

## Ф И З И К А

УДК 53.06, 538.9, 621.31, 621.38

doi: 10.31429/vestnik-15-2-86-93

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИАЛА НА ЕГО РЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА

Мазинов А. С., Работягов К. В., Гурченко В. С., Тютюник А. С.

### INFLUENCE OF STRUCTURAL FEATURES OF FULLERENE-CONTAINING MATERIAL ON ITS RESISTIVE PROPERTIES

A. S. Mazinov, K. V. Rabotyagov, V. S. Gurchenko, A. S. Tyutyunik

Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Russia

e-mail: mazinovas@cfuv.ru

*Abstract.* The results of studies of the resistive properties of the carbon composite based on C<sub>60</sub> fullerenes obtained by plasma-chemical method of synthesis and the method atomization of graphite are presented. Fullerene-containing materials obtained by the method of plasma-chemical synthesis and low-temperature cracking were used as a substrate. The range of relative contents of the nanostructured phase was 2–25 %. Variation of the source materials obtained by different ways allowed conduct a comparative analysis of the dependence of the conducting properties of the carbon composite from the concentration of C<sub>60</sub>.

In the process of measuring electrical characteristics, a wide spread of parameters was observed. This is due to the high porosity of the material. These phenomena are characteristic of percolation mechanisms and can be described by percolation theory.

The obtained results have an error in the permissible range (not more than 10 %), which may allow in the future to obtain stable instrument elements based on the carbon powder composite.

*Keywords:* fullerene containing material, fullerene C<sub>60</sub>, carbon, resistive properties, conductivity, pseudo alloying, carbon composites.

### Введение

Неоспоримым является тот факт, что элементы четвертой группы таблицы Менделеева — углерод и кремний — являются одними из основных претендентов оптоэлектроники будущего. Кремний, как базовый элемент современной электроники, достаточно хорошо изучен и может быть получен как в виде монокристалла или многофазовых пленок, так и в виде порошковых нанокристал-

лов. Это многообразие форм и определяет его широкое применение от интегральных микросхем до мощных фотоэлектрических преобразователей [1, 2]. Однако разнообразие углеродных структур, позволяет получить еще большую гамму оптоэлектронных элементов, обладающих широким спектром физических свойств, которые дадут возможность увеличения эффективности приборов с параллельным уменьшением себестоимости.

Мазинов Алим Сеит-Аметович, канд. техн. наук, доцент кафедры радиофизики и электроники Физико-технического института, научный сотрудник научно-образовательного центра ноосферологии и устойчивого ноосферного развития Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского; e-mail: mazinovas@cfuv.ru.

Работягов Константин Васильевич, канд. хим. наук, доцент кафедры общей и физической химии факультета биологии и химии Таврической академии Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского; e-mail: rabotyagov@simfi.net.

Гурченко Владимир Сергеевич, студент магистратуры кафедры радиофизики и электроники Физико-технического института Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского; e-mail: gurchenko\_v@mail.ru.

Тютюник Андрей Сергеевич, аспирант кафедры радиофизики и электроники Физико-технического института Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского; e-mail: real-warez@mail.ru.

Работа выполнена в рамках выполнения проекта «Исследование поглощающих и отражающих свойств слоистых структур, содержащих полимерные, проводящие, резистивные, диэлектрические, ферромагнитные пленки, с целью создания неотражающих покрытий в сантиметровом и миллиметровом диапазонах длин волн» (14.578.21.0267) по программе «Исследования и разработки по приоритетным направлениям научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы».

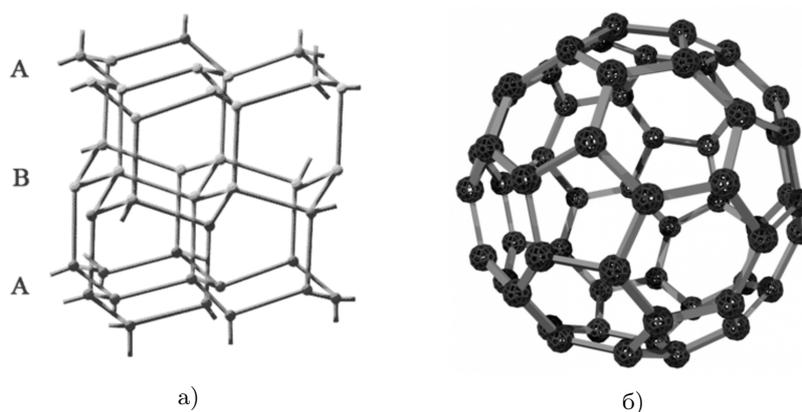


Рис. 1. Некоторые углеродные структуры, входящие в состав FCM(Sf): лонсдейлит (а),  $C_{60}$  (б).

Так, например, создание тонких проводящих пленок на основе однослойных углеродных слоёв позволяет получить оптическую прозрачность порядка 98 % при проводимости свыше  $10^4$  См/м [3].

Известные атомные симметрии углерода дают достаточно широкую гамму нонструктурированных объектов (нанотрубки, фуллерены, графены и др.), а периодическая симметрия практически идеальна (алмаз). Разработка композитов позволяет расширить диапазон рабочих свойств известных углеродных элементов, определяемых специфичностью каждого компонента. Так, увеличение электропроводности аморфного углерода достигается объемной модификацией посредством «легирования» наноструктурированной добавкой [4].

Одним из способов модификации свойств, в том числе и прочностных, у конструкционных материалов, включая металлы, являются различные добавки. Последнее десятилетие активно проводятся исследования свойств материалов с добавками фуллеренов и их производных, обладающих широким спектром применения. Использование фуллеренов в качестве добавки к некоторым материалам может в несколько раз повышать их прочностные характеристики, например, микротвердость или предел текучести [5].

Важной особенностью микро- и нанoeлектроники является возможность моделирования проводимости исходных материалов и изменения уровня Ферми посредством добавления в состав базового материала легирующих примесей. Подобие кремния и углерода подталкивает к поиску аналогий в построении барьерных карбоновых структур, как и в уже

хорошо отработанной кремниевой электронике. Возможность легирования порошковых материалов, в частности фуллеренов, являлась одной из главных задач данной работы.

### 1. Исследованные материалы

В представляемой работе были использованы для сравнения фуллерены, полученные плазмохимическим синтезом (далее  $C_{60}(Zp)$ ) и методом распыления графита ( $C_{60}(S-P)$ ) [6–8]. В качестве базовых использовали фуллеренсодержащие материалы (в дальнейшем FCM), полученные методами плазмохимического синтеза (далее  $FCM(Zp)$ ) и низкотемпературного крекинга ( $FCM(Sf)$ ) [6, 9].

Метод плазмохимического синтеза позволяет создавать композитные материалы на основе фуллеренов, нанокремния и их комбинаций. В качестве исходного элемента был взят углерод [10]. Микро- и макрочастицы, средний размер которых составлял десятки микрон, подавались в плазму, где они испарялись при температуре 8000–12000 °C [11]. При выходе из плазмы атомы исходного материала подвергались быстрой закалке на встречных газовых потоках. Сепарирование наночастиц вне рабочей камеры осуществлялось посредством аэроселекции и использования крупных и мелких фильтров с дальнейшей загрузкой в заполненные аргоном контейнеры.

Одним из продуктов переработки полимерного органического сырья по методу низкотемпературного крекинга является пористый углеродный материал (FCM(Sf)). Его свойства характерны для газовых и туннельных саж, при этом сам материал близок к аморфному углероду пиролизного типа. Ос-



Рис. 2. Фуллеренсодержащий материал в виде таблетки

новные компоненты, входящие в его состав: лонсдейлит (28,9 %), различные графиты и бакминстерфуллерен (2,7 %) (рис. 1), которые идентифицированы с применением метода рентгенофазового анализа [9].

Для производства образца С60(S-P) фуллеренсодержащая сажа производилась методом электродугового синтеза. Данная методика позволяет получить граммовые количества фуллеренов, включенных в образующуюся сажу, посредством нагрева электрическим током углеродных электродов в атмосфере гелия. Затем фуллерены выделялись из сажи экстракцией парами кипящего растворителя, чем обеспечивалось практически полное их извлечение. Преимуществом данного метода является его высокая эффективность [12].

## 2. Постановка эксперимента

Первоначально для формирования исследуемых образцов из порошковой фазы было использовано прессование при комнатной температуре. Фуллеренсодержащий материал прессовался в форме таблетки при давлении 8–10 МПа. Диаметр сформированной таблетки 10 мм при толщинах 0,5–5 мм (рис. 2).

Далее проводилась термическая обработка FCM в матрице Пуассона. Заготовки помещались в печь и по окончании удаления остаточной атмосферы в течение часа нагревались до 1000 °С. После двухчасовой выдержки при заданной температуре — охлаждались до комнатной в течение 8 часов.

До температурной обработки образец имел однородную поверхность и форму, по-

сле наблюдалось образование трещин по всей поверхности образца. Данная методика формирования исследуемых образцов осложняла измерения электрических характеристик. Контактные площадки формировались двумя способами. В первом случае проводящие фольги помещались непосредственно в матрицу Пуассона и вдавливались в порошок. Во втором — уже спрессованные таблетки помещались непосредственно на контактные площадки. Как в первом, так и во втором случае не удалось получить достаточно надежных контактов, вследствие чего значение рабочих напряжений и токов лежали в 50 % диапазоне ошибок.

Поэтому второй метод формирования переходной системы медь – углерод и уменьшения влияния контактных явлений состоял в осаждении пленок из жидкой фазы. Это также позволило значительно упростить процесс контролируемого изменения нанокристаллической фазы в исходных порошковых материалах, и как следствие, повысить надежность динамических исследований электрических свойств. Специально для замеров сопротивлений при плавном изменении фазового состава была изготовлена четырехконтактная измерительная площадка, интегрированная в кварцевую кювету. В качестве жесткого изолирующего основания был выбран фольгированный текстолит (рис. 3).

Медные контактные площадки были нанесены на 2 мм и 1 мм (рис. 4), что позволило рассматривать изменение линейного сопротивления от длины токового канала.

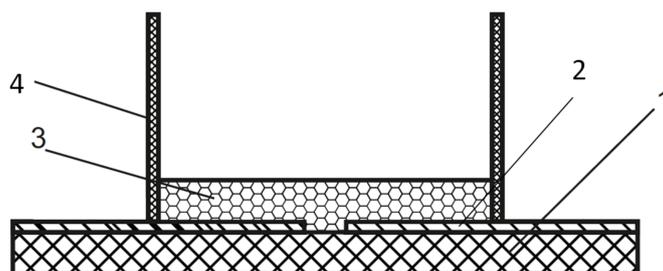


Рис. 3. Структурная схема контактной площадки: 1 — диэлектрик; 2 — контактная группа; 3 — исследуемый материал; 4 — кварцевый цилиндр

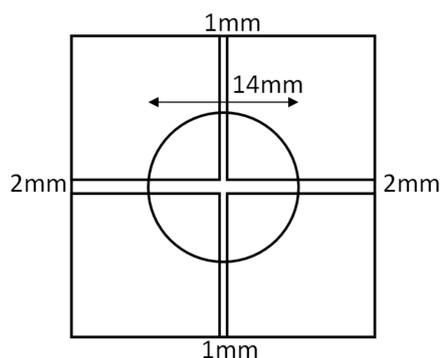


Рис. 4. Структурная схема контактной площадки (вид сверху)

Это также позволило свести к минимуму влияние неоднородностей в переходных контактных областях образцов и учесть дополнительную разность потенциалов, возникшую на подводящих проводах.

Кварцевые цилиндры закреплялись на площадке посредством двухкомпонентного фиксатора, обеспечивающего устойчивость к неполярным растворителям и обладающего термостойкостью и малым температурным коэффициентом расширения.

Для получения однородных пленок фуллеренсодержащий материал суспензировался в бензоле и помещался в измерительную кювету при тщательном перемешивании (рис. 5).

После испарения бензола и выдерживания площадки при комнатной температуре до постоянной массы производились измерения электрических характеристик исследуемого образца. Повышение концентрации фуллеренов осуществлялось порционным добавлением бензольного раствора  $C_{60}$ . На каждом шаге доза наноструктурированной фазы в образцах увеличивалась на 1 мг.

Контактная площадка фиксировалась на держателе, который позволял поочередно или синхронно подключать тестовые образцы к измерительным приборам. Измерения произ-

водились путем фиксации исследуемых образцов специализированными зажимными контактами.

### 3. Результаты измерений и обсуждение

Исследование влияния изменения фазового состава на проводимости углеродных композитов велось параллельным сравнительным анализом по двум типам базового материала и двум типам псевдолегирующей примеси. Первая партия образцов базировалась на FCM(Zr) с псевдолегирующей примесью  $C_{60}(Zr)$ , вторая — FCM(Sf) с  $C_{60}(Zr)$ , третья — база FCM(Zr) с  $C_{60}(S-P)$  и четвертая FCM(Sf) с  $C_{60}(S-P)$ .

Одной из основных задач являлось увеличение концентрации фуллеренов в ФСМ с точным дозированием нанокристаллической доли. Для этого было проведено взвешивание исследуемых материалов и добавление в них бензола в качестве растворителя (табл. 1).

Замеры линейных сопротивлений усреднялись как минимум по десяти измерениям с дальнейшим пересчетом в удельное сопротивление по шести соответствующим направлениям измерений в измерительной кювете.

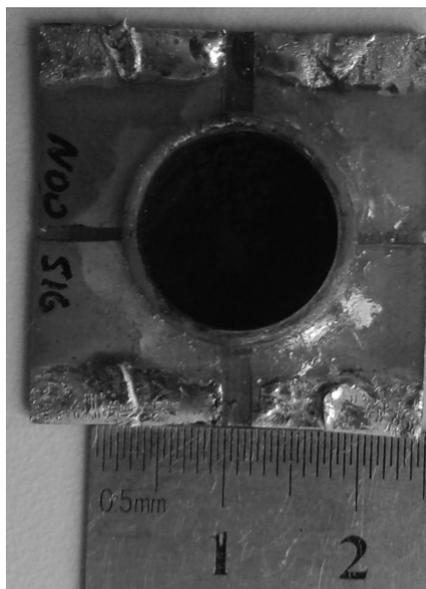


Рис. 5. Измерительная кювета с исследуемым образцом

Таблица 1

	m, мг	V, мл
FCM(Sf)	40	10
FCM(Zp)	40	10
C60(Zp)	20	8
C60(S-P)	20	8

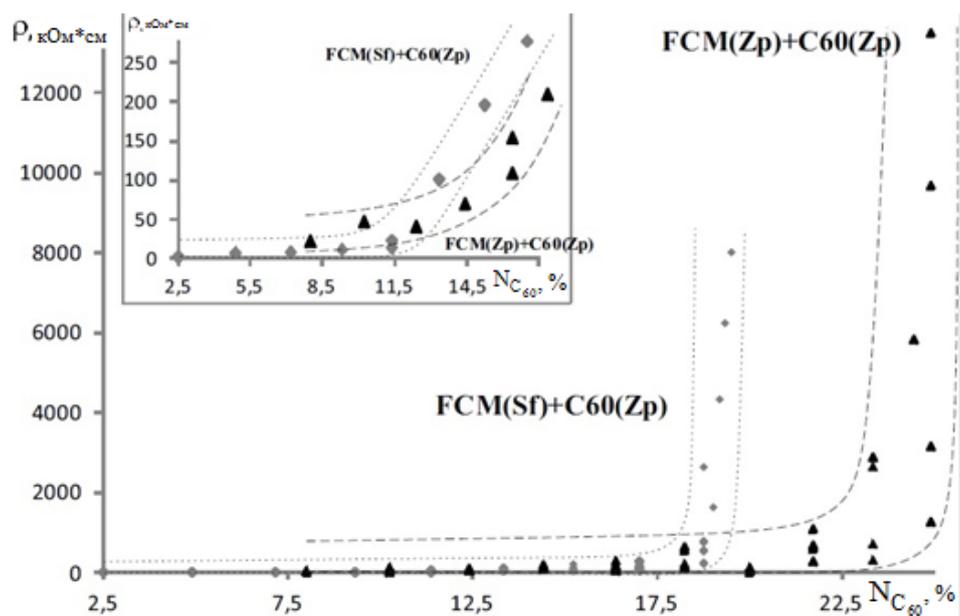


Рис. 6. Зависимость удельного сопротивления различных материалов от концентрации фуллеренов

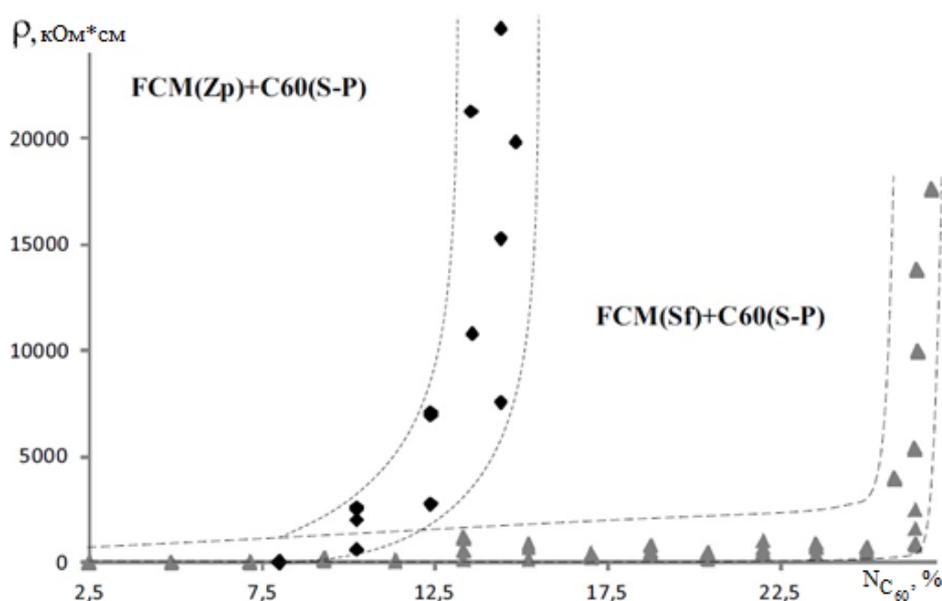


Рис. 7. Зависимость удельного сопротивления FCM(Zp) и FCM(Sf) от концентрации фуллеренов C60(S-P)

На рис. 6 показана сравнительная характеристика зависимостей удельного сопротивления материалов FCM(Zp) и FCM(Sf) от содержания C60(Zp). Наблюдается резкое увеличение удельного сопротивления двух образцов при достижении концентрации фуллерена 18 % и 23 % соответственно.

Данная зависимость проводимости от концентрации показывает увеличение сопротивления при увеличении содержания C60. В структуре FCM(Zp)+C60(S-P) при концентрации фуллеренов порядка 13 % наблюдается резкое увеличение удельного сопротивления, тогда как для FCM(Sf)+C60(S-P) — при 25 % (рис. 7).

В целом при измерении электрических характеристик порошкового материала необходимо отметить большой разброс параметров, объясняемый высокой пористостью образцов. Данное поведение характерно для перколяционного механизма проводимости в неупорядоченном материале [13]. Полученный перколяционный переход, является геометрическим аналогом системы проводник – диэлектрик [13]. Результаты трехмерной двухкомпонентной неупорядоченной среды могут быть описаны в рамках теории перколяции [4].

Стоит также отметить наличие заметной чувствительности исследуемых материалов к неконтролируемым внешним факторам, которые существенно влияют на адсорбцию [14].

## Заключение

Таким образом, полученные результаты показывают, что использование фуллереносодержащего материала как одного из активных элементов современной электроники возможно. Его легирование посредством C60 позволит динамическим способом изменять проводимость в контролируемых пределах. При этом важным является исходное состояние фуллерена и метод его получения. Также на свойства проводимости существенно влияет набор структур модернизированного углерода в фуллереносодержащем материале, концентрацией которых можно задавать нужный уровень проводимости.

Полученные в работе разбросы параметров, лежащие в допустимом диапазоне (порядка 10 %), позволяют говорить о возможном дальнейшем получении стабильных приборных элементов на основе наноструктурированного углерода.

## Литература

1. Мазинов А.С., Шевченко А.И., Карпенко Н.И., Гурченко В.С. Токовые характеристики нанокристаллического порошкового кремния, полученного методом высокотемпературного плазмохимического синтеза // Экологический вестник научных центров ЧЭС. 2017. №1. С. 59–64.
2. Juneja S., Sudhakar S., Khonina S.N. et al. Nanocrystalline Silicon Thin Films and Grating

- Structures for Solar Cells // Proceedings of SPIE. 2016. Vol. 9807. 98070F.
3. Dachuan S., Resasco D. Study of the growth of conductive single-wall carbon nanotube films with ultra-high transparency // J. Chemical Physics Letters. 2011. Vol. 511. P. 356–362.
  4. Березкин В.И., Попов В.В. Перколяционный переход в углеродном композите на основе фуллеренов и терморасширенного графита // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. Вып. 1. С. 202–206.
  5. Безручко Г.С., Разоренов С.В., Попов М.Ю. Влияние добавки фуллерена C60 на прочностные свойства нанокристаллической меди и алюминия при ударно-волновом нагружении // Журнал технической физики. 2014. Т. 84. Вып. 3. С. 70–74.
  6. Певцов А.Б., Феоктистов Н.А. Пленки нанокристаллического кремния, полученные методом микроволнового плазмохимического газофазного осаждения в условиях импульсной модуляции мощности разряда // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. Вып. 7. С. 89–94.
  7. Ефремов М.Д., Аржанникова С.А., Володин В.А. и др. Нанометровые кластеры и нанокристаллы кремния // Вестник НГУ. Серия: Физика. 2007. Т. 2. Вып. 2. С. 51–60.
  8. Haufler R. E., Conceicao J., Chibante L.P.F., Chai Y. Efficient production of C60 (buckminsterfullerene), C60H36, and the solvated buckide ion // J. Phys. Chem. 1990. Vol. 94. P. 8634–8636.
  9. Работягов К.В., Шевченко А.И., Мазинов А.С. и др. Исследование структуры и физико-химических свойств пористых углеродных материалов, полученных низкотемпературным крекингом // Ученые записки Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского Серия «Биология, химия». 2015. Т. 1. Вып. 67. С. 125–131.
  10. Мазинов А.С., Шевченко А.И., Воскресенский В.М., Куропаткин А.В. Наноструктурные полупроводники на основе порошковой технологии // Материалы 24-й Международной Крымской конференции «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии (КрыМиКо '2014)». Севастополь. Изд-во Вебер, 2014. С. 740–741.
  11. Богданов А.А., Дайнингер Д., Дрюжев Г.А. Перспективы развития промышленных методов производства фуллеренов // Журнал технической физики. 2000. Т.70. Вып.5. С.1–7.
  12. Фуллерены. Метод синтеза. [электронный ресурс] URL <http://www.stsnano.com/produksiya/фуллерены.html> (дата обращения 20.02.2018)
  13. Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. М.: УРСС, 2002. 112 с.
  14. Работягов К.В. Сорбционные свойства утилизированного технического углерода // II Международная конференция к 150-летию со дня рождения В. И. Вернадского. Севастополь, 2013. С. 320.
- ### References
1. Mazinov, A.S., Shevchenko, A.I., Karpenko, N.I., Gurchenko, V.S. Current characteristics of nanocrystalline silicon powder obtained by high-temperature plasmochemical synthesis. *Ecological Bulletin of Research Centers of the Black Sea Economic Cooperation*, 2017, no. 1, pp. 59–64. (In Russian)
  2. Juneja, S., Sudhakar, S., Khonina, S.N., et al. Nanocrystalline Silicon Thin Films and Grating Structures for Solar Cells. *Proc. of SPIE*, 2016, vol. 9807, 98070F.
  3. Dachuan, S., Resasco, D. Study of the growth of conductive single-wall carbon nanotube films with ultra-high transparency. *J. Chemical Physics Letters*, 2011, vol. 511, pp. 356–362.
  4. Berezkin, V.I., Popov, V.V. Percolation transition in a carbon composite based on fullerenes and thermally expanded graphite. *Fizika tverdogo tela* [Solid State Physics], 2018, vol. 60, iss. 1, pp. 202–206. (In Russian)
  5. Bezruchko, G.S., Razorenov, S.V., Popov, M.Yu. Effect of C60 Fullerene Additive on the Strength Properties of Nanocrystalline Copper and Aluminum under Shock Wave Loading. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki* [Technical Physics], 2014, vol. 84, iss. 3, pp. 70–74. (In Russian)
  6. Pevtsov, A.B., Feoktistov, N.A. Nanocrystalline silicon films prepared by microwave plasma chemical vapor deposition in the discharge power width modulation. *Pisma v ZhTF* [Letters to the JTPH], 2002, vol. 28, iss. 7, pp. 89–94. (In Russian)
  7. Yefremov, M.D., Arzhannikova, S.A., Volosin, V.A., et al. Nanometer clusters and silicon nanocrystals. *Vestnik NGU. Seriya: Fizika* [Vestnik of NGU. Series: Physics]. 2007, vol. 2, iss. 2, pp. 51–60. (In Russian)
  8. Haufler, R.E., Conceicao, J., Chibante L.P.F., Chai, Y. Efficient production of C60 (buckminsterfullerene), C60H36, and the solvated buckide ion. *J. Phys. Chem.*, 1990, vol. 94, pp. 8634–8636.
  9. Rabotyagov, K.V., Say, E.V., Maksimova, E.M., Nauhatskiy, I.A., Karpenko, N.I., Shevchenko, A.I., Mazinov, A.S. Investigation of the structure and physicochemical properties for porous carbon materials obtained by low-temperature cracking. *Uchonyye zapiski Krymskogo federalnogo universiteta imeni V.I. Vernadskogo. Seriya "Biologiya, himiya"*. *Scientific Notes of V.I. Vernadsky Crimean Federal University. Biology. Chemistry*, 2015, vol. 1 (67), iss. 3, pp. 125–131. (In Russian)

- 
10. Mazinov, A.S., Shevchenko, A.I., Voskresenskiy, V.M., Kuropatrin, A.V. Nanostructural semiconductors based on powder technology. *24th International Crimean Conference Microwave & Telecommunication Technology (CriMiCo '2014). Conference Proceedings*. Sevastopol, Veber Publ., 2014, pp. 740–741. (In Russian)
  11. Bogdanov, A.A., Daininger, D., Dyuzhev, G.A. Prospects for the development of industrial methods of fullerene production. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki* [Technical Physics], 2000, vol. 70, pp. 1–7. (In Russian)
  12. Fullerenes. Method of synthesis. [electronic resource] URL <http://www.stsnano.com/produktsiya/фуллерены.html> (date of the application 20.02.2018)
  13. Tarasevich, Yu.Yu. *Percolation: theory, applications, and algorithms*. Moscow, URSS, 2002, 112 p. (In Russian)
  14. Rabotyagov, K.V. Sorption properties of recycled carbon black. In *II International Conference, dedicated to the 150th anniversary of the birth of V.I. Vernadsky*, Sevastopol, 2013, pp. 320. (In Russian)

---

© Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества, 2018

© Мазинов А. С., Работягов К. В., Гурченко В. С., Тютюник А. С., 2018

Статья поступила 29 марта 2018 г.