

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Ордена Ленина Сибирское отделение
ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ им. Г.И. Будкера

Е.И. Жмуриков

К ВОПРОСУ
О ПЕРКОЛЯЦИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ
ГЕТЕРОГЕННЫХ МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ СИСТЕМ

ИЯФ 2005-18

Новосибирск
2005

К вопросу о перколяционной проводимости гетерогенных мезоскопических систем

Е.И. Жмуриков

Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера
630090, Новосибирск, Россия

Электрическая проводимость композитов, образованных сложной сетью проводящих и изолирующих фаз, определяется двумя механизмами: перколяцией (протеканием) в непрерывной сети проводящих частиц и/или туннелированием между проводящими частицами в изолирующей фазе. Углеродные поликристаллические материалы состоят из высокопроводящей фазы кристаллитов и окружающей их аморфной фазы. Из-за высокой анизотропии электропроводности отдельных кристаллитов влияние деталей взаимного контакта между слоями соседних кристаллитов на общую проводимость образца может быть заметным. При определенных условиях, например, непосредственно перед разрушением композита при высокой температуре, энергетические барьеры между отдельными кристаллитами могут вносить весьма заметный вклад в макроскопическую проводимость образца.

© *Институт ядерной физики им. Г.И.Будкера СО РАН*

1. Введение

Особенностью проводимости поликристаллических углеродных материалов [1] является то, что в таких материалах общая проводимость определяется двумя составляющими: электропроводностью кристаллитов, металлической по своему типу, и проводимостью аморфного углерода-полупроводника. Ранее, в [2], отмечалось, что при обсуждении проводимости углеродных композитов необходимо принимать во внимание особенности контакта или взаимодействия между отдельными кристаллитами.

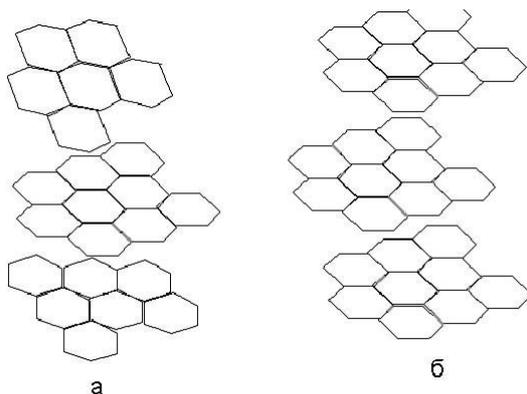


Рис. 1. Кристаллическая решетка сажи (а) и графита (б). Согласно [1].

Атомы углерода, находящиеся на краях плоскостей кристаллических решеток, имеют свободные валентности. По этим валентностям к ним присоединяются атомы отдельных плоских решеток углерода (одиночные слои, не входящие в кристаллит) и цепи атомов углерода, не ориентированные в кристаллическую систему. Эти цепи заполняют промежутки между кристаллитами, *цементируя их в одно целое* (рис.1). Кроме того, к свободным валентностям атомов углерода присоединяются атомы Н, О и S. Аморфный углерод, заполняющий пространство между кристаллитами, состоит из фрагментов графитовых плоскостей и изогнутых фуллереноподобных фрагментов [3]. Такие фрагменты содержат, как правило, 3-5 параллельных слоев гексагонов. Данная фаза отличается от кристаллической фазы графита тем, что параллельные слои в ней смещены друг относительно друга не регулярно, как в графите, а хаотически, а

графеновые слои развернуты вокруг вертикальной оси на некоторый случайный угол. Аморфная фаза характеризуется sp^2 – гибридизацией углерода, относительно высокой, но меньшей, чем у кристаллического графита, электропроводностью и запрещенной зоной, которая невелика либо вообще отсутствует в зависимости от размеров кластера.

2. Аморфная фаза

Предположение о содержании водорода в матрице углеродных композитов подтверждаются прямыми измерениями спектров ^1H ЯМР, выполненные в ИК СО РАН на фурье-спектрометре фирмы *BRUCER Avance-400* [4] на частоте 400 МГц при прогреве исходного порошка ^{13}C в запаянных ампулах до температур 150, 300 и 450 $^\circ\text{C}$. Поскольку единственная линия практически не изменяется при вакуумировании образца вплоть до $T = 450^\circ\text{C}$, следует полагать, что наблюдаемая линия соответствует протонам, входящим в состав соединения, тогда как содержание воды в порах образца ничтожно мало.

Содержание кислорода как в композитах на основе ^{13}C , так и в мелкодисперсном графите МПГ-6, 7 также подтверждается [5] прямыми измерениями на сканирующем электронном микроскопе LEO 1430VP с энергодисперсионным спектрометром EDX OXFORD, выполненными в ИГ СО РАН. Линия кислорода в исходном образце и в образце, прогретом вплоть до температуры разрушения, остается почти неизменной. Последнее обстоятельство позволяет предположить, что кислород может быть адсорбирован в основном на развитой поверхности углеродных композитов.

3. Электронный транспорт в многокомпонентных углеродных композитах

Характерной особенностью перколяционных систем является увеличение электрического сопротивления при термической обработке композитов, находящихся до порога протекания, и уменьшение электрического сопротивления для композитов, расположенных за порогом протекания [6].

Ранее, в работе [2] уже привлекалась теория перколяции (точнее, аппроксимация эффективной среды) для обсуждения результатов измерений температурной зависимости проводимости образцов МПГ-7.

Классическая теория перколяции [7], представляя среду в виде дискретной решетки, формулирует два простейших типа задач. Можно выборочно случайным образом красить (открывать) узлы решетки, считая долю крашенных узлов x_c основным независимым параметром и полагая два крашенных узла принадлежащими одному кластеру, если их можно соединить непрерывной цепочкой соседних крашенных узлов. Такие вопросы, как среднее число узлов в кластере, распределение кластеров по

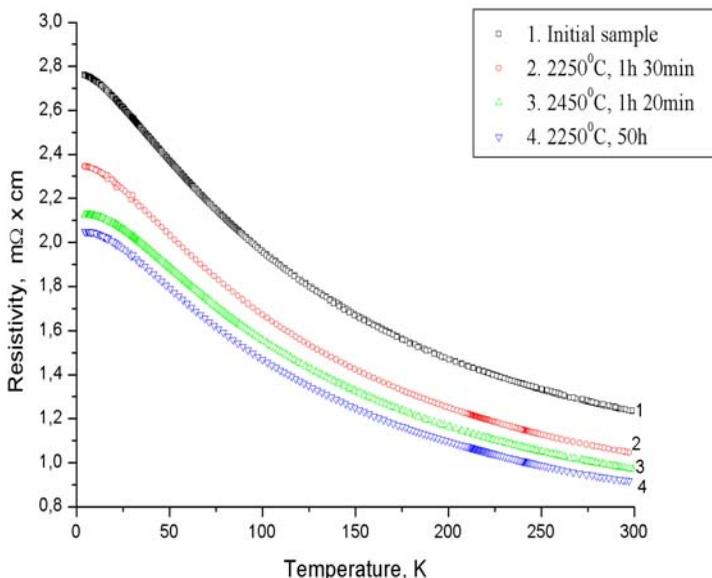


Рис. 2. Температурная зависимость удельного электросопротивления прогретых и непрогретого образцов МПГ-7. Согласно данным работы [2].

размерам, появление бесконечного кластера и доля входящих в него крашенных узлов, составляют содержание задачи узлов. Можно также выборочно красить (открывать) связи между соседними узлами и считать, что одному кластеру принадлежат узлы, соединенные цепочками открытых связей. Тогда те же самые вопросы о среднем числе узлов в кластере и т.д. составляют содержание задачи связей.

Когда все узлы (или все связи) закрыты, решетка является моделью изолятора. Когда они все открыты и по проводящим связям через открытые узлы может идти ток, то решетка моделирует металл. При каком-то критическом значении

$$X = X_c$$

произойдет перколяционный переход, являющийся геометрическим аналогом перехода металл-изолятор. Теория перколяции важна именно в окрестности перехода. Вдали от перехода достаточно аппроксимации эффективной среды.

Наиболее неясным моментом обсуждения транспорта заряда является характер переноса заряда в системе, которая состоит по меньшей мере из двух фаз с разной по характеру проводимостью. В данном случае речь идет о близкой к упорядоченным графитам фазе кристаллитов и аморфной фазе, скрепляющей эти кристаллиты между собой. Детали

контактов этих кристаллитов между собой также представляются не вполне понятными. Понятно, однако [8], что из-за высокой анизотропии электропроводности отдельных кристаллитов влияние деталей взаимного контакта между слоями соседних кристаллитов на общую проводимость образца может быть заметным. Так, в данной работе предполагается, что повышенное по сравнению с расчетным сопротивление пиролитического углерода при низких температурах связано с тем, что для части углеродных слоев контакты с соседними кристаллитами или прерываются, или являются *энергетическими барьерами*. Рассеяние носителей заряда на потенциальных барьерах границ зерен в пленках поликристаллического кремния рассматривалось, в частности, в работе [9]. В данной работе была предложена модель рассеяния носителей заряда на потенциальных барьерах на границах кристаллитов. На основе достаточно строгих квантовомеханических расчетов было получено выражение для времени релаксации при этом типе рассеяния. Из выражения для времени релаксации следует, что рассеяние возрастает при уменьшении размеров кристаллитов. Авторы также приходят к выводу, что в модели рассеяния необходимо учитывать произвольную ориентацию кристаллитов друг относительно друга.

Возможный характер энергетических барьеров, возникающих на краю графеновых плоскостей упорядоченной (кристаллитной) фазы КДГ может быть проиллюстрирован на примере работы [10]. Так, факт наличия катодолюминесценции в графитоподобных пленках авторы объясняют в рамках модели, предполагающей модификацию электронных свойств атомов углерода, расположенных на поверхности кристаллитов. Как известно [11], графит относится к полуметаллам, проводимость графита обусловлена частичным перекрытием р- π электронных орбиталей, ориентированных перпендикулярно базисной плоскости и формирующей слабые π – связи между соседними атомами. Если атом углерода находится на кромке базисной плоскости, то некоторые из его валентных связей оказываются оборванными. Это приводит к изменению электронной конфигурации таких атомов (рис.3,б), в частности, должно сопровождаться исчезновением из электронного спектра электронов π -состояний, расположенных рядом с уровнем Ферми и образованием энергетической щели, аналогичной запрещенной зоне в алмазе.

Это очень упрощенная схема формирования энергетического барьера на краю кристаллитов, классическая вероятность туннелирования по механизму Фаулера-Нордгейма через такой барьер приводила бы к исчезающе малому вкладу в общую проводимость поликристаллической системы. Однако механизм резонансного туннелирования через локализованные состояния, расположенные в непосредственной близости от границы кристаллитов при определенных условиях может обеспечить вполне заметный вклад в общее сопротивление поликристаллического углерода.

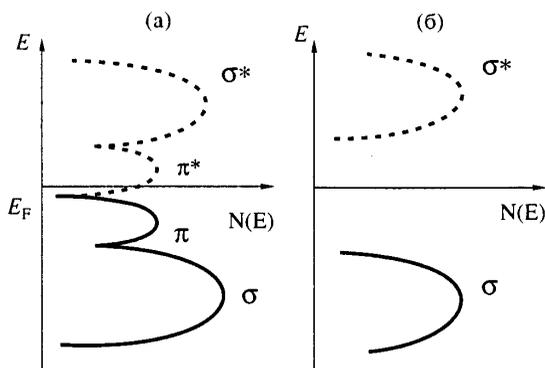


Рис. 3. Схематическое представление распределения плотности электронных состояний для графитоподобного материала (а) и для слоя атомов углерода с модифицированной электронной конфигурацией (б) согласно [10].

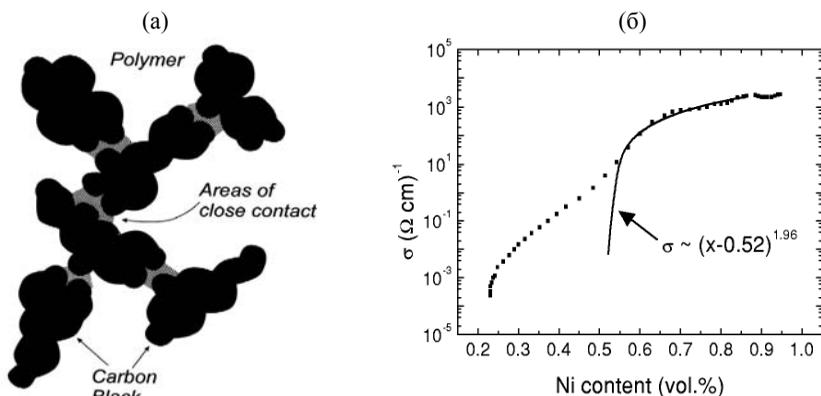


Рис. 4.

- (а) иллюстрация модели туннельной проводимости высокоструктурированного углерод-полимерного композита. Ближайшие углеродные частицы связываются в единый безразмерный проводящий кластер туннелированием. При этом туннелирование осуществляется до некоторой критической дистанции d , увеличение этой дистанции приводит к экспоненциально-быстрому разрушению проводимости. Согласно [12].
- (б) зависимость проводимости Ni-SiO₂ в зависимости от содержания металлической фазы (в % от объема) Кривая представляет результат подгонки данных согласно классической перколяционной теории. Согласно [13].

Приближение, принятое в работе [12] базируется на представлении о специфической комбинации моделей проводимости, обусловленной туннелированием между углеродными частицами и неуниверсальной

(*non-universal*) перколяции., позволяющей хорошо объяснить некоторые особенности проводимости углерод-полимерных композитов. И, в частности, объяснить вполне конечную проводимость композита [13] на основе Ni-SiO₂ ниже классического перколяционного порога, когда отсутствует бесконечный перколяционный кластер, состоящий из находящихся в непосредственном электрическом контакте металлических частиц.

Представляется достаточно обоснованным вывод, сделанный в [3], что *туннелирование* в неупорядоченной среде (*аморфного углерода*) происходит в начальный момент по одному, наиболее выгодному пути (так называемому проколу), сопротивление которого много меньше, чем сопротивление окружения. Эта особенность туннелирования в неоднородной среде, к которой в мезоскопическом масштабе принадлежит углерод впервые рассмотрена, по-видимому, в [14].

Механизм резонансного туннелирования электронов в вакуум из наноструктурированных углеродных материалов рассматривался в работе [15] В данной работе был выполнен расчет вероятности туннелирования через двойной барьер и было показано, что низковольтная автоэлектронная эмиссия может быть обусловлена наличием резонансных поверхностных состояний. Проведенная авторами численная оценка показывает, что эмиссионный ток в вакуум за счет резонансного туннелирования может возрасти на четыре и более порядков.

Вообще говоря, обсуждение транспорта заряда в многокомпонентных перколяционных системах [13], как металлических, так и содержащих в качестве одной из фаз углерод (в аморфном либо в гидрогенизированном виде) не означает, что разработанные для данных композитов расчетные модели или представления могут быть автоматически применены для углеродных композитов. В то же время, изучение наиболее общих закономерностей транспорта заряда в сложных композитах позволяет понять некоторые существенные особенности проводимости квазидвумерных графитов (КДГ), к каковым относится и углеродный композит МПГ-7.

Так, в частности, в работе [16] для аморфного углерода с наночастицами кобальта было найдено, что при концентрациях кобальта ниже перколяционного порога электронный транспорт определяется неупругим резонансным туннелированием электронов через локализованные состояния, которые расположены в диэлектрической матрице между проводящими изолированными кластерами. Как показано в [6], в случае неупругого резонансного туннелирования, при котором перенос заряда осуществляется по конечному числу каналов со средним значением локализованных состояний $\langle n \rangle$, снижение числа локализованных состояний (за счет совершенствования структуры при отжиге, например) приводит к росту удельного электрического сопротивления.

Как отмечено в [16], наличие локализованных состояний (в аморфной матрице С-Н) приводит к резкому возрастанию туннельной прозрачности

барьера. При этом полная проводимость σ гранулированной структуры ниже перколяционного порога определяется размерами проводящих изолированных кластеров, состоящих из металлических частиц, и совокупностью туннельных проводимостей между кластерами. При этом, поскольку проводимость кластеров значительно выше туннельной проводимости по примесным каналам, то суммарная проводимость σ (Т) гранулированной структуры будет иметь степенную зависимость от температуры, которая определяется средним количеством $\langle n \rangle$ локализованных состояний. Однако в другой работе [17] Луцева Л.В. с соавторами показано, что зависимость сопротивления от температуры для пленки $(\alpha\text{-C:H})_{1-x}\text{Cu}_x$ с 16% медных включений (т.е. для случая существования одного проводящего кластера) имеет металлический характер, определяющийся характером температурной зависимости медных включений.

В углеродных композитах типа МПГ-7 отсутствует как таковая диэлектрическая фаза. Упорядоченная кристаллическая фаза отличается по проводимости от турбостратного материала в лучшем случае на порядок [18]. Проводимость углеродных композитов, являясь принципиально перколяционной по своему характеру, практически всегда осуществляется по бесконечному проводящему кластеру, т.е. в ситуации заведомого превышения порога перколяции. Энергетические барьеры, возникающие вследствие анизотропии проводимости на границах кристаллитов, могут вносить дополнительное сопротивление в общую проводимость образца. Транспорт заряда через такие барьеры может осуществляться по механизму резонансного туннелирования, путем термически облегченного туннелирования или по механизму Шоттки, например. В любом случае, перенос заряда через такого рода барьеры представляется незначительным на общем фоне проводимости по бесконечному кластеру высокопроводящих углеродных кристаллитов. Температурная зависимость проводимости будет также определяться температурной зависимостью проводимости в кристаллитах. И, в частности, общая температурная зависимость проводимости образца МПГ-7 при низких температурах может быть как-то связана, по-видимому, с эффектами слабой локализации [19], которые представляются достаточно хорошо обоснованными для случая турбостратного композита на основе ^{13}C [18].

Тем не менее, в [2], на основании рентгенографических измерений и измерений магнитосопротивления при низких температурах, было высказано предположение, что повышенное дефектообразование углеродного композита МПГ-7 при нагревании до высоких температур начинается на границе кристаллитов, в то время как сам кристаллит не претерпевает никаких изменений вплоть до температур, вызывающих разрушение образца. И, более того, есть основания считать, что сам кристаллит при этом даже несколько совершенствует свою кристаллическую

структуру. Таким образом, можно полагать, что порог прочности углеродного композита связан напрямую с границами кристаллитов либо зерен. Последнее обстоятельство, в свою очередь, позволяет предположить, что именно механизм экспоненциально-быстрого разрушения проводимости (exponential decay) [12] является ответственным за экспоненциально-быстрый рост сопротивления композита МПГ-6 от времени при высоких температурах непосредственно перед разрушением образца [20].

Таким образом, можно полагать, что разрушению образца углеродного композита предшествует и одновременно является его симптомом “разрушение проводимости”.

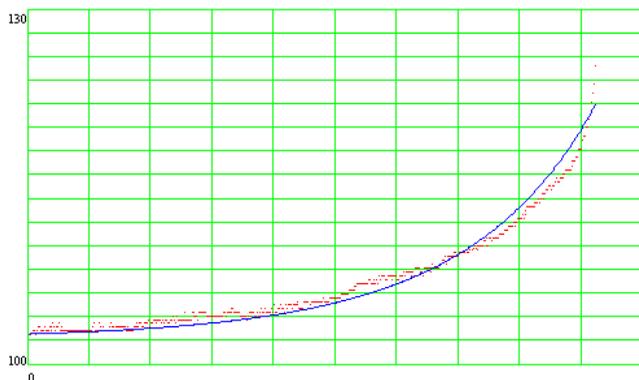


Рис. 5. Зависимость сопротивления углеродного композита БПГ-6 от времени (мкОм·м) при температуре 2400⁰С. Согласно данным [20].

Автор благодарит Хабибулина Д.Ф. и Титова А.Т. за измерения, профессора Романенко А.И. (ИНХ СО РАН) за содержательную дискуссию.

Работа выполнена в рамках и при поддержке проекта МНТЦ #2257.

Литература

- [1] *Т.В. Бухаркина, Н.Г. Дигуров.* Химия природных энергоносителей и углеродных материалов // Учебное пособие, гл.2, Москва, 1998.
- [2] *E.I. Zhmurikov, A.I. Romanenko, O.B. Anikeeva, K.V. Gubin, P.V. Logachev et al,* The Reliability and Stability Converter of High Temperature Neutron Target on Basis of Graphite Composites // Preprint [Budker INP 2005-2](#), Novosibirsk, 2005 (in Russian).
- [3] *Иванов-Омский В.И., Лодыгин А.Б., Ястребов С.Г.* Сканирующая туннельная спектроскопия аморфного углерода // Письма в ЖТФ, 1999, том 25, вып.24, 66-71.
- [4] *Хабибулин Д.Ф.* Отчет ИК СО РАН, декабрь, 2004.
- [5] *Титов А.Т.* Отчет ИГ СО РАН, декабрь 2004.

- [6] *Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Стогней О.В.* Электрические и магнито-резистивные свойства аморфных нанокompозитов металл-диэлектрик // Тезисы IV Международной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии», Кисловодск-Ставрополь: СевКазГТУ, 2004, 492с.
- [7] *Гантмахер В.Ф.* Электроны в неупорядоченных средах – Приложение А4, М: Физматлит, 2003, 176с.
- [8] *Котосонов А.С.* Электропроводность углеродных материалов со структурой квазидвумерного графита // ФТТ, 1989, том 31, в.8, с.146.
- [9] *Гриджин В.А., Любимский В.М., Моисеев А.Г.* Рассеяние носителей заряда на границах кристаллитов в пленках поликристаллического кремния. // ФТП, 2005, т.39, в.2, с.208-213.
- [10] *Волков А.П., Образцов А.Н., Павловский И.Ю., Петров А.С., Петров В.И., Топильский И.Ю.* Католюминесценция углеродных пленок, полученных методом газозафазного химического осаждения // Поверхность, 199, №5-6, с.161-166.
- [11] Свойства конструкционных материалов на основе графита // Справочник под ред. В.П. Соседова, М., Мир, 1975, 336с (гл.2, написана *Котосоновым А.С.*, с.53).
- [12] *Balberg I.* A comprehensive picture of the electrical phenomena in carbon black-polymer composites // Carbon, 2002, v.40, p.139-143
- [13] *Toker D., Azulay D., Shimoni N., Balberg I., Millo O.* Tunnelling and percolation in metal-insulator composite materials // Physical Review, 2003, B68, 041403 (R),
- [14] *Райх М.Э., Рузин И.М.* Флуктуационный механизм избыточных обратных токов в обратно смещенном p-n переходе // ФТП, 1985, т.19, в.7, с.1217-1225.
- [15] *Захидов Ал.А., Образцов А.Н., Волков А.П., Ляшенко Д.А.* Механизм низковольтной эмиссии электронов из наноуглеродных материалов // ЖЭТФ, 2005, т.127, в.1, с.100-106.
- [16] *Луцев Л.В., Звонарева Т.К., Лебедев В.М.* Электронный транспорт в гранулированных пленках аморфного углерода с наночастицами кобальта // Письма в ЖТФ, 2001, т.27, в.15, с.84-89.
- [17] *Луцев Л.В., Яковлев С.В., Сиклицкий В.И.* Электронный транспорт в наноразмерной кластерной структуре углерод-медь // ФТТ, 200, т.42, в.6, с.1105-1112.
- [18] *Романенко А.И., Аникеева О.Б., Горбачев Р.В., Жмуриков Е.И., Губин К.В., Логачев П.В., Авилов М.С., Цыбуля С.В., Крюкова Г.Н., Бургина Е.Б.* Luigi Tecchio, Новый материал на основе изотопа углерода ¹³C для нейтронных мишеней // Неорганические материалы, 2005, т.41, №4, с.1-9 (в печати).
- [19] *Patrick A. Lee, T.V. Ramakrishnan.* Disordered electronic system / /Reviews of Modern Physics, v.57, №2, April 1985, p.287-337.
- [20] *M.S. Avilov, P.A. Bak, K.V. Gubin, N.Kh. Kot,* Project of Rotating Carbon High-Power Neutron Target // Research of graphite properties for production of high intense neutron source. Proc. of PAC-2001, Chicago, IL, 17-22 June 2001.

Е.И. Жмуриков

**К вопросу о перколяционной проводимости
гетерогенных мезоскопических систем**

E.I. Zhmurikov

**To the question about the percolating conduction
of the heterogeneous mesoscopic systems**

ИЯФ 2005-18

Ответственный за выпуск А.М. Кудрявцев

Работа поступила 8.04.2005

Сдано в набор 14.04.2007

Подписано в печать 16.04.2005

Формат 60x90 1/16 Объем 0.7 печ.л., 0.6 уч.-изд.л.

Тираж 95 экз. Бесплатно. Заказ № 18

*Обработано на IBM PC и отпечатано
на ротативе ИЯФ им. Г.И. Будкера СО РАН
Новосибирск, 630090, пр. Академика Лаврентьева, 11*