным изменениям (до 15% в ту или иную сторону).



**Рис. 6.** Типичные ИК-спектры пропускания (в произвольных единицах) образцов при  $T = T_{\text{room}}$  в области частот колебательных мод молекулы  $C_{60}$ . Стрелками обозначены частоты, при которых располагаются особенности, упоминаемые в тексте, 1 — исходный (свободный)  $C_{60}$ ; 2 — он же после воздействия внешнего давления величиной 0.7 GPa; 3 — образец, полученный из исходного состава  $C_{60}$ :ТРГ = 16:1; 4 — образец, полученный из состава  $C_{60}$ :ТРГ = 1:4.

Что касается слабых особенностей, то, например, полоса при  $418\text{ см}^{-1}$  на кривой *1* становится весьма развитой в спектрах *3* и *4*. Ей можно сопоставить моду  $H_g(2)$ , проявляющуюся в ромбоэдрической полимерной фазе  $C_{60}$  при  $415\text{ см}^{-1}$  [17]. Вероятно, немая в свободном  $C_{60}$  мода  $H_g(2)$  в наших образцах типа  $C_{60} + \text{ТРГ}$  становится активной.

Слабая особенность на кривых *1–3* при  $668\text{ см}^{-1}$ , соответствующая моде  $H_u(3)$ , хорошо видна на кривой *4*. Здесь же справа от нее ( $692\text{ см}^{-1}$ , кривая *4*) становится заметной особенность, которой можно сопоставить комбинацию двух мод  $H_u(1) + T_{2u}(1)$  с частотами  $342$  и  $353\text{ см}^{-1}$  соответственно. Отметим, что в [14] мода при  $668\text{ см}^{-1}$  в исходном кристалле  $C_{60}$  при  $T = 300\text{ К}$  также была очень слабой. В том же образце при  $T = 77\text{ К}$  (вращение молекул заморожено) она гораздо более заметна. После обработки кристалла высоким давлением величиной  $25\text{ kbar}$  ( $2.5\text{ GPa}$ ) она становилась хорошо заметной и при  $T = 300\text{ К}$ . Иными словами, как охлаждение  $C_{60}$  в [14] до температур ниже температуры стекольного фазового перехода ( $T \approx 90\text{ К}$ ), при которой происходит ротационное замораживание молекул, так и приложение внешнего давления в [14] и настоящей работе действуют на эту моду одинаково: оба фактора понижают симметрию молекулы. В первом случае это может происходить за счет роста влияния кристаллического поля, дефектов и примесей, поверхностных и изотопических эффектов и т.д. Во втором — это возможно, если после снятия давления между молекулами  $C_{60}$  в кристалле (по крайней мере, между некоторой их частью) сохраняются ковалентные связи.

Едва заметная особенность при  $738\text{ см}^{-1}$  на кривой *1* (рис. 6), соответствующая моде  $G_u(2)$ , трансформируется на кривой *2* в мощную широкую полосу поглощения с центральной частью, расщепленной на четыре полосы при  $724$ ,  $730$ ,  $736$  и  $742\text{ см}^{-1}$ . На кривой *2* появляется также масса мелких, но хорошо различимых полос, которым можно сопоставить целый ряд немых мод, в том числе комбинированных. Например, особенности при  $1020\text{ см}^{-1}$  отвечает комбинация мод  $H_g(1) + G_u(3)$  с частотами  $267$  и  $753\text{ см}^{-1}$ . На кривых *1* и *2* она едва заметна, на кривой *3* ее нет, на кривой *4* на этой частоте располагается хорошо заметная широкая бесструктурная полоса.

Слабая на кривых *1* и *2* полоса при  $1340\text{ см}^{-1}$  очень хорошо видна на кривых *3* и *4*. Она соответствует комбинации  $T_{2g}(2) + H_u(2)$  с частотами  $764$  и  $579\text{ см}^{-1}$ .

Разрешенная в ИК-спектрах полоса  $T_{1u}(4)$  при  $1429\text{ см}^{-1}$  на кривых *3* и *4* отчетливо расщеплена на три полосы (при этом боковые частоты равны  $1419$  и  $1436\text{ см}^{-1}$ ).

Небольшие особенности на кривых *1* и *2* при  $1458$  и  $1473\text{ см}^{-1}$  хорошо развиты на кривых *3* и *4*. Обе эти полосы можно связать с чувствительной к полимеризации модой  $A_g(2)$ , которая, как видно из выражения (1), в свободном  $C_{60}$  является раман-активной, а в ИК-спектрах — немой. В свободном  $C_{60}$  данная

мода проявляется при частотах, близких к  $1470\text{ см}^{-1}$ , в различных полимерных фазах она характеризуется разными частотами. Например, в орторомбической фазе ее частота по данным [17] равна  $1457\text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, фононные спектры  $C_{60}$  в образцах существенно изменяются, что, на наш взгляд, вполне можно считать прямым доказательством наличия в представленном материале ковалентных связей фуллеренов с окружением.

3.2. Пористость образцов. Плотность полученных образцов  $C_{60} + \text{ТРГ}$  лежит в пределах от  $1.27\text{ г/см}^3$  (состав  $C_{60} : \text{ТРГ} = 16 : 1$ ) до  $1.74\text{ г/см}^3$  ( $C_{60} : \text{ТРГ} = 1 : 16$ ). Плотность образцов из чистого  $C_{60}$  равна  $1.50\text{ г/см}^3$ , из чистого ТРГ —  $1.80\text{ г/см}^3$ . Поскольку плотность кристалла  $C_{60}$  равна  $1.69\text{ г/см}^3$  [18], а теоретическая плотность графита —  $2.265\text{ г/см}^3$  [19], можно сделать вывод, что все наши образцы являются довольно пористыми, как впрочем и любые другие прессованные материалы в отличие, например, от плавящихся. Поэтому важно знать, насколько они пористые и как это может повлиять на электронные и другие свойства.

Относительную пористость материала  $P$  можно оценить следующим образом. Ее величина равна

$$P = \frac{V_P}{V} = 1 - \frac{V_0}{V}, \quad (2)$$

где  $V_P$  — объем пор,  $V_0$  — объем материала,  $V = V_P + V_0$  — общий объем пористого тела. В многокомпонентных твердых телах объем  $V_0$  есть сумма объемов исходных компонентов. При наличии двух компонентов с плотностями  $r_{01}$  и  $r_{02}$  и массовым содержанием  $m_1$  и  $m_2$  (в нашем случае это плотности монокристаллов  $C_{60}$  и графита) из формулы (2) получаем

$$P = 1 - \frac{r}{r_0 r_{02}} \left( r_{01} \frac{m_2}{M} + r_{02} \frac{m_1}{M} \right), \quad (3)$$

где  $M = m_1 + m_2$  — общая масса образца,  $r = M/V$  — его измеренная плотность. Аналогичные формулы нетрудно получить для большего числа компонентов. Если имеется один компонент, из формулы (3) следует

$$P = 1 - \frac{r}{r_0}. \quad (4)$$

Оценки по формулам (3) и (4) показывают, что в наших образцах из чистого  $C_{60}$   $P = 11\%$ ; в образцах, где присутствует ТРГ,  $P = 14–29\%$  (в среднем  $P = 22–23\%$ ); в чистом ТРГ  $P = 20\%$ . Для пористых материалов это не так уж много. Напротив, для таких высокопористых твердых тел, как, например, активные угли, имеет место обратная ситуация: пористость равна  $70–80\%$  (иначе говоря, материал занимает только  $20–30\%$  от общего объема образца).

Измерения показали, что удельное сопротивление исследуемых образцов (кроме чистого  $C_{60}$ ) невысокое и находится в пределах от единиц  $\text{м}\Omega \cdot \text{см}$  до десятых долей  $\Omega \cdot \text{см}$ . Это на порядки ниже, чем в образцах,

описанных в наших предыдущих работах [6,7]. Там при примерно такой же плотности ( $r \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ ) величины  $\rho$  имели значения от десятых долей  $\Omega \cdot \text{cm}$  до сотен  $\Omega \cdot \text{cm}$ .

Иными словами, есть основания полагать, что в полученном материале электрические контакты между зернами достаточно надежны, а пористость на механизмы переноса заряда в первом приближении влияет не слишком сильно.

Отметим также, что еще в ранних работах по  $sp^2$ -структурам углерода отмечалось [20], что, например, в пироуглеродах с плотностями от  $r = 1.20 \text{ g/cm}^3$  до  $r = 2.26 \text{ g/cm}^3$ , т.е. от весьма пористых сильно разупорядоченных (практически аморфных) структур до плотных высокоориентированных пирографитов, температурные зависимости удельного электросопротивления обычно нечувствительны к таким макроскопическим факторам, как пористость или преимущественная ориентация микрокристаллитов, а определяются уровнем кристаллического совершенства материала (размерами микрокристаллитов и степенью их упорядоченности).

Ввиду отмеченных выше обстоятельств для учета пористости было использовано простое умножение удельного электросопротивления, полученного в эксперименте для реального пористого образца  $\rho_{\text{exp}}$ , на соответствующий числовой коэффициент:

$$\rho_0 = \rho_{\text{exp}}(1 - P), \quad (5)$$

где  $\rho_0$  — удельное электросопротивление непористого образца из того же материала.

3.3. Удельное электросопротивление. На рис. 7 с учетом пористости, рассчитанной по формуле (5), представлены температурные зависимости  $\rho(T)$  образцов с разным содержанием  $C_{60}$ . Видно, что с ростом доли фуллеренов величина  $\rho$  увеличивается. На рис. 8 зависимость показана в линейном масштабе, на вставке она для наглядности представлена также в полулогарифмическом масштабе. Штриховые линии на рис. 8 и вставке к нему проведены для ориентировки. Рис. 7 и 8 отражают данные по всем полученным образцам, за исключением чистого  $C_{60}$ , что связано с его высокоомностью, обусловленной следующими обстоятельствами.

Молекулярные кристаллы  $C_{60}$ , которые характеризуются шириной запрещенной зоны  $E_g = 1.5\text{--}2.3 \text{ eV}$  (по данным разных авторов [21]), считаются, как известно, полупроводниками  $n$ -типа, однако практически это диэлектрики, у которых  $\rho \sim 10^6\text{--}10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ . С ростом степени беспорядка  $\rho$  возрастает. Во всех случаях в воздушной среде (т.е. при контакте с кислородом)  $\rho$  увеличивается на три-шесть порядков и более, достигая значений  $\sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ . В полимерах, получаемых сжатием порошков  $C_{60}$ , величина  $\rho$  уменьшается. Например, в [22] после такой процедуры она снижалась на четыре порядка при достижении давления 20 ГПа, причем до давления 8 ГПа она практически не изменялась. Поэтому температурный ход  $\rho$  в различных объемных образцах

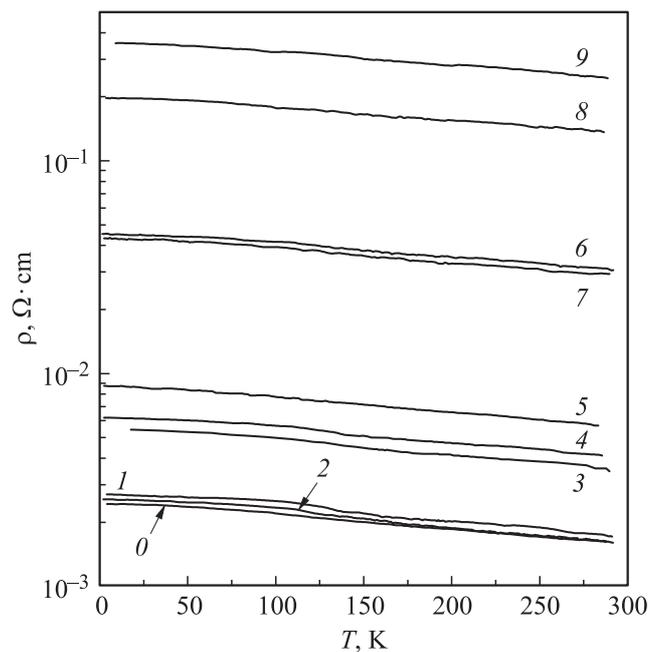


Рис. 7. Удельное сопротивление в зависимости от температуры отожженных образцов с разными соотношениями компонентов. 0 — образец без  $C_{60}$ , т.е. чистый прессованный ТРГ; 1–9 — образцы с различными исходными соотношениями  $C_{60}$ : ТРГ по массе: 1 — 1:16, 2 — 1:8, 3 — 1:4, 4 — 1:2, 5 — 1:1, 6 — 2:1, 7 — 4:1, 8 — 8:1, 9 — 16:1.

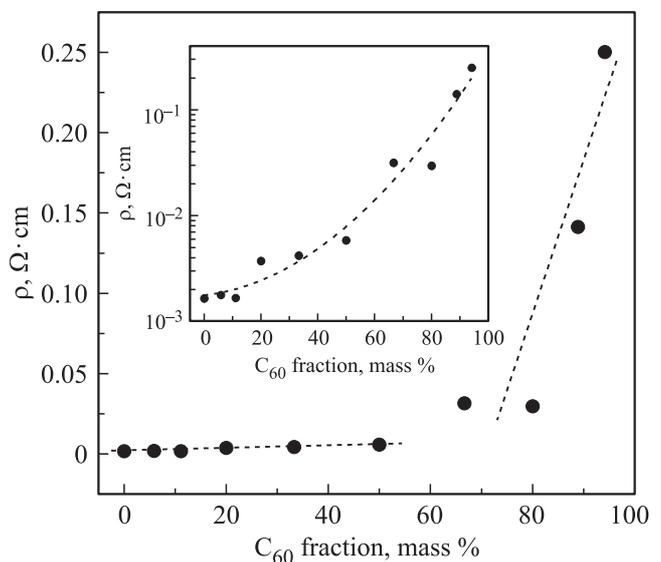


Рис. 8. Удельное сопротивление образцов при  $T = 273 \text{ K}$  в зависимости от относительной доли  $C_{60}$ . На вставке зависимость показана в полулогарифмическом масштабе. Штриховые линии проведены для ориентировки.

$C_{60}$  чаще всего измеряют при  $T > T_{\text{room}}$ . Для более низких температур обычно используют пленки.

Для наших прессованных образцов  $C_{60}$  экспериментальные оценки дают величины  $\rho > 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ . Достаточно высокоомными являются также материалы типа

$C_{60}$  + ТРГ с более высоким содержанием  $C_{60}$ , чем в представленных образцах.

В целом данные на рис. 7 и 8 типичны для материала, состоящего из двух компонентов, характеризующихся высокой и низкой электропроводностью. В нашем композите имеется целый набор элементов, у которых электропроводность существенно разная. Наиболее проводящая фаза — это, вероятно, сеть, образованная компактированными и соединенными между собой частицами ТРГ, т.е. среда типа ТРГ + ТРГ, а наиболее высокоомную (диэлектрическую) фазу образуют, скорее всего, молекулы фуллеренов, связанные между собой ван-дер-ваальсовыми силами, т.е. среда типа  $C_{60}$ – $C_{60}$ . Поскольку между молекулами  $C_{60}$  и окружением однозначно имеется ковалентная связь, в материале присутствуют заметные количества проводящих фаз типа  $C_{60}$  +  $C_{60}$  (фуллереновые полимеры) и  $C_{60}$  + ТРГ (молекулы  $C_{60}$  или их блоки, соединенные с углеродной матрицей с образованием проводящих цепей типа  $C_{60}$  + ТРГ +  $C_{60}$  + ТРГ). Но в любом случае наиболее проводящая фаза, присутствующая в материале в достаточном количестве, будет шунтировать все остальные. Поскольку материал в целом довольно низкоомный, кривые на рис. 7 и 8 отражают характер проводящего компонента. Снижение его концентрации приводит к возрастанию сопротивления всего композита (рис. 8).

3.4. Влияние отжига. Наши образцы типа  $C_{60}$  + ТРГ при всех соотношениях компонентов оказались достаточно прочными. Они легко выдерживали отжиги при температурах до  $650^\circ\text{C}$  в течение нескольких часов, не теряя прочности и совершенно не изменяя формы, массы и объема, сохраняя также изначальный матовый блеск своей поверхности (при этом даже точечные повреждения поверхности не зафиксированы). Можно предположить, что при отжиге пористость практически не изменяется. Вместе с этим во всех отожженных образцах наблюдается увеличение удельного сопротивления примерно на 30–60% (в зависимости от температуры измерения), что иллюстрируется на рис. 9, где с учетом пористости, рассчитанной по формуле (5), показаны типичные зависимости  $\rho(T)$ . Коэффициент Холла при  $T = 77\text{ K}$  в синтезированных образцах положителен и зависит от величины  $H$  (хотя и довольно слабо), что свидетельствует о присутствии двух подсистем носителей заряда, при этом основными являются дырки. Оценка их концентрации  $n_h$  по формуле

$$R_H = 1/en_h$$

(где  $e$  — заряд электрона) дает в точке  $H = 0$ , например, для состава  $C_{60}$ :ТРГ = 1:1 (рис. 10) значения  $n_h = 6.3 \cdot 10^{19}\text{ cm}^{-3}$  в неотожженном образце и  $n_h = 4.2 \cdot 10^{19}\text{ cm}^{-3}$  в отожженном. Используя выражение для проводимости

$$\sigma = 1/\rho = en_h\mu_h,$$

получаем соответствующие оценки подвижности:  $\mu_h = 14$  и  $15\text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ . Иными словами, рост электросопротивления при отжиге образцов происходит главным образом за счет снижения концентрации по-

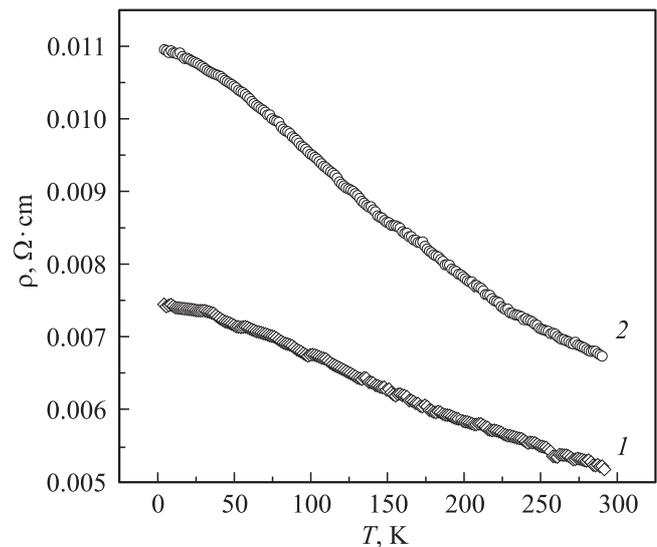


Рис. 9. Зависимости  $\rho(T)$  для двух одинаковых по составу образцов  $C_{60}$ :ТРГ = 1:1. 1 — неотожженный образец, 2 — отожженный образец.

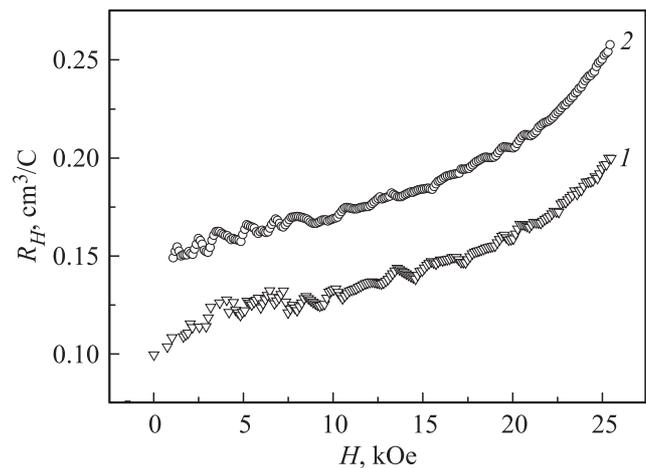


Рис. 10. Зависимости постоянной Холла от напряженности магнитного поля для тех же образцов, что на рис. 9.  $T = 77\text{ K}$ .

движных носителей заряда. Причиной этого может быть разрыв некоторого количества имеющихся в структуре химических связей из числа наиболее напряженных, что может приводить к появлению дополнительных ловушек носителей заряда.

Отметим также, что, согласно данным рис. 7 и 9, температурный коэффициент сопротивления материала отрицателен, т.е. величина  $\rho$  с понижением температуры образцов монотонно увеличивается, причем довольно слабо (в среднем примерно в 1.5 раза во всем диапазоне температур). Такое поведение наряду с дырочной проводимостью при довольно большой концентрации носителей заряда и невысокой их подвижности характерно для разупорядоченных графитовых систем, например нанопористых [23] и биоморфных [24] модификаций углерода.

#### 4. Заключение

Получен и исследован углеродный композиционный материал, в котором фуллерены впервые размещены в матрице из терморасширенного графита. Образцы получены путем термообработки при 550–650°C исходных механических смесей поликристаллических порошков при разных соотношениях C<sub>60</sub> и ТРГ, их прессования при давлении 0.7 ГПа и отжига сформованных монолитных образцов при тех же температурах.

Оценена пористость образцов, измерены и проанализированы температурные зависимости удельного электросопротивления, полевые зависимости постоянной Холла, спектры оптического пропускания в области частот колебательных мод молекулы C<sub>60</sub>, оценено влияние отжигов.

Показано, что ИК-спектры значительно отличаются от исходных спектров свободных молекул C<sub>60</sub>, удельное электросопротивление при снижении температуры слабо растет и при этом существенно зависит от соотношения компонентов. Величина  $\rho$  находится в пределах от единиц  $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$  до десятых долей  $\Omega \cdot \text{cm}$ . Концентрация носителей заряда (преимущественно дырок)  $\sim 10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

На основании полученных результатов сделан вывод, что в синтезированном материале между фуллеренами и окружением устанавливаются ковалентные связи, материал при использованных соотношениях компонентов можно отнести к металлическим системам со структурным беспорядком.

#### Список литературы

- [1] В.И. Березкин. Углерод: замкнутые наночастицы, макро-структуры, материалы. АРТЭГО, СПб. (2013). 450 с.
- [2] Q.Z. Xue, X. Zhang. Carbon **43**, 760 (2005).
- [3] I. Lazar, G. Lazar. J. Non-Cryst. Solids **352**, 2096 (2006).
- [4] O. Gunnarson. Rev. Mod. Phys. **69**, 575 (1997).
- [5] V. Buntar, H.W. Weber. Supercond. Sci. Technol. **9**, 599 (1996).
- [6] В.И. Березкин. Письма в ЖЭТФ **83**, 455 (2006).
- [7] В.И. Березкин, В.В. Попов. ФТТ **49**, 1719 (2007).
- [8] А.С. Фиалков. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. Аспект Пресс, М. (1997). 718 с.
- [9] Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит., Л.–М. (1962). Т. 1. 1071 с.
- [10] B. Sundqvist. Adv. Phys. **48**, 1 (1999).
- [11] Quasicrystals, networks and molecules of fivefold symmetry / Ed. I. Hargittai. VCH Publ, N.Y. (1990). XIII, 314 p.
- [12] D.D. Klug, J.A. Howard, D.A. Wilkinson. Chem. Phys. Lett. **188**, 168 (1992).
- [13] M. Matus, H. Kuzmany. Appl. Phys. A **56**, 241 (1993).
- [14] M.C. Martin, X. Du, J. Kwon, L. Mihaly. Phys. Rev. B **50**, 173 (1994).
- [15] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund. Science of fullerenes and carbon nanotubes. Academic Press, San Diego, etc. (1996). XV, 965 p.
- [16] M.E. Kozlov, K. Yakushi. J. Phys.: Condens. Matter **7**, L209 (1995).
- [17] V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina, V.M. Senyavin, R. Ceolin, H. Szwarc, H. Allouchi, V. Agafonov. Phys. Rev. B **61**, 11936 (2000).
- [18] А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. УФН **165**, 977 (1995).
- [19] М.П. Шаскольская. Кристаллография. Высш. шк., М. (1984). 375 с.
- [20] С.А. Klein. Rev. Mod. Phys. **34**, 56 (1962).
- [21] Т.Л. Макарова. ФТП **35**, 257 (2001).
- [22] Y. Saito, H. Shinohara, M. Kato, H. Nagashima, M. Ohkohchi, Y. Ando. Chem. Phys. Lett. **189**, 236 (1992).
- [23] В.В. Попов, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. ФТТ **44**, 758 (2002).
- [24] В.В. Попов, Т.С. Орлова, J. Ramirez-Rico. ФТТ **51**, 2118 (2009).