

17;01

Перколяционный переход в углеродном композите на основе фуллеренов и терморасширенного графита

© В.И. Берёзкин¹, В.В. Попов²

¹ Научно-исследовательский центр экологической безопасности РАН, Санкт-Петербург, Россия

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

E-mail: v.berezkin@inbox.ru

(Поступила в Редакцию 10 мая 2017 г.)

Исследована электропроводность углеродного композита на основе фуллеренов C_{60} и терморасширенного графита в диапазоне относительных содержаний компонентов 0–100%. Образцы получены путем термообработки в вакууме в диффузионно-адсорбционном процессе исходных дисперсных смесей и их дальнейшего холодного прессования. С увеличением доли фуллеренов удельное сопротивление образцов постепенно растет, а по достижении определенных концентраций C_{60} наблюдается резкий переход из проводящего состояния в изолирующее. Интерпретация результатов в рамках теории перколяции позволяет оценить порог протекания (как относительное содержание графита) величиной 4.45 wt.%, критический индекс электропроводности — величиной 1.85 (что характерно для трехмерных двухкомпонентных неупорядоченных сред, в том числе имеющих поры).

DOI: 10.21883/FTT.2018.01.45309.148

1. Введение

Способность углерода образовывать множество разнообразных структур обеспечивает возможность создавать и широко использовать основанные на нем материалы, которые зачастую обладают уникальными электрическими, механическими, адсорбционными и другими свойствами [1,2]. Активные исследования объектов, базирующихся на таких углеродных разновидностях, как фуллерены, нанотрубки, графены, различные формы так называемого аморфного углерода, пополняют знания об особенностях состояний углерода с разным типом и уровнем упорядочения атомов и способствуют поиску реального практического применения указанных углеродных модификаций.

Расширить диапазон полезных качеств различных углеродных объектов позволяет разработка композитов, свойства которых определяются свойствами всех компонентов (наряду с углеродом это обычно полимеры, керамика, металлы). Такие композиционные материалы уже давно применяются на практике [1]. Если говорить о перспективах, то создание, например, композитов типа углерод–полимер с улучшенными механическими характеристиками и повышенной электропроводностью нередко связывают с углеродными нанотрубками [3].

Увеличить электропроводность самих углеродных материалов позволяет их модификация, что может приводить, в частности, графит, алмаз, фуллерены, нанотрубки, органические соединения даже к сверхпроводимости [1]. В фуллеренах, как хорошо известно, она возникает при их интеркалировании атомами ряда металлов [4]. Не менее хорошо известно также и то, что такие сверхпроводящие фуллереновые конденсаты (кри-

сталлы, поликристаллические порошки, пленки) крайне нестабильны. В воздушной среде они быстро (за доли секунды [5]) теряют сверхпроводимость вследствие окисления металлических примесей.

Возможность создания стабильных сверхпроводников на основе фуллеренов была продемонстрирована в работах [6,7], где были представлены композиты типа углерод–углерод, в которых фуллерены и легирующие примеси размещаются в углеродной матрице, причем химически связываются с ней. При использовании примеси натрия получена сверхпроводимость при температурах $T \leq 15$ К, которая не исчезает при хранении материала на воздухе при комнатной температуре. Указанные композиты синтезированы с помощью „алмазной“ технологии, иными словами — путем воздействия высоких давлений и температур на исходные механические смеси, которые включали фуллерены, углеводородные связующие вещества (нафталин $C_{10}H_8$ и др.), а также соединения, содержащие легирующие элементы. Правда, для подобной технологии, как хорошо известно, характерна слабая воспроизводимость результатов в силу существенных неоднородностей целого ряда параметров в зоне синтеза.

В работах [8,9] представлена аналогичная (но нелегированная) система, где в качестве связующего вещества использован терморасширенный графит (ТРГ). Образцы при весовых соотношениях C_{60} :ТРГ от 1:16 до 16:1 получены термообработкой исходных смесей в диффузионно-адсорбционном процессе с дальнейшим холодным прессованием и отжигом. Оказалось, что между фуллеренами и окружением образуются ковалентные связи, материал достаточно однороден и характеризуется довольно высокой электропроводностью.

В настоящей работе электропроводность системы C_{60} –ТРГ исследована в более широком диапазоне соотношений указанных компонентов, что позволило наблюдать переход композита в высокоомное состояние.

2. Экспериментальные образцы и измерения

Для синтеза композита исходные дисперсные смеси ТРГ и поликристаллических порошков C_{60} в отканных и отпаянных стеклянных ампулах обрабатывали в течение нескольких часов при 550 – 650°C (что значительно выше температуры сублимации C_{60} , примерно равной 400°C). Затем полученный продукт при комнатной температуре (T_R) прессовали при давлении 0.7 GPa в пластины диаметром 13 mm и толщиной $\sim 1\text{ mm}$. Более подробно технология описана в работе [8].

Получены материалы при 12 разных исходных весовых соотношениях C_{60} и ТРГ: $1:16$, $1:8$, $1:4$, ..., $128:1$ (т.е. при содержании C_{60} от 5.9 до $99.2\text{ wt.}\%$). Кроме того, раздельным прессованием дисперсных ТРГ и C_{60} при том же давлении 0.7 GPa получены монолитные образцы из чистых ТРГ и C_{60} . В итоге имелся набор пластин 14 составов, из которых вырезали образцы нужной формы. Образцы отжигу не подвергали, поскольку он, как показано в работах [8,9], практически не влияет на механизмы проводимости в образцах с ТРГ, а лишь создает дополнительные электронные ловушечные центры, что приводит к некоторому росту удельного электросопротивления ρ (на $\sim 50\%$). В образцах без ТРГ (т.е. в чисто фуллереновых монолитах) отжиг не проводили во избежание их возможного разрушения вследствие деполимеризации C_{60} .

Удельное электросопротивление ρ исследовали с помощью стандартной четырехзондовой методики. Измерены либо зависимости $\rho(T)$ в широком диапазоне температур от $T = 4.2\text{ K}$ до T_R , либо величины ρ в одной точке T_R .

3. Полученные результаты

На рис. 1 показана зависимость удельного сопротивления материала при T_R от относительного содержания C_{60} . Видно, что имеются образцы двух типов — с низкой и высокой величиной ρ , причем переход от одних к другим осуществляется скачком.

Относительно низкоомными оказались образцы при соотношениях C_{60} :ТРГ ≤ 16 . Здесь наименьшим удельным сопротивлением обладает чистый прессованный ТРГ с $\rho = 1.65\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$. При внедрении в ТРГ фуллеренов и увеличении их доли величина ρ монотонно возрастает и достигает $\rho = 0.25\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ при соотношении C_{60} :ТРГ = $16:1$. Иными словами, рост содержания фуллеренов от 0 до $94.1\text{ wt.}\%$ приводит к постепенному росту сопротивления на два порядка.

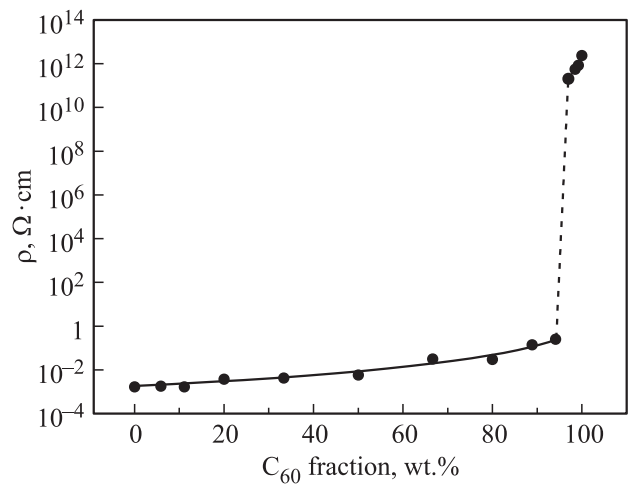


Рис. 1. Удельное электросопротивление материала при T_R в зависимости от относительного содержания C_{60} .

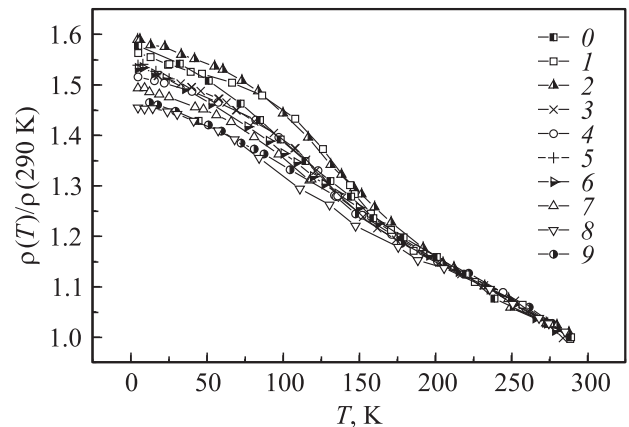


Рис. 2. Относительные температурные зависимости $\rho(T)/\rho(290\text{ K})$ образцов с разным соотношением компонентов; 0 — образец без C_{60} , т.е. чистый прессованный ТРГ; 1 – 9 — образцы со следующими соотношениями C_{60} :ТРГ по весу (в скобках указано относительное содержание C_{60} в $\text{wt.}\%$): 1 — $1:16$ (5.9), 2 — $1:8$ (11.1), 3 — $1:4$ (20.0), 4 — $1:2$ (33.3), 5 — $1:1$ (50.0), 6 — $2:1$ (66.7), 7 — $4:1$ (80.0), 8 — $8:1$ (88.9), 9 — $16:1$ (94.1). Для удобства восприятия часть экспериментальных точек удалена.

При дальнейшем росте относительной доли C_{60} сопротивление скачком увеличивается на 12 порядков, достигая $\rho = 2.03 \cdot 10^{11}\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ при соотношении C_{60} :ТРГ = $32:1$. Иными словами, при увеличении содержания C_{60} всего лишь от 94.1 до $97.0\text{ wt.}\%$ наблюдается резкий переход из проводящего в изолирующее состояние. При дальнейшем также относительно небольшом росте концентрации C_{60} (на $3\text{ wt.}\%$, от 97 до $100\text{ wt.}\%$) ρ продолжает расти, увеличиваясь еще на порядок и достигая максимального значения $\rho = 2.38 \cdot 10^{12}\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ в чистом прессованном C_{60} . Так что высоким электросопротивлением характеризовались образцы при соотношениях C_{60} :ТРГ > 16 , а также чистый монолитный C_{60} .

Измерения зависимостей $\rho(T)$ в низкоомных образцах показали, что ρ растет при снижении температуры. При этом на начальном участке от T_R и ниже удельное сопротивление растет довольно медленно, затем по мере дальнейшего снижения температуры скорость несколько увеличивается, а при самых низких значениях T рост ρ опять замедляется. Такая форма оказалась практически одинаковой для всех зависимостей $\rho(T)$, наблюдаемых в относительно низкоомных образцах, рис. 2. Здесь эти зависимости показаны нормированными на величину ρ при T_R (в данном случае 290 К). Видно, что все кривые подобны друг другу, при этом разброс значений $\rho(T)/\rho(290 \text{ К})$ при низких температурах в разных по составу образцах не превышает $\pm 5\%$ от относительно среднего значения.

4. Обсуждение результатов

Тот факт, что зависимости $\rho(T)$ на рис. 2 по характеру одинаковы для всех образцов (без фуллеренов, при невысоком, среднем и довольно большом их содержании) дает основания полагать, что в низкоомных образцах вид кривых $\rho(T)$ определяется главным образом углеродной матрицей, в которой размещается C_{60} , а также технологией и ее параметрами. Измерения коэффициента Холла показали [9], что концентрация носителей тока (в основном дырок) в этих образцах $\sim 10^{18} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$, т.е. приближается к величинам, наблюдаемым в металлах.

Показанные на рис. 2 кривые $\rho(T)$ во многом подобны таким же зависимостям, наблюдающимся в некоторых других неупорядоченных углеродных системах, например, в аналогичном фуллереновом композите [6,7] или биоморфном углероде [10]. В этих объектах кривые $\rho(T)$ удовлетворительно описываются теорией квантовых поправок к проводимости, применяемой для разупорядоченных металлических систем [11]. В наших низкоомных образцах зависимости $\rho(T)$ имеют более сложный характер, однако их также можно интерпретировать в рамках указанной теории. При этом оказалось [9], что в области от $T = 4.2 \text{ К}$ до $T \approx 90 - 180 \text{ К}$ (в разных образцах) преобладают эффекты слабой локализации, а при более высоких температурах в большей мере проявляются электрон-электронные взаимодействия. Величины подвижности достигают значений $\mu_h \approx 30 \text{ см}^2(\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, что на порядок больше, чем в биоморфном углероде, и на два порядка больше, чем в аналогичном фуллереновом композите. Это, по-видимому, связано с более совершенной структурой углеродной матрицы, сформированной из ТРГ, что и позволяет ей определять проводимость низкоомных образцов. Что касается высоких значений ρ в исследуемом материале, то они наблюдаются в образцах с самыми малыми концентрациями ТРГ и в чисто фуллереновых монолитах, в которых углеродная матрица отсутствует.

Если говорить о чисто фуллереновых объектах вообще, то, например, молекулярные кристаллы C_{60} , характеризующаяся шириной запрещенной зоны $E_g = 1.5 - 2.3 \text{ эВ}$

(по данным разных авторов [12]), считаются, как известно, полупроводниками n -типа с соответствующими температурными зависимостями $\rho(T)$. В то же время — это практически диэлектрики, у которых $\rho \approx 10^6 - 10^7 \Omega \cdot \text{см}$. С ростом степени беспорядка ρ возрастает. Во всех случаях в воздушной среде (т.е. при контакте с кислородом) ρ увеличивается на 3–6 порядков и более, достигая $\sim 10^{14} \Omega \cdot \text{см}$. В полимерах, получаемых сжатием порошков C_{60} , ρ уменьшается, однако она вплоть до высоких давлений остается достаточно большой (соответственно электропроводность σ остается довольно низкой), что создает экспериментальные трудности. Поэтому в таких образцах температурный ход ρ или σ измеряют, как правило, при $T > T_R$. Например, в работе [13] в образцах C_{60} , полученных при давлениях 0.6–8 ГПа (T_R), σ практически не изменялась. При увеличении давления от 8 до 20 ГПа она увеличивалась на четыре порядка (от $2 \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Температурные зависимости σ в данной работе были измерены в диапазоне от T_R до 400°C. Для получения сведений об электропроводности фуллеренов при более низких температурах обычно используют пленки. Так что электропроводность наших образцов со 100%-ным содержанием фуллеренов соответствует литературным данным, а образцы с самыми низкими относительными долями ТРГ имеют близкие величины σ (рис. 1).

В целом наблюдаемое на рис. 1 поведение характерно для перколяционного механизма проводимости в неупорядоченном материале, состоящем из двух компонентов, один из которых — проводник, другой — изолятор. Теоретически механизм описывается степенным законом, представляющим собой зависимость проводимости материала от концентрации проводящего компонента в области перед переходом композита из проводящего состояния в изолирующее [14]. Иначе говоря,

$$\sigma = \sigma_0(x - x_c)^t, \quad (1)$$

где σ_0 — константа, x — концентрация проводящей фазы, x_c — ее критическая концентрация или порог протекания, t — критический индекс электропроводности, который обычно связан с размерностью объекта. Формула (1) справедлива при $x \geq x_c$, а при $x < x_c$ выполняется условие $\sigma = 0$. Для трехмерных объектов, в том числе обладающих порами, теория предсказывает величину $t \approx 2$, что наблюдается в очень многих двухфазных материалах. Существенные отклонения от данного значения могут быть вызваны не только понижением размерности, но и другими причинами, например, контактными явлениями (в частности, если между проводящими элементами материала реализуются туннельные контакты вместо обычных омических [3]).

В нашем случае можно считать, что при $x \geq 5.9 \text{ wt.}\%$ (т.е. при относительной концентрации C_{60} от 0 до 94.1 wt.%) имеем металл, а при $x \leq 3.0 \text{ wt.}\%$ (т.е. при концентрации C_{60} от 97 до 100 wt.%) — диэлектрик. Тогда в качестве порога протекания можно взять среднюю величину $x_c = 4.45 \text{ wt.}\%$.

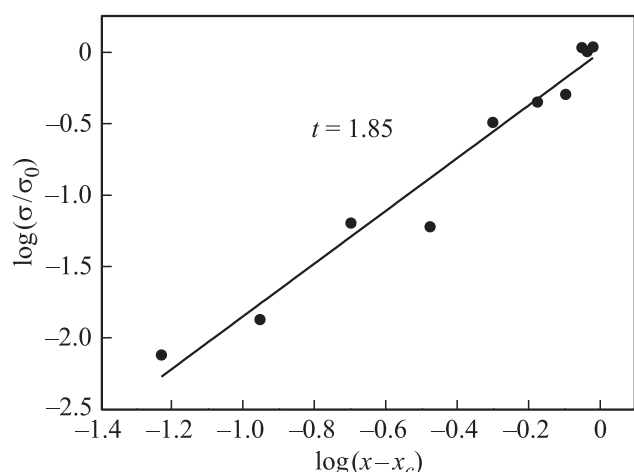


Рис. 3. Относительная удельная электропроводность композита σ/σ_0 как функция разности массовой доли ТРГ (x) и величины порога протекания ($x_c = 0.0445$) в двойном логарифмическом масштабе; наклон прямой линии $t = 1.85$.

Зависимость (1), построенная с учетом последнего обстоятельства в двойном логарифмическом масштабе (рис. 3), позволяет по наклону полученной прямой оценить параметр t , который оказывается равным $t = 1.85$. Отметим, что, например, в композитах ТРГ–каменноугольный пек, полученных путем нагрева соответствующих дисперсных механических смесей до 200°C , оценки дают значения $x_c = 1.5\%$ и $t = 1.9$ [15], в композитах, где в полимерной матрице располагались сажевые частицы, $x_c = 11\%$, $t = 2.24$ [16].

Если говорить о параметрах свободных носителей тока в металлической фазе нашего композита [9], то начальные значения их концентрации $n \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и подвижности $\mu \approx 30 \text{ см}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (такие величины зафиксированы в чистом прессованном ТРГ и в образцах при соотношении $\text{C}_{60} : \text{ТРГ} = 1 : 16$). Непосредственно перед переходом металл–диэлектрик (т.е. при соотношении $\text{C}_{60} : \text{ТРГ} = 16 : 1$) каждый из указанных параметров снижается более чем на порядок, а именно до $n \approx 0.4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и $\mu \approx 1 \text{ см}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, так что удельное сопротивление постепенно вырастает более чем на два порядка, как уже отмечалось. Можно предположить, что постепенный рост сопротивления образцов в рассматриваемой области происходит по двум причинам: вследствие убывания относительной доли проводящей фазы и роста количества разрывов в перколяционной сети. Убывание доли проводящей фазы ведет к снижению концентрации свободных носителей заряда, а одновременный рост количества разрывов (оборванных химических связей) в трехмерных проводящих сетях создает дополнительные ловушки, действующие как центры захвата подвижных носителей заряда и как центры рассеяния носителей, остающихся свободными. В итоге постепенно снижаются оба параметра, n и μ .

Дальнейшее падение доли проводящей фазы приводит к тому, что материал как бесконечный электропро-

водящий кластер в какой-то момент перестает существовать, распадаясь на конечные электропроводящие фрагменты, электрически слабо связанные между собой. Постепенный рост сопротивления уже после перехода металл–диэлектрик и при дальнейшем приближении к чистому фуллереновому составу можно объяснить тем, что и в высокоомных образцах роль углеродной матрицы остается весьма заметной (несмотря на то что здесь величины ρ определяются фуллеренами). В противном случае в образцах с наиболее высокими концентрациями C_{60} величина ρ , скорее всего, выходила бы на плато.

В связи с этим отметим еще одно обстоятельство. Неравномерность распределения проводящих и непроводящих фрагментов по объему материала может приводить к значительному разбросу величин электропроводности образцов как с одинаковым составом, так и при его вариациях, что наблюдается, например, в композитах типа углеродные нанотрубки–полимер [3]. В результате могут иметь место существенные отклонения от степенной зависимости типа (1). Что касается материала, представленного в настоящей работе, то косвенным подтверждением его удовлетворительной пространственной однородности (в указанном выше смысле) может служить достаточно низкий разброс параметров образцов (как правило, в пределах 10%) и характер измеренных зависимостей. Например, в разных образцах чистого прессованного ТРГ $\rho = 1.5\text{--}1.8 \text{ м}\Omega \cdot \text{см}$ (T_R). Что касается характера зависимости, то имеется в виду монотонность зависимости на рис. 1 до и после скачка ρ , одинаковая форма кривых на рис. 2, не слишком сильный разброс экспериментальных точек на рис. 3. В этой связи зафиксировать рост сопротивления (причем достаточно плавный) на рис. 1 после перехода композита в высокоомное состояние можно, на наш взгляд, только при достаточной равномерности распределения в объеме материала проводящего компонента при самых низких его концентрациях. Отсутствие такой равномерности, вероятно, не позволило бы проявиться вкладу остатков углеродной матрицы в общую проводимость материала.

5. Заключение

В широком диапазоне относительных содержаний компонентов исследована электропроводность углерод-углеродного композиционного материала, в котором фуллерены C_{60} размещаются в проводящей матрице, полученной из терморасширенного графита. Образцы синтезированы путем термообработки исходных механических дисперсных смесей $\text{C}_{60} + \text{ТРГ}$ в диффузионно-адсорбционном процессе и их последующего холодного прессования. В результате оба компонента оказываются распределенными (перемешанными друг с другом) по объему материала достаточно равномерно.

При увеличении относительного содержания C_{60} от 0 до 94.1 wt.% удельное сопротивление композита постепенно вырастает на два порядка, при этом материал остается достаточно низкоомным и его можно отнести

к металлическим системам со структурным беспорядком. При увеличении доли C_{60} от 94.1 до 97.0 wt.% наблюдается резкий переход металл–диэлектрик (ρ увеличивается на 12 порядков). При дальнейшем росте концентрации C_{60} от 97.0 до 100 wt.% ρ постепенно увеличивается еще на порядок.

Делается вывод, что в низкоомных образцах электропроводность материала определяется главным образом углеродной матрицей на основе ТРГ, в высокоомных образцах — фуллеренами, при этом роль матрицы также остается заметной. В целом в композите наблюдается перколяционный механизм проводимости, характерный для материалов, состоящих из двух компонентов, один из которых — проводник, другой — изолятор.

Анализ, основанный на теории перколяции, показывает, что порог протекания как относительное содержание графитового компонента можно оценить значением $x_c = 4.45$ wt.%, а оценка критического индекса электропроводности дает величину $t = 1.85$, что характерно для двухкомпонентных трехмерных неупорядоченных сред, в том числе пористых.

Список литературы

- [1] В.И. Березкин. Углерод: замкнутые наночастицы, макроструктуры, материалы. АРТЭГО, СПб (2013). 450 с.
- [2] В.И. Березкин. Введение в физическую адсорбцию и технологию углеродных адсорбентов. Виктория плюс, СПб (2013). 409 с.
- [3] А.В. Елецкий, А.А. Книжник, Б.В. Потапкин, Х.М. Кенни. УФН **185**, 225 (2015).
- [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] В.И. Березкин, В.В. Попов, М.В. Томкович. ФТТ **59**, 601 (2017).
- [9] В.И. Березкин. ФТТ **59**, 1432 (2017).
- [10] В.В. Попов, Т.С. Орлова, J. Ramirez-Rico. ФТТ **51**, 2118 (2009).
- [11] В.Ф. Гантмахер. Электроны в неупорядоченных средах. Физматгиз, М. (2003). 176 с.
- [12] Т.Л. Макарова. ФТП **35**, 257 (2001).
- [13] Y. Saito, H. Shinohara, M. Kato, H. Nagashima, M. Ohkohchi, Y. Ando. Chem. Phys. Lett. **189**, 236 (1992).
- [14] Б.И. Шкловский, А.А. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. Наука, М. (1979). 416 с.
- [15] I.M. Afanasov, V.A. Morozov, A.V. Kepman, S.G. Ionov, A.N. Seleznev, G. Van Tendeloo, V.V. Avdeev. Carbon **47**, 263 (2009).
- [16] M. El Hasnaoui, M.P.F. Graça, M.E. Achour, L.C. Costa, A. Outzourhit, A. Oueriagli, A. El Harfi. J. Non-Cryst. Solids **356**, 1536 (2010).