

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ С УГЛЕРОДИСТЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

*И. В. Грехов, Л. А. Делимова, И. К. Мешковский, А. Ф. Новиков,  
М. Л. Татарнинова, В. В. Сологуб*

Интерес к изучению различных углеродосодержащих материалов обусловлен, с одной стороны, широким применением материалов в промышленности (изготовление низкотемпературных термометров [1], угольных резисторов [2], пленок [3], волокон [4], компаундных систем [5]), с другой стороны, тем, что такие материалы являются удобным объектом исследования транспортных свойств носителей в неупорядоченных системах. Это относится не только к углероду и его модификациям [2, 6], но и к сложным композиционным материалам, в которых в процессе изготовления частицы углерода внедряются в изоляционную матрицу органического соединения, например полиакрилонитрила [7], цианоацетилена [8], поливинилхлорида [9].

В настоящей работе сообщается об исследовании электропроводности еще одного микрокомпозиционного материала с углеродистым наполнителем. В качестве основы материала использовалось натриевоборосиликатное стекло ДВ-1Ш, последовательно обработанное в растворах соляной кислоты и щелочи КОН. При этом в объеме стекла образовывалась система сообщающихся пор со средним радиусом 1500—2000 Å, поры занимали 40÷50 % объема стекла, а их удельная поверхность составляла 25 м<sup>2</sup>/г [10]. Полученную таким способом пористую матрицу насыщали 87 %-ным раствором сахарозы и отжигали при ~800 К. При этом происходил пиролиз сахарозы и в порах осаждался аморфный углерод. Циклы пропитки и пиролиза повторялись до тех пор, пока электрическое сопротивление образца не достигало установившегося значения.

Образцы имели форму либо параллелепипеда с характерными размерами 4×4×10 мм, либо цилиндра диаметром 12 мм и высотой 4 мм. На поверхность образцов напылялись золотые контакты, которые во всем диапазоне измеряемых температур и токов являлись линейными и обратимыми.

Для измерения сопротивления при температурах ниже 77 К образец помещался в жидкий азот или водород, и производилась откачка паров жидкости.

На рис. 1 приведены экспериментальные зависимости сопротивления от температуры для ряда образцов. Видно, что в исследованном интервале температур (14—373 К) все они описываются выражением вида

$$\rho = \rho_0 \exp \left[ \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/2} \right]. \quad (1)$$

Такая зависимость характерна для механизма прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, наблюдаемого в неупорядоченных системах с локализованными носителями [11], например в гранулированных ме-

таллах [12] или в кристаллических полупроводниках [13]. Как показано в [11], для трехмерного случая постоянная  $T_0$  описывается выражением

$$T_0 = \frac{2.8e^2}{\chi a}, \quad (2)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $\chi$  — диэлектрическая проницаемость среды,  $a$  — радиус локализации носителей заряда. Значения  $T_0$ , определенные из наклона экспериментальных кривых рис. 1, для разных образцов меняются от 3480 до 23 190 К или в энергетических единицах от  $kT_0 =$

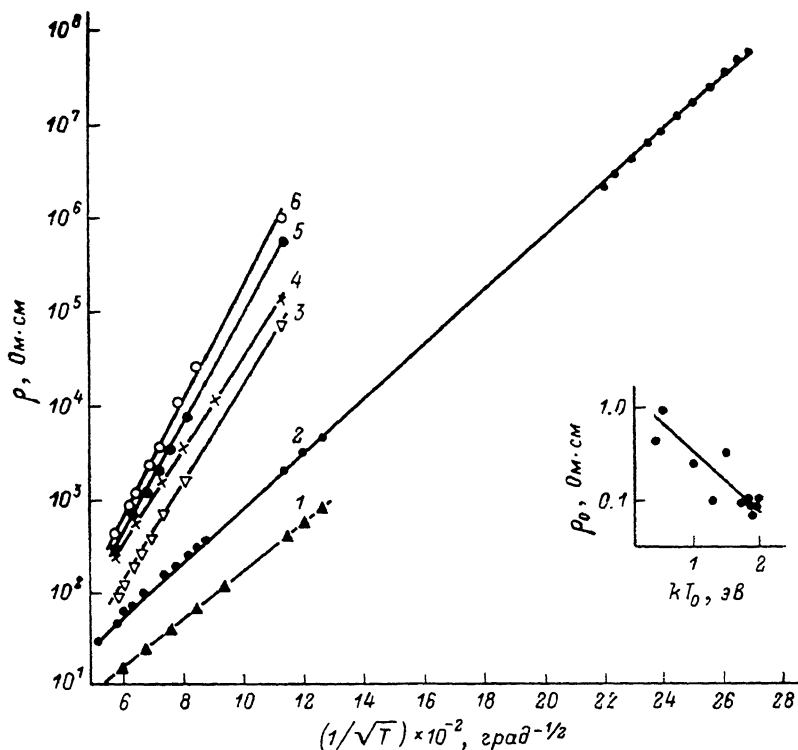


Рис. 1. Экспериментальные зависимости удельного сопротивления от температуры для ряда исследованных образцов.

Вычисленные из наклона кривых значения энергии  $kT_0$ , эВ: 1 — 0.3, 2 — 0.38, 3 — 1.25, 4 — 1, 5 — 1.7, 6 — 2. На вставке приведены зависимости предэкспоненциального фактора  $\rho_0$  как функции энергии  $kT_0$ .

$= 0.3$  эВ до  $kT_0 = 2$  эВ. Для каждого образца, подставляя в (2)  $\chi = 5$  [14] и значение  $T_0$ , можно определить радиус локализации носителей, который от образца к образцу меняется в пределах  $a \simeq 3 \div 25 \text{ \AA}$ , что согласуется со значениями, полученными в [12, 13]. Хотелось бы, однако, выяснить причины изменения константы  $T$  почти на порядок, т. е. выявить зависимости, связывающие параметры образцов с константой  $T_0$ , которые позволили бы описать поведение системы не только для различных  $T_0$ , но и в предельном случае  $T_0 \rightarrow 0$ , соответствующем переходу металл—диэлектрик, как это было сделано, например, в [12, 13]. Естественно предположить, что изменение  $T_0$  прежде всего связано с концентрацией углерода, содержащегося в образце. Определив концентрацию углерода  $N$ , как измеренное количество введенного в образец углерода, поделенное на объем образца, мы построили зависимость  $T_0(N)$ . Хотя погрешность определения  $T_0$  и  $N$  составляла не более 10 %, разброс значений  $T_0$  как функции  $N$  не позволял говорить об однозначном соответствии константы  $T_0$  величине  $N$ . Это свидетельствует о том, что введенная нами средняя макроскопическая концентрация углерода  $N$  не характеризует истинное положение дел. Действительно, углерод находится в порах, имеющих

в сечении размер  $0.1 \div 0.2 \mu$  и заполняет, согласно оценкам, не более 15 % их объема. Как видно из фотографии скола структуры (рис. 2), поры, заполненные углеродом, расположены неравномерно по объему образца, что, по-видимому, и приводит к отсутствию корреляции между величинами  $T_0$  и  $N$ . Это обстоятельство не позволяет исследовать поведение материала вблизи перехода металл—диэлектрик.

Как видно из рис. 1, сопротивления образцов так быстро возрастают при понижении температуры, что измерить их величины при гелиевой температуре уже не удастся. Нами исследовался образец, который после проведения пиролиза сахарозы был подвергнут спеканию в вакууме в течение 2 часов при  $950^\circ\text{C}$ . В этих условиях поры схлопываются, а объем

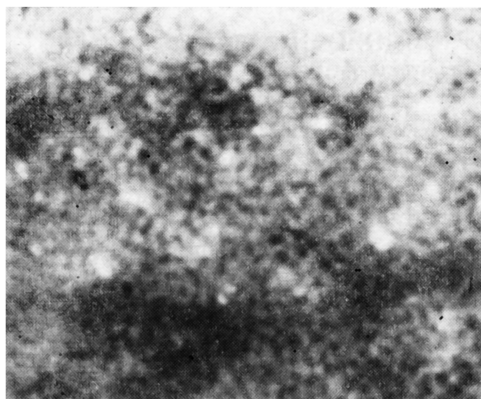


Рис. 2. Фотография скола исследованной структуры, полученная на электронном микроскопе.

Черные пятна — углерод в порах. Увеличение  $10^4$ , масштаб 1 мкм в 1 см.

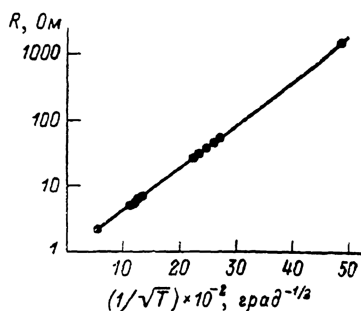


Рис. 3. Температурная зависимость сопротивления образца, подвергнутого спеканию в вакууме.

образца несколько уменьшается. Как видно из рис. 3, сопротивление такого образца также описывается зависимостью  $R = R_0 \exp [(T_0/T)^{1/2}]$ , причем  $kT_0 = 0.017$  эВ, т. е. существенно (на два порядка) меньше, чем у образцов, не подвергавшихся спеканию. Это позволило привести измерение сопротивления при гелиевой температуре и убедиться, что зависимость  $\lg \rho \sim (T_0/T)^{1/2}$  сохраняется до 4.2 К.

Экстраполируя экспериментальные зависимости  $\rho(T)$  до пересечения с осью ординат при  $1/\sqrt{T} \rightarrow 0$ , мы определили предэкспоненциальный множитель  $\rho_0$ . Зависимость  $\rho_0 = f(T_0)$  приведена на вставке к рис. 1. Она напоминает так называемое правило Мейера—Нелдела, согласно которому в случае активационной электропроводности между предэкспоненциальным фактором  $\rho_0$  и энергией активации  $\epsilon$  существует корреляция типа  $\rho_0 = \rho_{00} \exp(-A\epsilon)$ , которая объясняется статистическим смещением уровня Ферми [15].

Заканчивая обсуждение температурной зависимости сопротивления, заметим, что хотя среди углеродосодержащих материалов зависимость  $\lg \rho \sim (T_0/T)^{1/2}$  также обнаружена в термообработанном полиакрилонитриле (ПАН) при  $T \leq 30 \text{ K}$  [7], но в исследованном нами пористом стекле с углеродистым наполнителем широта температурного диапазона наблюдаемой зависимости  $\lg \rho \sim (T_0/T)^{1/2}$ , а также величины константы  $T_0$  и радиуса локализации близки к значениям, наблюдаемым в гранулированных металлических пленках [12], а не в ПАН. Существование зависимости  $\lg \rho \sim (T_0/T)^{1/2}$  в интервале температур 4—300 К открывает большие перспективы для технического использования пористых стекол с углеродистым наполнителем, например, в качестве удобного термометра сопротивления с линейной шкалой в широком диапазоне температур.

Авторы благодарят Б. И. Шкловского за полезные обсуждения.

- [1] *Lea M. J., Dobbs E. R. Cryogenics*, 1973, vol. 13, N 2, p. 114—115.
- [2] *Adler D., Flora L. P., Schturia S. D. Sol. St. Commun.*, 1973, vol. 12, N 1, p. 9—12
- [3] *Watarajan V., Lamb J. D., Woollam J. A. J. Vac. Sci. Technol. A*, 1985, vol. 3, N 3, Pt 1, p. 681—685.
- [4] *Azzeer A. M., Silber L. M., Spain I. L., Patton C. E., Gobdberg H. A. J. Appl. Phys.*, 1985, vol. 57, N 7, p. 2529—2531.
- [5] *Crossman R. A. Polym. Eng. Sci.*, 1985, vol. 25, N 8, p. 507—513.
- [6] *Clarke R., Uner C. Adv. Phys.*, 1984, vol. 33, N 5, p. 469—566.
- [7] *Абдурахманов У., Забродский А. Г., Магзунов М. А., Умиров А. В. ФТТ*, 1986, т. 28, № 12, с. 3680—3686.
- [8] *Matsumura K., Takahashi A., Tsukamoto J. Synth. Met.*, 1985, vol. 11, N 1, p. 9—20.
- [9] *Sheng P. Phys. Rev. B*, 1980, vol. B-21, N 6, p. 2180—2195.
- [10] *Молчанова О. С. Натрпневоборосиликатные и пористые стекла. М.: Оборонгиз*, 1961. 159 с.
- [11] *Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука*, 1979. 416 с.
- [12] *Abeles B., Sheng P., Couffjs M. D., Arie Y. Adv. Phys.*, 1975, vol. 24, N 3, p. 407—461.
- [13] *Забродский А. Г., Зиновьева К. Н. ЖЭТФ*, 1984, т. 96, № 2, с. 727—742.
- [14] *Кэй Дж., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. М.: ГИФМП*, 1962. 247 с.
- [15] *Schumacher R., Thomas P. Sol. St. Commun.*, 1987, vol. 62, N 1, p. 15—18.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
11 января 1988 г.

УДК 537.635 : 541.515

*Физика твердого тела, том 30, в. 6, 1988*

*Solid State Physics, vol. 30, № 6, 1988*

## СПЕКТРЫ ДЭЯР СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В ОБЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕРАХ

*Н. Г. Квачадзе, Э. Е. Томашевский*

Метод ДЭЯР дает детальную информацию о сверхтонких взаимодействиях (СТВ) в парамагнитных соединениях. Хотя этот метод успешно применялся для изучения свободных радикалов в монокристаллах органических соединений, исследования полимерных радикалов практически не проводились [1]. В настоящей работе ставилась задача выяснения перспектив применения ДЭЯР для изучения строения макрорадикалов в полимерах.

С этой целью была разработана методика регистрации ДЭЯР на базе ЭПР спектрометра (Вариан V-4503), работающего на частоте 35 ГГц в режиме малой модуляции магнитного поля с частотой 100 кГц. Для создания радиочастотного (РЧ) магнитного поля внутрь объемного резонатора помещалась одновитковая катушка [2], через которую протекал РЧ ток с двойной амплитудой более 1 А. Напряженность РЧ магнитного поля модулировалась на частоте 200 Гц. При регистрации двойного резонанса усилительный тракт ЭПР спектрометра был включен по схеме, обычно применяемой для записи второй производной линии поглощения по магнитному полю. Спектры ДЭЯР регистрировали в первообразной форме путем медленного сканирования по радиочастоте в диапазоне 45—120 МГц при фиксированной настройке на максимум производной одной из компонент спектра ЭПР по магнитному полю и насыщающем уровне СВЧ мощности, поступающей в объемный резонатор.

Радикалы создавали рентгеновским облучением образцов диаметром 1—2 мм, дозы облучения не превышали 50 кДж/кг. Результаты измерений