

Ф И З И К А

УДК 53.06, 538.9, 621.31, 621.38

DOI: 10.31429/vestnik-15-4-85-92

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ
ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИАЛА НА ЕГО
РЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА ПРИ ОСАЖДЕНИИ ИЗ РАСТВОРА****Мазинов А. С., Гурченко В. С., Тютюник А. С., Шевченко А. И.****INFLUENCE OF STRUCTURAL FEATURES OF FULLERENE-CONTAINING
MATERIAL DEPOSITED FROM SOLUTION ON ITS RESISTIVE PROPERTIES**

A. S. Mazinov, V. S. Gurchenko, A. S. Tyutyunik, A. I. Shevchenko

Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Russia

e-mail: mazinovas@cfuv.ru

Abstract. The article deals with carbon films obtained by precipitation from suspensions of fullerene-containing materials (FCM) in benzene at different concentrations of C₆₀ fullerene. Fullerene-containing material was obtained by low-temperature cracking in the processing of polymeric organic raw materials. Fullerene C₆₀ to be added to FCM in the amount of 1–70 % was produced by the method of electric arc spraying of graphite and separation using toluene. For the deposition of films, glass substrates and glass substrates with a layer of conducting indium tin oxide were used. After obtaining the film structures, the study of their surface was carried out using optical microscopy. The study showed that at low concentrations of C₆₀ (less than 30 %), individual microparticles with a size of several microns form on the surface of the films, while at high concentrations their size reaches 10 microns and more. In addition, at high concentrations, microparticles are arranged in chains. Investigation of the temperature dependences of the resistance of film structures showed that at fullerene concentrations up to 10 %, the conductivity is combined. For large C₆₀ percentages, characteristics typical of semiconductors were observed. At low fullerene concentrations in FCM (1–5%), the current-voltage characteristics of the film structures were linear. With its increase, a nonlinear dependence of the current on voltage was observed.

Keywords: carbon composites, fullerene-containing material, fullerene, deposition from solution, temperature dependence of resistance, current-voltage characteristics, concentration.

Введение

Свойство гибких углеродных форм легко менять свою стехиометрию в сочетании с простым взаимодействием с широким спектром примесей делает их универсальными системами построения наноструктурированных объектов с наперед заданными свойствами. В качестве наноразмерной затравки фуллерен позволяет компилировать множество форм с различными добавками, изменяя при этом оптические, электрические и другие свойства. Так, добавление фуллеренов в тонкие пленки тетрафенилпорфиринов меди приводит

к самоорганизации в нанонити с длинами до 5 мкм при диаметрах 20 нм. Образование подобных структур приводит к формированию наногетеропереходов, которые обеспечивают модификацию спектра фотолюминесценции [1]. А изменения спектров пропускания в видимом и инфракрасном диапазонах тонких пленок молекулярного комплекса фуллерена–мезотетрафенилпорфирина, обусловленные межмолекулярным переносом фотовозбужденных электронов, являются многообещающими в устройствах молекулярной фотоники [2]. Также фуллереновые комплек-

Мазинов Алим Сеит-Аметович, канд. техн. наук, доц., доцент кафедры радиофизики и электроники Физико-технического института Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского; e-mail: mazinovas@crimea.edu.

Гурченко Владимир Сергеевич, студент магистратуры 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.

Шевченко Алексей Иванович, канд. физ.-мат. наук, ассистент кафедры радиофизики и электроники Физико-технического института Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского; e-mail: shevshenkoai@cfuv.ru.

сы чувствительны и к внешним давлениям, например соединение фуллерена с диэтилдитиокарбаматом ртути при давлениях более 1 ГПа испытывает фазовый переход, обусловленный расщеплением вырожденных внутримолекулярных фононных мод [3].

Создание пленок с толщинами в сотни нанометров без задействования вакуумных технологий является целью представленных исследований. Основная задача — изучение зависимости проводимости углеродного композита от концентрации C_{60} в пленках на его основе, осаждаемых из растворов.

1. Исследуемые материалы

За основу формирования пленок был взят фуллеренсодержащий материал (ФСМ), полученный методом низкотемпературного крекинга посредством переработки полимерного органического сырья. Твердым остатком расщепления резиновых изделий является пористый углерод [4–6].

В качестве структурной добавки использовался фуллерен, полученный методом электродугового распыления графитового стержня с дальнейшим выделением чистого C_{60} экстракцией в толуоле [4].

Непосредственно активные углеродные слои формировались методом осаждения из жидкой фазы, который позволяет достаточно легко менять концентрацию легирующей добавки при довольно точной дозировке последней [7].

В качестве контактной площадки было использовано стекло с проводящим слоем оксида индия–олова (ITO) и прослойкой оксида кремния (SiO_2) между ними. При толщинах ITO порядка 0,1 мкм удельное сопротивление прозрачного проводящего контакта лежало в пределах 16–18 Ом/см² при прозрачности не менее 82 %.

2. Формирование и микроскопия рабочих пленок

Для исследования зависимостей проводимости композитов от концентрации наноструктурированной фазы методом осаждения из раствора были сформированы две серии образцов. Первая также использовалась для отражающей и просвечивающей оптики на стеклянных подложках, вторая — для исследования оптоэлектронных свойств в системе ITO-углерод-ITO. Толщина получаемых

пленок варьировалась в пределах от сотен нанометров до нескольких микрометров.

Первоначально твердотельные составляющие (порошки C_{60} и ФСМ) взвешивались по массе с точностью 0,1 мг на аналитических весах. После этого заготовки заливались бензолом с последующим выдерживанием полученных растворов при комнатной температуре до максимально возможного растворения. Затем поэтапно повышалась концентрация фуллерена в ФСМ (1–70 %). Полученная взвесь осаждалась на проводящую подложку.

Исследование формирования и общая оценка равномерности пленок осуществлялись посредством как длиннофокусной, так и короткофокусной микроскопии. Так, поляризационный микроскоп МССО с увеличенной мощностью подсветки обеспечивал наблюдение распределения материала по поверхности подложки, тогда как контроль за формированием микрочастиц и оценка микрогеометрии их поверхности производились с помощью микроинтерферометра ЛОМО МИИ-4М. Кроме того, проводилась оценка шероховатости поверхности и измерение толщин полученных пленок.

С точки зрения удобства анализа вся серия была разбита на две большие подгруппы. Первая характеризовалась меньшими концентрациями фуллерена (1–30 %), вторая — большими (40–70 %). Подобное разбиение также может быть объяснено тем, что для образцов с концентрациями свыше 40 % наблюдается формирование протяженных цепочек, тогда как для меньших концентраций характерны одиночные микрочастицы. На рис. 1 представлена динамика формирования рельефа композитных пленок при увеличении доли фуллерена в ФСМ от 1 до 30 %.

Как видно из приведенных на рис. 1 микротографий, при концентрациях до 10 % отдельные микрочастицы не имеют четких границ и не обладают явно выраженной 3D геометрией. При достижении 10 % порога частицы увеличивают средний размер с 2 до 6 мкм. А при достижении 30 % размер частиц доходит до 10 мкм. То есть можно сделать заключение об увеличении плотности частиц при увеличении концентрации C_{60} .

Образцы с большими концентрациями C_{60} в ФСМ, от 40 до 70% (рис. 2), демонстрируют дальнейшую динамику формирования пленок.

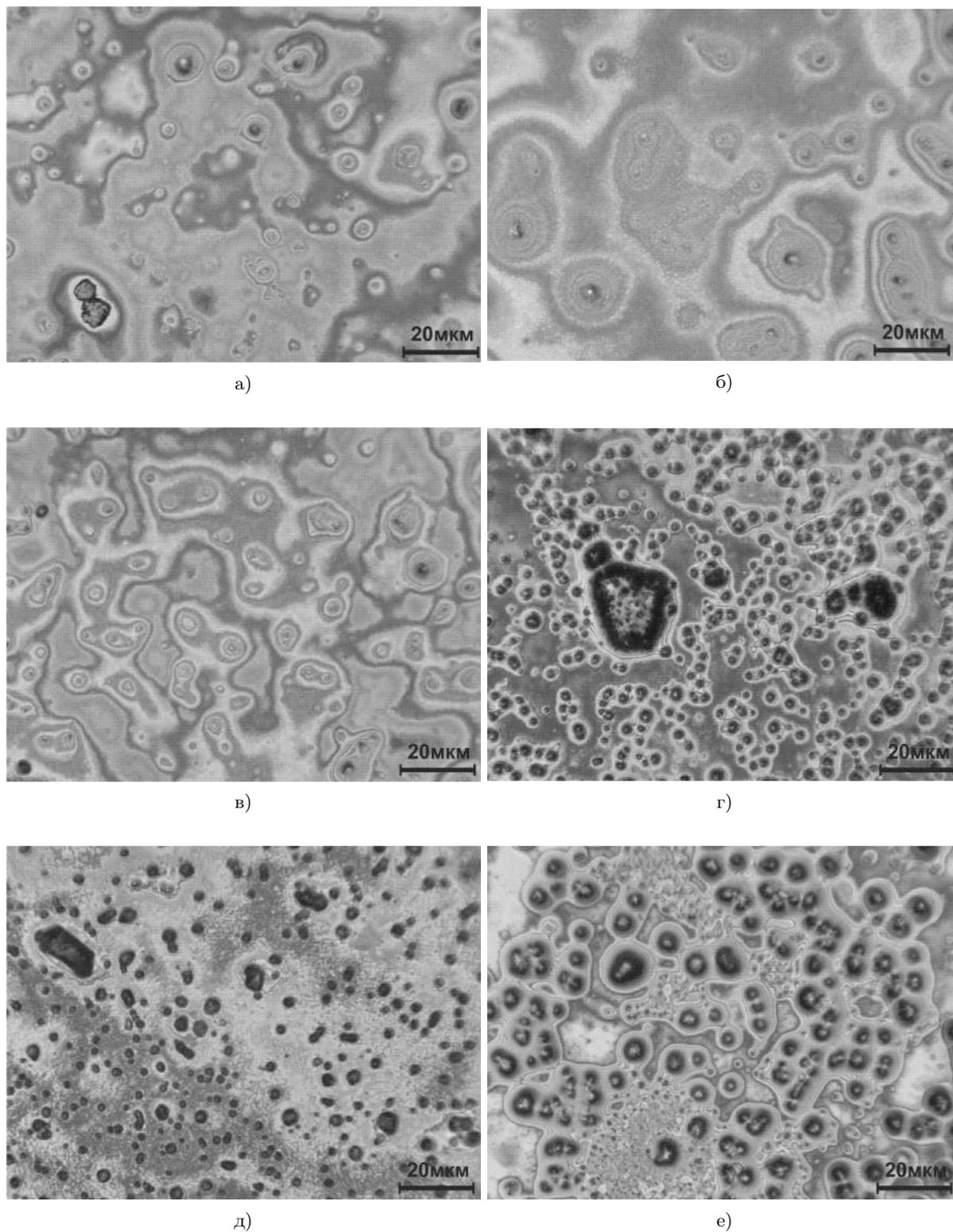


Рис. 1. Синтезированный материал при концентрациях C60 1 % (а), 2 % (б), 5 % (в), 10 % (г), 20 % (д) и 30 % (е)

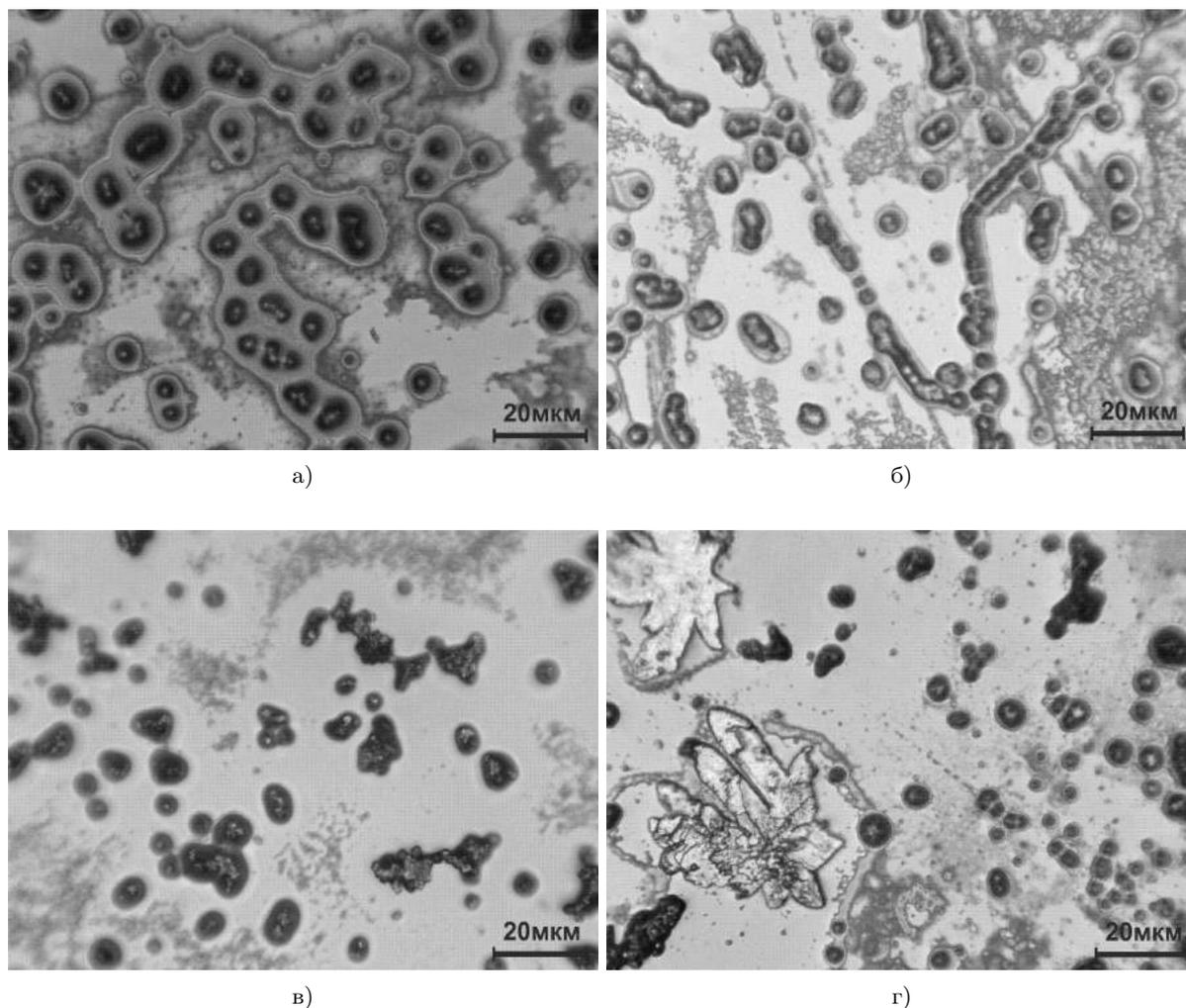


Рис. 2. Синтезированный материал при концентрациях C_{60} 40 % (а), 50 % (б), 60 % (в) и 70 % (г)

Нужно сразу отметить разнообразие форм и геометрии при формировании пленок. Однако во всех без исключений партиях с равными концентрациями прослеживаются единые особенности геометрии. Так, при 40 % наблюдается значительное увеличение частиц и их объединение в отдельные группы (рис. 2а). Такое объединение при дальнейшем увеличении концентрации приводит к образованию отдельных цепочек (рис. 2б) или объединению частиц в группы, образующие специфические формы (рис. 2г). При достижении концентрации C_{60} 70 % стоит также отметить формирование частиц размером свыше 20 мкм. Таким образом, при больших концентрациях можно отметить появление связующих цепочек и линий из микрочастиц, образованных C_{60} в ФСМ, а также формирование крупных частиц.

3. Проводящие свойства пленок

Для определения полной картины кинетики носителей заряда в работе исследовались как объемные, так и поверхностные проводимости синтезированных пленок. При этом в качестве омических контактов использовались три вида материалов: классические проводники алюминий и медь, а также полупроводниковый контакт ИТО, позволяющий дополнительно проверять оптоэлектронные свойства композитов. Как было отмечено выше, формирование структуры пленок весьма неоднозначно, и следствием этого также явилась сложность получения стабильных переходов контактная площадка – пленка. В особенности большая ошибка измерения получалась при точечном измерении поверхностной проводимости.

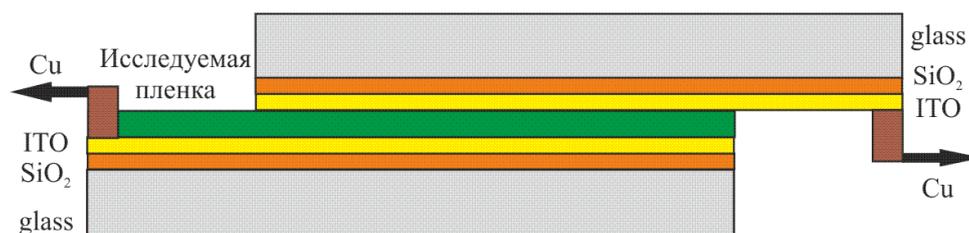


Рис. 3. Структурная схема исследуемого образца

Наибольшую стабильность показала система ИТО – C_{xx} – ИТО (рис. 3). Нанесенное на ИТО вещество прижималось вторым контактом ИТО, что обеспечило большую площадь контактных площадок и позволило провести измерения электрических характеристик: зависимостей удельных сопротивлений от температуры и вольтамперных характеристик (ВАХ).

Замеры объемных сопротивлений производились не менее 10 раз с дальнейшим пересчетом и выводом усредненного значения. Каждый из образцов, отличающихся концентрацией фуллеренов, нагревали до 100° и охлаждали до 5° . Также как и при оптической микроскопии, для удобства рассмотрения электрических свойств все измерения были разделены на две группы: 1-я – концентрация C_{60} в ФСМ составляла 1–30 %, 2-я – 40–70 %.

Для всех экспериментальных серий стоит отметить увеличение сопротивления с увеличением концентрации фуллеренов в ФСМ. При малых концентрациях (до 10 %) зависимости сопротивления от увеличения температуры носят комбинированный характер. При низких температурах (до 40°) зависимость сопротивления от температуры по своему виду напоминает характеристики, присущие металлам, а с дальнейшим увеличением температуры – полупроводникам. Увеличение содержания фуллеренов меняет изгиб характеристик, то есть смещает превалирование того или иного механизма по температурной шкале. В пленках с концентрациями 20 % и выше, имеющих сопротивление свыше 60 Ом, с ростом температуры сопротивление падает с 77 до 70 Ом (концентрация 20 %) и с 93 до 84 Ом (30 %) (рис. 4).

Аналогичная картина отмечается и при концентрации фуллеренов в диапазоне от 40 до 70 % (рис. 5). Здесь также присутствует рост линейного сопротивления при увеличении концентрации фуллеренов в ФСМ. Однако стоит отметить рост сопротивления

и крутизны его температурной зависимости при концентрации фуллерена 70 %. При этом с повышением температуры в пределах исследуемого диапазона для более низких концентраций C_{60} в ФСМ удельное сопротивление снижается от 160 до 130 Ом (при концентрации 40 %), от 250 до 230–240 Ом (50 %), от 460 до 410 Ом (60 %). В случае же содержания фуллерена в 70 % сопротивление меняется от 760 до 580 Ом.

Простейшим объяснением поведения носителей заряда в композитной среде может быть модель трехмерной двухкомпонентной неупорядоченной среды, работающая в рамках теории перколяции [8]. В этом случае углеродный композит представляется геометрическим аналогом системы проводник – диэлектрик.

Подтверждением данного предположения служат вольтамперные характеристики образцов при концентрациях C_{60} от 1 до 70 %, представленные на рис. 6.

Линейные зависимости тока от напряжения при низких концентрациях фуллеренов свидетельствуют о наличии каналов проводимости, образованных составляющими углерода, обеспечивающими перенос заряда подобно металлическим механизмам (рис. 6, кривые 1 %, 2 % и 5 %). Увеличение концентрации фуллерена приводит к росту непроводящих частиц, которые значительно увеличивают сопротивление, в особенности при малых напряжениях, так как у носителей не хватает энергии для прыжка (туннелирования) на свободное состояние. Увеличение напряжения дает возможность увеличения прыжка (вероятности туннелирования) и, как следствие, приводит к нелинейному росту тока (рис. 6, кривые 10 %–70 %).

Заключение

Резюмируя вышеприведенные экспериментальные данные, следует сделать вывод о возможности управления проводящими свой-

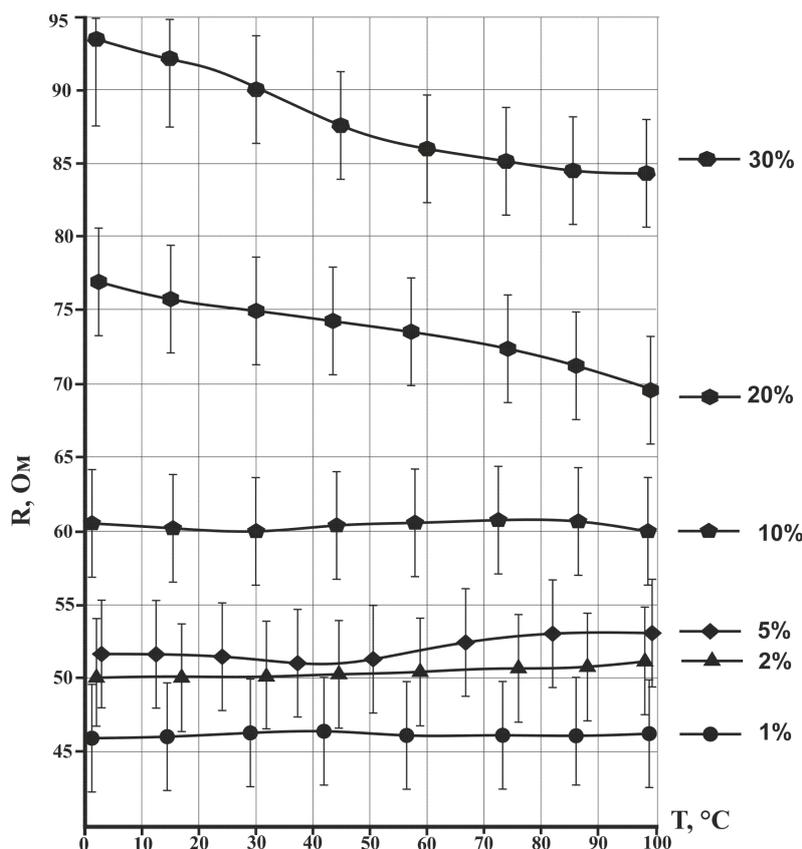


Рис. 4. Электрические характеристики композитов при удельной концентрации C_{60} от 1 до 30 %

ствами углеродных композитных пленок. При этом стоит отметить изменение механизма проводимости при увеличении концентрации фуллереновой фазы углерода. Сложность природы проводимости пористых материалов требует дополнительных исследований, однако уже сейчас можно говорить о том, что при малых концентрациях C_{60} перенос носителей осуществляется нефуллереновой фазой материала. При концентрациях свыше 10 % структура пленок с сопротивлением свыше 60 Ом постепенно переходит от одиночных микрочастиц к цепочкам и крупным частицам, меняя при этом природу проводимости на прыжковый или туннельный механизм.

Литература

1. Елистратова М.А., Захарова И.Б., Романов Н.М., Паневин В.Ю., Квятковский О.Е. Спектральная зависимость фотолуминесценции тонких пленок молекулярных комплексов $ZnTPP-C_{60}$ и $CuTPP-C_{60}$ // Физика и техника полупроводников. 2016. Т. 50. Вып. 9. С. 1213–1219.
2. Захарова И.Б., Квятковский О.Е., Доненко Е.Г., Бирюлин Ю.Ф. Оптические свойства, электронная структура и колебательный спектр тонких пленок C_{60} -TPP // Физика твердого тела. 2009. Т. 51. Вып. 9. С. 1860–1867.
3. Мелетов К.П. Фазовые переходы при высоком давлении в молекулярном донорно-акцепторном комплексе фуллерена $\{Hg(dedtc)_2\}_2 \cdot C_{60}$ // Физика твердого тела. 2014. Т. 56. Вып. 8. С. 1636–1641.
4. Мазинов А.С., Работягов К.В., Гурченко В.С., Тютюник А.С. Влияние структурных особенностей фуллеренсодержащего материала на его резистивные свойства // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2018. Т. 15. Вып. 2. С. 86–93.
5. Шевченко А.И., Работягов К.В., Максимова Е.М., Наухацкий И.А., Батшаивили Л.А. Фуллеренсодержащий материал, полученный низкотемпературным крекингом из резиносодержащих отходов // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. 2017. Т. 22. Вып. 2. С. 459–463. DOI: 10.20310/1810-0198-2017-22-2-459-463
6. Работягов К.В., Сай Е.В., Максимова Е.М., Наухацкий И.А., Карпенко Н.И., Шевченко А.И., Мазинов А.С. Исследование структуры и физико-химических свойств пористых

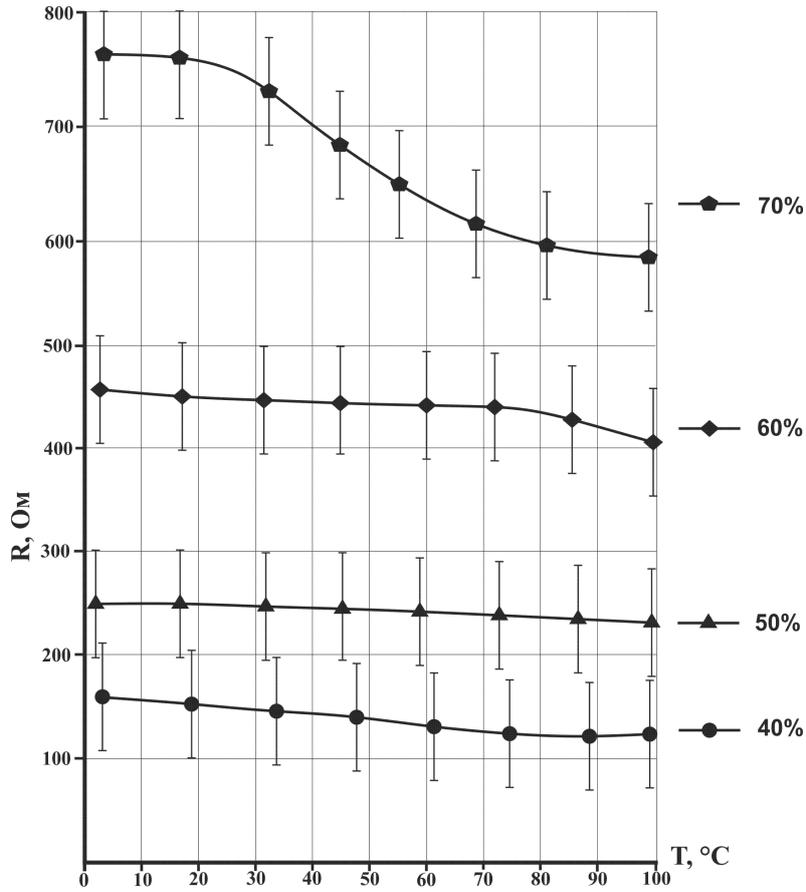


Рис. 5. Электрические характеристики композитов при удельной концентрации C_{60} от 40 до 70%

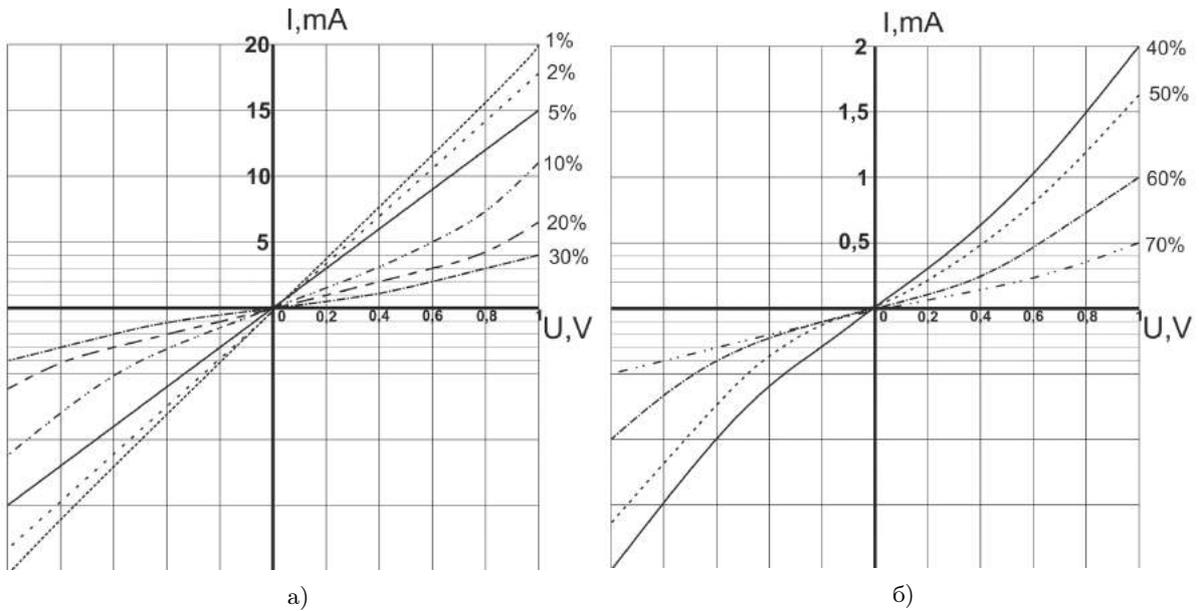


Рис. 6. Вольтамперные характеристики образцов при концентрациях C_{60} от 1 до 30 % (а) и от 40 до 70 % (б)

- углеродных материалов, полученных низкотемпературным крекингом // Ученые записки Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. Биология. Химия. 2015. Т. 1 (67). № 3. С. 125–131.
- Laiho A., Ras R.H.A., Valkama S., Ruokolainen J. Control of self-assembly by charge-transfer complexation between C₆₀ fullerene and electron donating units of block copolymers // *Macromolecules*. 2006. Vol. 39. P. 7648–7653.
 - Берёзкин 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.
 - obennostej fullerensoderzhashchego materiala na yego rezistivnye svojstva [Influence of structural features of fullerene-containing material on its resistive properties]. *Ekologicheskij vestnik nauchnyh tsentrov Chernomirskogo ekonomicheskogo sotrudnichestva* [Ecological Bulletin of the Black Sea Economical Society], 2018, vol. 15, iss. 2, pp. 86–93. (In Russian)
 - Shevchenko, A.I., Rabotyagov, K.V., Maksimova, E.M., Naukhatskiy, I.A., Batiashvili, L.A. Fullerensoderzhashchij material, poluchennyj nizkotemperaturnym krekingom iz rezinosoderzhashchih othodov [Fullerene-containing material received by low-temperature cracking from rubber-containing wastes]. *Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya Estestvennye i tekhnicheskie nauki* [Tambov University Reports. Series: Natural and Technical Sciences], 2017, vol. 22, iss. 2, pp. 459–463. DOI: 10.20310/1810-0198-2017-22-2-459-463 (In Russian)
 - Rabotyagov, K.V., Say, E.V., Maksimova, E.M., Nauhachy, I.A., Karpenko, N.I., Shevchenko, A.I., Mazinov, A.S. Issledovanie struktury i fiziko-himicheskikh svojstv poristyh uglerodnyh materialov, poluchennyh nizkotemperaturnym krekingom [Investigation of the structure and physicochemical properties for porous carbon materials obtained by low-temperature cracking]. *Uchyonye zapiski Krymskogo federal'nogo universiteta imeni V.I. Vernadskogo. Biologiya. Himiya* [Scientific Notes of V.I. Vernadsky Crimean Federal University. Biology. Chemistry], 2015, vol. 1 (67), iss. 3, pp. 125–131. (In Russian)
 - Laiho, A., Ras, R.H.A., Valkama, S., Ruokolainen, J. Control of self-assembly by charge-transfer complexation between C₆₀ fullerene and electron donating units of block copolymers. *Macromolecules*, 2006, vol. 39, pp. 7648–7653.
 - Berezkin, V.I., Popov, V.V. Perkolyatsionnyj perekhod v uglerodnom kompozite na osnove fullerenov i termorasshirenno go grafit a [Percolation transition in carbon composite based on fullerenes and thermally expanded graphite]. *Fizika tvyordogo tela* [Solid state physics], 2018, vol. 1, iss. 60, pp. 202–206. (In Russian)

References

- Elistratova, M.A., Zakharova, I.B., Romanov, N.M., Panevin, V.Yu., Kvyatkovskii, O.E. Spektral'naya zavisimost' fotolyuminestsentsii tonkih plenok molekulyarnykh kompleksov ZnTPP–C₆₀ i CuTPP–C₆₀ [Photoluminescence spectroscopy of thin films of CuTPP–C₆₀ and ZnTPP–C₆₀ molecular complexes]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov* [Physics and technology of semiconductors], 2016, vol. 50. iss. 9, pp. 1213–1219. (In Russian)
- Zakharova, I.B., Kvyatkovskiy, O.E., Donenko, E.G., Biryulin, Yu.F. Opticheskie svojstva, elektronnaya struktura i kolebatel'nyy spektr tonkih plenok C₆₀-TPP [Optical properties, electronic structure and vibrational spectrum of C₆₀-TPP thin films]. *Fizika tvyordogo tela* [Solid state physics], 2009, vol. 51, iss. 9, pp. 1860–1867. (In Russian)
- Meletov, K.P. Fazovy perekhody pri vysokom davlenii v molekulyarnom donorno-aktseptornom komplekse fullerena {Hg(dedtc)₂}₂·C₆₀ [Phase transitions at high pressure in the molecular donor-acceptor complex of {Hg(dedtc)₂}₂·C₆₀ fullerene]. *Fizika tvyordogo tela* [Solid state physics], 2014, vol. 56, iss. 8, pp. 1636–1641. (In Russian)
- Mazinov, A.S., Rabotyagov, K.V., Gurchenko, V.S., Tyutyunik, A.S. Vliyanie strukturnykh os-