

17,01

Процессы переноса заряда в легированном натрием углеродном композите на основе фуллеренов и терморасширенного графита

© В.И. Берёзкин

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

E-mail: v.berezkin@inbox.ru

Поступила в Редакцию 1 апреля 2019 г.

В окончательной редакции 26 мая 2019 г.

Принята к публикации 29 мая 2019 г.

Представлены результаты легирования примесью натрия углеродного композиционного материала, в котором фуллерены располагаются в проводящей матрице на основе терморасширенного графита. В образцах с различным исходным соотношением компонентов исследованы процессы переноса заряда. Оказалось, что при введении натрия и с ростом его содержания удельное электросопротивление образцов увеличивается в результате падения подвижности основных носителей заряда, которыми являются дырки, как и в нелегированном материале. Концентрация носителей заряда в разных типах образцов изменяется в обе стороны, причем может увеличиваться более чем на порядок. Сделан вывод, что Na играет неоднозначную роль. Он может способствовать не только генерированию свободных электронов, но и дополнительному увеличению концентрации различных дефектов, которые могут порождать свободные дырки, действовать на все типы носителей заряда как эффективные ловушки, центры рассеяния.

Ключевые слова: фуллерены, графит, углеродные композиты, перенос заряда.

DOI: 10.21883/FTT.2019.10.48279.438

1. Введение

Разнообразие структур на основе углерода и уникальность их электрических, механических, тепловых, адсорбционных и многих других свойств обеспечивает возможность разрабатывать и широко использовать великое множество углеродных устройств и материалов самого разного назначения [1,2].

Расширить диапазон полезных качеств углеродных объектов позволяет разработка композитов, свойства которых определяются свойствами всех составляющих их компонентов. Модификация композитов позволяет управлять их параметрами, например, электропроводностью.

Так, в работах [3–7] предложены и исследованы композиционные углерод-углеродные материалы, в которых фуллерены C_{60} размещаются в углеродной матрице. В работах [3,4] композиты были синтезированы путем воздействия высоких давлений и температур (ВДТ) на исходные механические дисперсные смеси, включавшие фуллерены, а также разлагающиеся углеводородные связующие вещества (нафталин $C_{10}H_8$ и другие) и соединения, содержащие различные легирующие элементы. В работах [5–7] представлен и описан аналогичный, но нелегированный композит, в котором в качестве основы углеродной матрицы, вмещающей фуллерены, использован терморасширенный графит (ТРГ). Последний, как и C_{60} , легко прессуется (полимеризуется) в монолитный материал при воздействии даже небольших давлений. Материал $C_{60} + \text{ТРГ}$ подготовлен при высоких температурах, но полимеризован при низком

давлении и комнатной температуре. В [5] показано, что между фуллеренами и окружением в таких условиях устанавливается ковалентная связь, как и в материалах, описанных в [3,4].

Оказалось, что все указанные композиционные материалы можно отнести к металлическим системам со структурным беспорядком. Они характеризуются, как правило, дырочной проводимостью и в них имеют место квантовые интерференционные эффекты типа слабой локализации и электрон-электронных взаимодействий. В материалах, описанных в [3,4], при легировании примесью натрия реализуется сверхпроводящее состояние, причем высокостабильное, на которое воздушная среда практически не оказывает никакого влияния, в отличие от хорошо известных интеркалированных металлами фуллеренов-сверхпроводников (см., например, [8,9]). В системе $C_{60} + \text{ТРГ}$, как оказалось, характер проводимости определяется матрицей, а при увеличении относительного содержания фуллеренов до определенного порога наблюдается очень резкий перколяционный переход проводник-изолятор [7].

В настоящей работе исследованы процессы переноса заряда в композите $C_{60} + \text{ТРГ}$, легированном примесью натрия.

2. Экспериментальные образцы и измерения

Механически перемешанные исходные дисперсные смеси ТРГ и поликристаллических порошков фуллере-

нов C_{60} помещались в предварительно отожженные при температуре около 650°C стеклянные ампулы, которые откачивались при подъеме температуры до 200°C и отпаивались. Затем они обрабатывались в течение времени до 6 h при температурах $550\text{--}650^\circ\text{C}$. Такие температуры значительно выше температуры сублимации фуллеренов (примерно равной 400°C) и ниже температуры начала разрушения молекул C_{60} ($700\text{--}900^\circ\text{C}$ по данным разных авторов [10]). Так что компоненты дополнительно перемешивались в довольно длительном диффузионно-адсорбционном процессе. Детали данной процедуры, как и особенности использованного ТРГ, более подробно описаны в [5].

Для легирования материала использовался азид натрия, NaN_3 , как и в работах [3,4]. Он разлагается на элементарный Na и азот N_2 при температуре 275°C . К смеси $C_{60} + \text{ТРГ}$ после ее термообработки добавлялся NaN_3 , все тщательно перемешивалось механически. Смесь $C_{60} + \text{ТРГ} + \text{NaN}_3$ также помещалась в стеклянные ампулы. Затем в течение времени 0.5 h следовал нагрев до 250°C и далее в течение 1.5 h — до 350°C при постоянной откачке с целью отгонки N_2 . Ампулы затем отпаивались, и смесь обрабатывалась при $550\text{--}600^\circ\text{C}$ в течение времени до 5 h.

Полученные дисперсные продукты прессовались при комнатной температуре, $T = T_{\text{room}}$, и давлении, равном 0.7 GPa, в пластины диаметром 13 mm и толщиной ~ 1 mm, которые затем дополнительно отжигались в вакууме (550°C , 5 h). В итоге получен целый ряд образцов при различных соотношениях C_{60} , ТРГ и Na в исходных смесях.

Были приготовлены составы как аналогичные тем, что использованы в [3,4], так и другие. А именно, в настоящей работе получены образцы при соотношениях компонентов в исходных смесях, равных $C_{60}:\text{ТРГ}:\text{NaN}_3 = 1:1:3.5; 1:1:6; 1:2:3.5; 1:2:6; 1:8:3.5; 1:8:7; 1:8:14$. Здесь первые две цифры соответствуют атомному (или весовому, что то же самое в данном случае) соотношению C_{60} и ТРГ, а последняя цифра отвечает количеству атомов Na (или молекул NaN_3) в расчете на одну молекулу C_{60} . Так что исходная концентрация Na была максимальной в композиции $1:1:6$. Для сравнения был приготовлен также материал на основе чистого ТРГ (т.е. без C_{60} и Na) и материал типа ТРГ + Na, исходный состав которого эквивалентен формуле C_{16}Na , где атомная доля Na близка к таковой в составе $1:1:6$ (здесь эквивалентная формула C_{20}Na).

Из полученных пластин вырезались образцы нужной формы, в которых исследован ряд электрических и магнитных свойств. А именно, с помощью стандартных четырехзондовых методик были измерены, во-первых, зависимости удельного электросопротивления, ρ , от температуры в диапазоне от $T = 4.2\text{ K}$ до $T = T_{\text{room}}$, во-вторых, зависимости постоянной Холла, R_H , и магнетосопротивления, $\Delta\rho/\rho = [\rho(H, T) - \rho(0, T)]/\rho(0, T)$, от напряженности магнитного поля, H , в диапазоне

$H = 0\text{--}25\text{ kOe}$ при двух фиксированных температурах образцов, равных $T = 77\text{ K}$ и $T = T_{\text{room}} = 300\text{ K}$.

3. Полученные результаты

На рис. 1 представлены зависимости $\rho(T)$ в полученных образцах. Видно, что минимальным удельным сопротивлением (наилучшей электропроводностью, σ) характеризуется материал на основе чистого ТРГ, образец № 1, и композит с исходным составом $C_{60}:\text{ТРГ}:\text{Na} = 1:8:3.5$, № 7 (нумерации образцов, принятой на рис. 1, будем придерживаться и далее). Их графики практически полностью совпадают (при $T = T_{\text{room}}$ в первом $\rho = 2.39$, во втором — $2.47\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$).

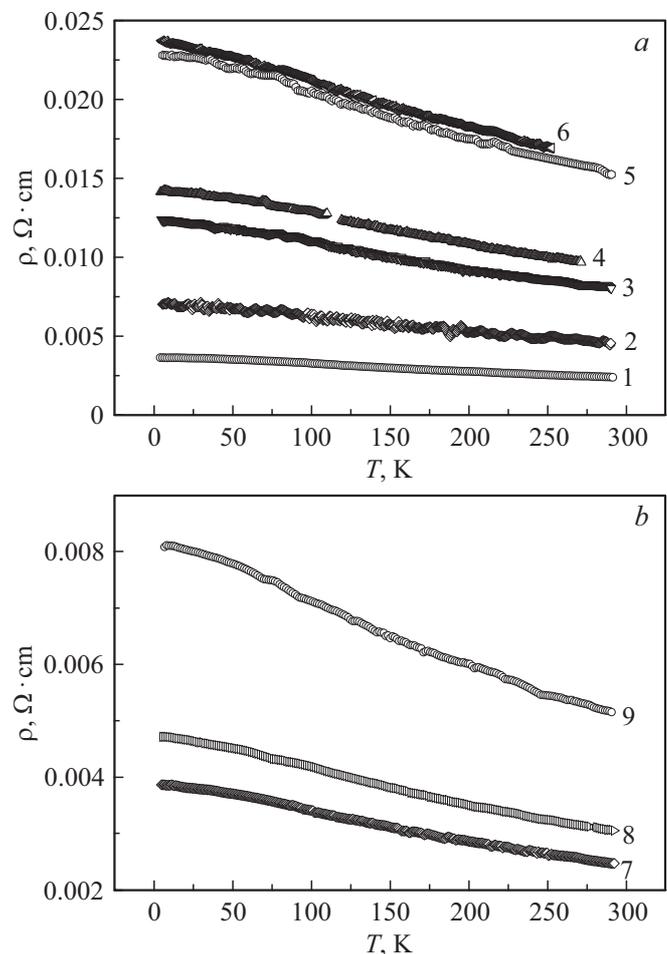


Рис. 1. Температурные зависимости удельного электросопротивления образцов с разными исходными составами по всем компонентам (а), и с одинаковыми исходными соотношениями C_{60} и ТРГ, но при различных содержаниях Na (б); 1 — образец на основе чистого ТРГ; 2 — образец, состав которого эквивалентен формуле C_{16}Na ; 3 — образец с соотношением компонентов $C_{60}:\text{ТРГ}:\text{Na} = 1:2:3.5$; 4 — образец с относительным составом $C_{60}:\text{ТРГ}:\text{Na} = 1:2:6$; 5 — образец $C_{60}:\text{ТРГ}:\text{Na} = 1:1:3.5$; 6 — образец $C_{60}:\text{ТРГ}:\text{Na} = 1:1:6$; 7 — $C_{60}:\text{ТРГ}:\text{Na} = 1:8:3.5$; 8 — $C_{60}:\text{ТРГ}:\text{Na} = 1:8:7$; 9 — $C_{60}:\text{ТРГ}:\text{Na} = 1:8:14$.

В образцах других составов при добавлении примеси натрия и с увеличением его содержания $\rho(T)$ растет. То же самое происходит при увеличении доли C_{60} , что уже наблюдалось в нелегированных образцах [7]. Что касается вида кривых $\rho(T)$, то он такой же, как и в образцах без Na [5–7]. А именно, с понижением температуры наблюдается слабый рост величины удельного сопротивления во всем измеренном температурном диапазоне, при этом на участке от $T = T_{room}$ и ниже ρ растет относительно медленно, затем по мере дальнейшего снижения температуры скорость несколько увеличивается, а при самых низких ее значениях рост ρ опять замедляется.

На рис. 2 и 3 показаны характерные для полученных образцов полевые зависимости $\Delta\rho/\rho(H)$ и $R_H(H)$. Рис. 2 относится к материалам без фуллеренов, а именно, к образцам № 1 (материал на основе чистого ТРГ) и № 2 (исходная композиция типа ТРГ + Na, эквивалентная формуле $C_{16}Na$). Рис. 3 отражает данные для

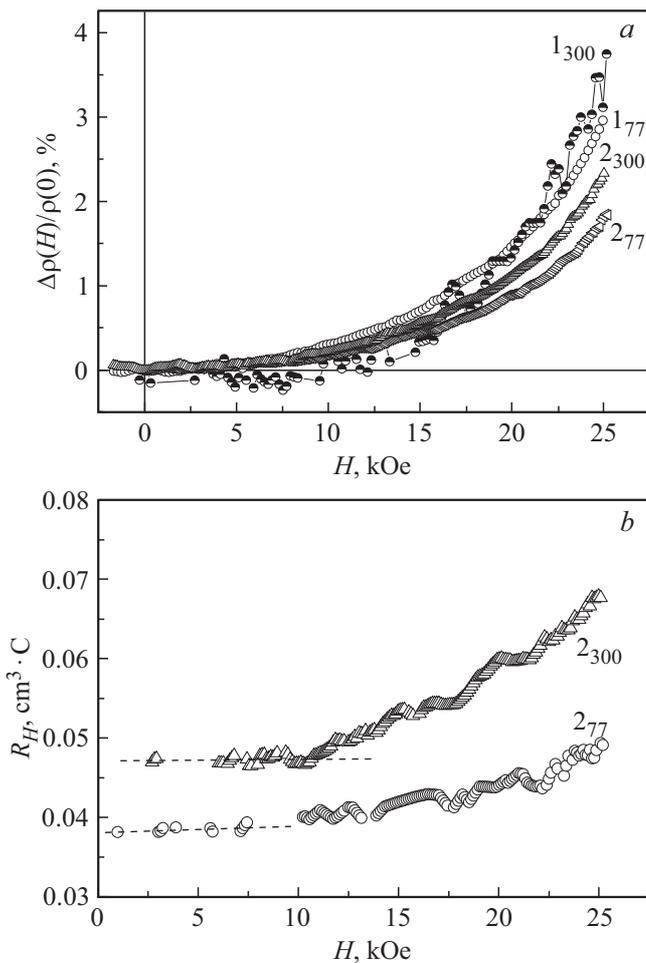


Рис. 2. Зависимости магнетосопротивления (a) и постоянной Холла (b) при температурах $T = 77$ и 300 К от напряженности магнитного поля в образцах № 1 (на основе чистого ТРГ) и № 2 (ТРГ + Na, $C_{16}Na$), кривые 1 и 2 соответственно. Пунктирные прямые линии на рис. 2, b проведены для ориентировки.

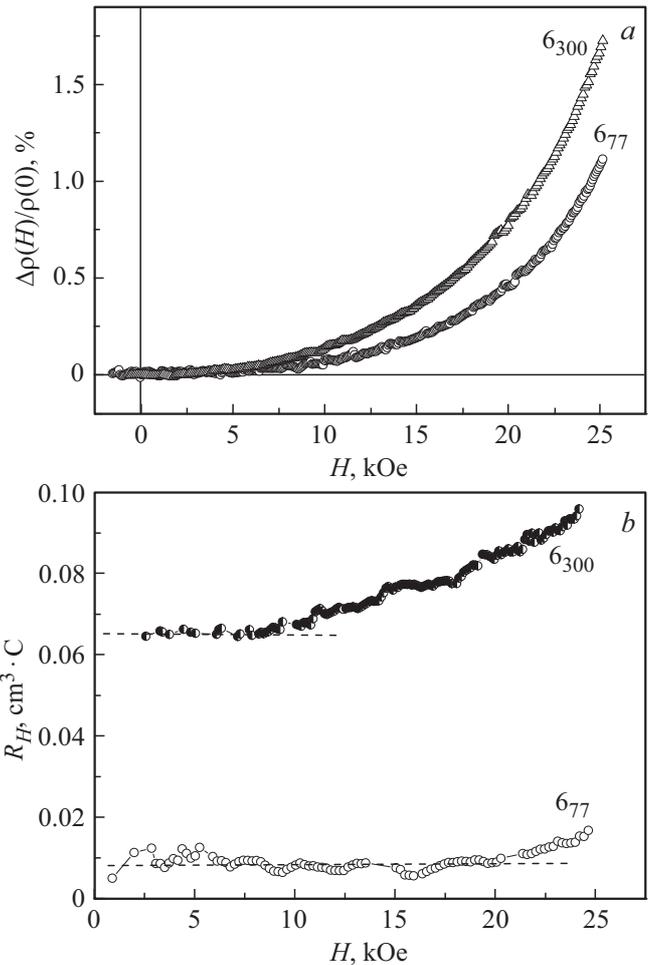


Рис. 3. Зависимости от напряженности магнитного поля магнетосопротивления (a) и постоянной Холла (b) при $T = 77$ и 300 К в образце № 6 ($C_{60} : \text{ТРГ} : \text{Na} = 1 : 1 : 6$). Пунктирные прямые линии на рис. 3, b проведены для ориентировки.

композиции 1 : 1 : 6, где, как уже говорилось, концентрация Na максимальна в этом типе образцов. В целом характер зависимостей оказывается примерно такой же, как и в нелегированных натрием отожженных образцах, описанных в [6]. Имеется в виду, что магнетосопротивление не равно нулю, положительно и растет по закону $\Delta\rho/\rho(H) \sim H^2$. Коэффициент Холла также увеличивается с полем, положителен по знаку и при этом небольшой по величине. Отметим, что в образце № 1 зависимость $R_H = R_H(H)$ при $T = T_{room}$ измерить не удалось из-за сильного разброса экспериментальных точек вокруг оси $R_H = 0$ во всем диапазоне H . При $T = 77$ К разброс небольшой, R_H положителен и растет с ростом величины H . Что касается магнетосопротивления в этом образце, то кривая (177) на рис. 2, b выглядит аналогично зависимостям (277) и (2300), показанным здесь же, а на зависимости (1300) имеет место значительный разброс экспериментальных точек. Кроме того, в начале диапазона (примерно до $H = 10$ kOe) магнетосопротивление на этой зависимости отрицательно.

4. Обсуждение результатов

4.1. Характер зависимостей и квантовые поправки к проводимости

Полученные материалы относятся к графитовым (sp^2 -типа) системам. Среди них наиболее совершенной структурой обладают, как известно, самые высококачественные природные графиты, в которых средние размеры кристаллов превышают величину $50 \mu\text{m}$ [1].

Напомним [11–14], в монокристалле графита при $T = T_{\text{room}}$ удельное сопротивление $\rho_a \approx 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ вдоль двумерных базовых слоев, в пределах которых носители заряда полностью делокализованы, поперек слоев $\rho_c \approx 1 \Omega \cdot \text{cm}$; подвижность носителей заряда $\mu_a \approx 10^4 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; концентрации электронов и дырок примерно одинаковые: $n_e \approx n_h = n = (6.2\text{--}7.9) \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$, а отношение холловских подвижностей $\mu_e/\mu_h = 1.09\text{--}1.12$, поэтому коэффициент Холла небольшой по абсолютной величине и отрицательный по знаку, а именно, $R_H \approx -5 \cdot 10^{-2} \text{cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$. В целом графит не может быть описан как металл, поскольку число свободных электронов невелико ($\sim 10^{-4}$ на атом или $\sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$), нет трехмерной металлической связи и трехмерно свободных электронов, поскольку перекрытие электронных орбит (и волновых функций электронов) соседних слоев слабое, откуда слабое ($\sim 0.04 \text{eV}$) перекрытие зон, хотя оно и есть. Поэтому возникает полуметаллический энергетический спектр. В результате графит относят к компенсированным полуметаллам.

При увеличении степени структурного беспорядка уменьшаются размеры микрокристаллов, L_a , в них атомы уходят со своих мест, в которых становятся доступными три валентности. Образуются вакансии, захватывающие электроны. Имея в виду π -электронное состояние утерянных атомов, можно ожидать, что каждая вакансия способна генерировать до трех избыточных дырок. Поэтому концентрация свободных носителей увеличивается, хотя их подвижность вследствие роста числа дефектов падает. Происходит трансформация из n -типа проводимости в p -тип, коэффициент Холла меняет знак с отрицательного на положительный.

Что касается системы $\text{C}_{60} + \text{TRG}$, то здесь, как показано в [6,7], характер переноса заряда определяется главным образом углеродной матрицей на основе TRG, в которой имеют место квантовые интерференционные эффекты, что приводит, как известно [15], к возникновению квантовых поправок, $\Delta\sigma$, к классической проводимости. Данные обстоятельства можно распространить и на рассматриваемый в настоящей работе легированный натрием материал, поскольку величины ρ здесь примерно такие же, а характер кривых не меняется, что подтверждает анализ зависимостей $\rho(T)$, аналогичный проделанному в работах [4,6] (отметим, что в [6] такой анализ продемонстрирован довольно подробно).

Температурные зависимости квантовых поправок к проводимости $\Delta\sigma(T)$ теория описывает следующим образом:

$$\Delta\sigma(T) = \sigma(T) - \sigma(0) = \alpha_{\text{loc}} T^p + \beta_{e-e} T^{1/2}, \quad (1)$$

где первое слагаемое в правой части определяется эффектами слабой локализации, возникающими в результате интерференции волновых функций невзаимодействующих электронов, второе учитывает роль межэлектронных взаимодействий при движении носителей заряда в неупорядоченной среде; p определяется механизмом срыва фазы волновой функции носителя заряда при его рассеянии; коэффициенты α_{loc} и β_{e-e} вычисляются для каждого конкретного материала, для чего необходимо знать довольно много параметров, и эти коэффициенты выглядят иногда довольно сложно.

Теория квантовых поправок в разупорядоченных металлах или сильно легированных (вырожденных) полупроводниках, к которым относятся наши материалы, предсказывает возрастание сопротивления с понижением температуры и степенной закон типа выражения (1) для электропроводности; R_H должен зависеть от магнитного поля; должно наблюдаться ненулевое магнетосопротивление, причем отрицательное, если преобладают эффекты слабой локализации, или положительное и квадратичное по полю (в слабых полях $\mu_H \ll 1$), если основной вклад в $\Delta\sigma$ дают электрон-электронные взаимодействия и т.д. В наших материалах все это наблюдается. При этом, в частности, магнетосопротивление в легированных материалах положительно, в нелегированных — имеют место оба варианта, $\Delta\rho/\rho > 0$ и $\Delta\rho/\rho < 0$ (см. рис. 2, а), а также рис. 3 в [6]).

4.2. Параметры процессов переноса заряда

Как уже отмечалось, коэффициент Холла, измеренный в образцах, положительный по знаку и небольшой по абсолютной величине, рис. 2, 3. Иными словами, несмотря на введение донорной примеси, основными носителями заряда остаются дырки. Используя полученные экспериментальные данные и хорошо известные соотношения

$$n = 1/(eR_H); \mu = \sigma R_H; \sigma = 1/\rho = en\mu, \quad (2)$$

где e — заряд электрона, можно оценить ряд параметров и сравнить их с аналогичными характеристиками нелегированных образцов.

Типичные результаты представлены в таблице, из которой видно, что величины удельного сопротивления и концентрации носителей заряда действительно соответствуют „плохим“ металлам или вырожденному состоянию носителей заряда в полупроводниках. Из таблицы также следует, что рост удельного сопротивления (т.е. уменьшение проводимости) при введении Na и C_{60} в TRG, рис. 1, обусловлен падением подвижности носителей заряда, т.е. дырок, если для оценок использовать соотношения (2). Отметим также, что в образце

Ряд параметров при $H \approx 0$ некоторых образцов с разными составами

Исходный состав	$\rho(77\text{ K}),$ $\Omega \cdot \text{cm}$	$\rho(T_{\text{room}}),$ $\Omega \cdot \text{cm}$	$n_h(77\text{ K}),$ 10^{19} cm^{-3}	$\mu_h(77\text{ K}),$ $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$	$n_h(T_{\text{room}}),$ 10^{19} cm^{-3}	$\mu_h(T_{\text{room}}),$ $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$
ТРГ	0.0036	0.0016	10.3	26.8	—	—
ТРГ:Na = C ₁₆ Na	0.0065	0.0046	16.4	5.86	13.3	10.3
C ₆₀ :ТРГ = 1:1 [6]	0.0102	0.0072	4.19	15.0	15.2	7.20
C ₆₀ :ТРГ:Na = 1:1:6	0.0218	0.0169	122	0.234	9.66	3.82

на основе чистого ТРГ неопределенность параметров носителей заряда при $T = T_{\text{room}}$ может быть обусловлена влиянием электронной подсистемы. Она, как показано в [6], в нелегированном композите C₆₀ + ТРГ проявляется явным образом. Здесь коэффициент Холла при изменении магнитного поля может переходить через значение $R_H = 0$, иначе говоря, менять знак.

Что касается концентрации носителей заряда, т.е. дырок, то она ведет себя более сложно, чем подвижность. При $T = 77\text{ K}$ величина n_h по сравнению с нелегированными образцами увеличивается, но в меньшей мере, чем падает подвижность. Причем в образце типа C₆₀ + ТРГ + Na с самой высокой исходной концентрацией Na (№ 6, 1:1:6) значение $n_h = 122 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ оказалось максимальным, а значение $\mu_h = 0.234 \text{ m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ — минимальным среди исследованных образцов, включая все достаточно хорошо проводящие материалы без натрия, т.е. типа C₆₀ + ТРГ (см. [6]). Если сравнивать параметры при $T = 77\text{ K}$ и $T = T_{\text{room}}$, то в образце № 2 (C₁₆Na) и № 6 значения n_h уменьшаются, а μ_h растут при увеличении температуры, тогда как в композиции без Na типа C₆₀:ТРГ = 1:1 имеет место обратная ситуация, n_h растет, а μ_h уменьшается. Иными словами, рост температуры действует по-разному на образцы с натрием и без него.

Отметим, что материалы, синтезированные в [3,4] по технологии ВДВТ, похожи на образцы, полученные в настоящей работе, не только характером зависимостей, что уже отмечалось в п.1, но и параметрами носителей заряда. В частности, при легировании примесью натрия в этих образцах также сохранялась дырочная проводимость, причем в составе 1:1:12 (в обозначениях настоящей статьи), в котором доля Na была максимальной, концентрация дырок в условиях $H = 0$ и $T = 77\text{ K}$ достигала величины $n_h = 26 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ при низкой их подвижности, равной $\mu_h = 0.1 \text{ m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. Напомним, в этом типе образцов в составе 1:1:3.5 наблюдалось сверхпроводящее состояние.

Отметим также, что фуллерены C₆₀ (от монокристаллов до пленок), как известно [16], являются полупроводниками n -типа. Вместе с этим при легировании щелочным металлом может наблюдаться дырочная проводимость, как это происходит, например, в неупорядоченных пленках K₃C₆₀ толщиной 1600 Å [17]. Авторы данной работы обращают также внимание, например, на довольно низкую электропроводность K₃C₆₀, на величину коэффициента Холла, которая совершенно не

соответствует той, что ожидалась при легировании из расчета три электрона проводимости на одну молекулу C₆₀. Ряд параметров нормального и сверхпроводящего состояния авторы объясняют гранулированностью пленок (размеры зерен оценены величиной $\sim 70 \text{ Å}$).

Иными словами, в указанных материалах имеют место эффекты, аналогичные наблюдающимся в наших композитах типа C₆₀ + ТРГ + Na. Если в последних анализировать величины ρ , то, например, в образцах № 7 (1:8:3.5), № 3 (1:2:3.5) и № 5 (1:1:3.5) они равны $\rho = 0.0025, 0.0080$ и $0.0153 \Omega \cdot \text{cm}$ соответственно ($T = T_{\text{room}}$). При этом в № 3 и 5 концентрация C₆₀ в 4 и 8 раз выше, чем в № 7. Иными словами, как и в нелегированных образцах [5–7], в образцах с натрием рост ρ с хорошей точностью прямо пропорционален увеличению содержания C₆₀ (во сколько раз подняли концентрацию C₆₀, в столько же раз выросло сопротивление ρ). В то же время в группах образцов № 3 и 4 ($\rho = 0.0080$ и $0.0097 \Omega \cdot \text{cm}$), 5 и 6 (0.015 и $0.017 \Omega \cdot \text{cm}$), а также 7–9 ($0.0025, 0.0031$ и $0.00515 \Omega \cdot \text{cm}$) рост сопротивления явно не соответствует двукратному увеличению концентрации Na в исходных составах от образца к образцу в каждой из групп. Кроме того, в разных по составу образцах легирование может приводить к противоположным результатам. Так, в образцах № 2 (C₁₆Na, C₆₀ отсутствует) и в 6 (1:1:6, C₂₀Na, присутствуют все компоненты) концентрации Na близки (отличаются на 20%), а величины ρ существенно разные (0.0046 и $0.017 \Omega \cdot \text{cm}$). В образцах № 1 (на основе чистого ТРГ) и 7 (1:8:3.5) составы также существенно разные, а величины ρ , напротив, практически одинаковы (0.00239 и $0.00247 \Omega \cdot \text{cm}$).

Таким образом, в наших образцах величины концентрации носителей заряда и удельного сопротивления ведут себя сложным образом по отношению к легированию. Это может быть связано с неоднозначной ролью примеси натрия в разных типах образцов и обусловлено многими обстоятельствами, которые к тому же способны конкурировать друг с другом. Имеется в виду следующее.

4.3. О возможной роли примеси натрия

В прессованном ТРГ по сравнению с кристаллическим графитом имеется много больше различного рода дефектов структуры. Отжиг прессованного ТРГ и такой же системы C₆₀ + ТРГ дополнительно создает дефекты

структуры, связанные с разрывом некоторого количества химических связей из числа наиболее напряженных, возникающих при прессовании. Такие дефекты вполне заметно проявляются как дополнительные эффективные электронные ловушки [6]. В данной работе также показано, что из-за присутствия в материале фуллеренов могут усиливаться компенсационные эффекты и падать среднее время между элементарными актами рассеяния свободных носителей заряда. Сами по себе молекулы C_{60} в углеродной матрице на основе ТРГ с точки зрения структуры представляют собой дефекты, связанные с формой молекул, присутствием пентагонов в фуллереновых каркасах, наличием различного типа химических связей, соединяющих молекулы C_{60} друг с другом, с матрицей, с атомами неконтролируемых примесей. В целом в прессованном и отожженном материале типа $C_{60} + \text{ТРГ}$ действует множество различных по происхождению и концентрации эффективных ловушек и центров рассеяния всех свободных носителей заряда.

Что касается введенной в композит примеси натрия, то использованные его количества соответствуют величинам порядка $10^{20} - 10^{21} \text{ atoms/cm}^3$, что достаточно много, поскольку соответствует и даже превышает концентрации дырок в исследованных нелегированных образцах. Поэтому в легированных материалах могут возникнуть примерно такие же или более высокие концентрации свободных электронов в дополнение к уже имеющимся. В итоге достаточно ярко могли бы проявиться компенсационные эффекты. В реальности в легированных образцах основными носителями остаются дырки.

Одной из основных причин как увеличения ρ при легировании натрием, так и других эффектов в рассматриваемых материалах (в том числе сверхпроводящих) может быть высокая химическая активность как самого натрия, так и его соединений (оксидов, карбидов и т.п.). Все наши легированные материалы представляют разупорядоченную систему и в них присутствуют поры даже при синтезе в условиях ВДВТ. Это открывает возможность диффузии газов из окружающей среды в образец и запуску цепочки химических реакций с натрием, поскольку атомы натрия в принципе могут присоединяться к углеродной матрице, к молекулам C_{60} , к атомам неконтролируемых примесей.

Так что, с одной стороны, введение натрия, казалось бы, должно увеличивать концентрацию свободных электронов. С другой стороны, его присутствие в больших количествах значительно увеличивает концентрацию дефектов разного рода (например, внедрения, замещения, в виде вакансий, неконтролируемых примесей). Может возникнуть большое количество оборванных химических связей, которые способны нейтрализовать вводимую примесь. Поэтому примесь натрия может порождать не только дополнительные электроны проводимости, но и дополнительные дырки, множество центров рассеяния для всех типов свободных носителей заряда,

дополнительные ловушки для них. В частности, если иметь в виду, что в наших легированных образцах концентрация дырок при $T = T_{\text{room}}$ ниже, чем при $T = 77 \text{ K}$, то это можно объяснить, например, тем, что при более высокой температуре с ловушек освобождается больше электронов, чем дырок. Правда, за счет какого конкретного механизма могут возникать такие ловушки, сказать трудно, как и определить, по каким связям и в каких долях распределяется введенный Na. С полной уверенностью можно говорить об общем результате, который состоит в том, что примесь Na явным образом влияет на свойства исследованного материала.

Кроме всего прочего, следует также иметь в виду, что использованная нами технология как здесь, так и в [3,4] (механическое перемешивание исходных компонентов и твердофазный синтез) с неизбежностью порождает неоднородность образцов, которые в реальности должны состоять из блоков (зерен) с различными размерами, конфигурациями, составом, параметрами носителей заряда. Данное обстоятельство является одним из проявлений высокой дефектности образцов. В таких условиях границы зерен, разумеется, также будут влиять на свойства материала.

5. Заключение

Представлены результаты легирования примесью натрия предложенного ранее углеродного композиционного материала, в котором фуллерены располагаются в проводящей матрице на основе терморасширенного графита. Натрий вводился в виде легко разлагающегося азида NaN_3 . Образцы получены путем термообработок в вакууме исходных дисперсных смесей, их дальнейшего холодного прессования и отжига. Использованы разные соотношения компонентов. В полученном материале исследован ряд кинетических явлений.

Оказалось, что особенности этих явлений примерно такие же, как и в нелегированном материале. Подтверждается, что параметры носителей заряда соответствуют „плохим“ металлам или вырожденному состоянию носителей заряда в полупроводниках. Основными носителями заряда остаются дырки, в переносе заряда сохраняется определяющая роль матрицы, в которой имеют место квантовые интерференционные эффекты, что во многом объясняет характер наблюдаемых зависимостей.

С введением натрия и увеличением его доли удельное электросопротивление образцов растет (как и при увеличении содержания C_{60}), а подвижность носителей заряда падает. Этот рост не пропорционален увеличению концентрации натрия, и он разный в разных типах образцов. Изменения в концентрации носителей заряда имеют более сложный характер.

Сделан вывод, что Na играет неоднозначную роль. В образцах он может химически соединяться с углеродом матрицы на основе ТРГ, наполнителя (т.е.

с молекулами C_{60}), а также с неконтролируемыми примесями. Поэтому легирование натрием, с одной стороны, может увеличивать концентрацию свободных электронов. С другой стороны, его присутствие в больших количествах значительно увеличивает концентрацию дополнительных дефектов разного рода (например, дефектов внедрения, замещения, дефектов в виде вакансий, неконтролируемых примесей), возникающих на фоне общей высокой дефектности образцов, включая структурные неоднородности (пористость, гранулированность, неравномерность в распределении разных атомов и их соединений и т.д.). Поэтому примесь натрия может порождать также и дополнительные дырки, множество центров рассеяния для всех типов свободных носителей заряда, дополнительные ловушки для них.

Отмечено, что связать какое-либо из перечисленных обстоятельств с тем или иным конкретным экспериментальным фактом трудно. С полной уверенностью можно говорить лишь об общем результате, который состоит в том, что примесь натрия явным образом влияет на свойства исследованного материала.

Благодарности

Автор благодарит В.В. Попова за полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] В.И. Березкин. Углерод: замкнутые наночастицы, макро-структуры, 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] В.И. Березкин. Письма в ЖЭТФ **83**, 455 (2006).
- [4] В.И. Березкин, В.В. Попов. ФТТ **49**, 1719 (2007).
- [5] В.И. Березкин, В.В. Попов, М.В. Томкович. ФТТ **59**, 601 (2017).
- [6] В.И. Березкин. ФТТ **59**, 1432 (2017).
- [7] В.И. Березкин, В.В. Попов. ФТТ **60**, 202 (2018).
- [8] V. Buntar, H.W. Weber. Supercond. Sci. Technol. **9**, 599 (1996).
- [9] A.Y. Ganin, Y. Takabayashi, P. Jeglič, D. Arčon, A. Potočnik, P.J. Baker, Y. Ohishi, M.T. McDonald, M.D. Tzirakis, A. McLennan, G.R. Darling, M. Takata, M.J. Rosseinsky, K. Prassides. Nature **466**, 221 (2010).
- [10] B. Sundqvist. Adv. Phys. **48**, 1 (1999).
- [11] S.A. Klein. Rev. Mod. Phys. **34**, 56 (1962).
- [12] Краткая химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянца. Сов. энциклопедия, М. (1967). Т. 5. 1184 с.
- [13] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. Adv. Phys. **30**, 139 (1981).
- [14] С.В. Шулепов. Физика углеродных материалов. Металлургия, Челябинск. (1990). 336 с.
- [15] В.Ф. Гантмахер. Электроны в неупорядоченных средах. Физматлит, М. (2003). 174 с.
- [16] Т.Л. Макарова. ФТП **35**, 257 (2001).
- [17] T.T.M. Palstra, R.C. Haddon, A.F. Hebard, J. Zaanen. Phys. Rev. Lett. **68**, 1054 (1992).

Редактор Т.Н. Василевская