

Галина В. Тихомирова *Galina.Tikhomirova@usu.ru*

Яна Ю. Волкова *Yana.Volkova@usu.ru*

Алексей Н. Бабушкин *Alexey.Babushkin@usu.ru*



Уральский государственный университет,
Кафедра физики низких температур, Екатеринбург

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ, ПРОЯВЛЯЮЩИЕСЯ В ПРОВОДИМОСТИ

XI Конференция молодых ученых "Проблемы
физики твердого тела и высоких давлений"

10-19 сентября 2010 Сочи

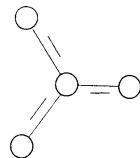


Содержание

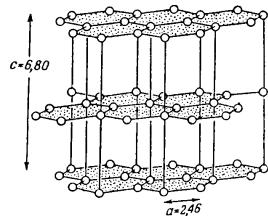
1. Введение.
2. Цель работы.
3. Методика.
4. Электрические свойства углеродных материалов (графит, фуллерит, углеродные нанотрубки) при давлениях до 50 ГПа.
5. Выводы

Введение

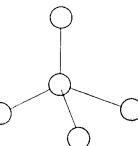
sp^2



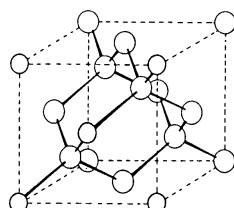
graphite



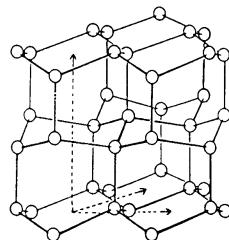
sp^3



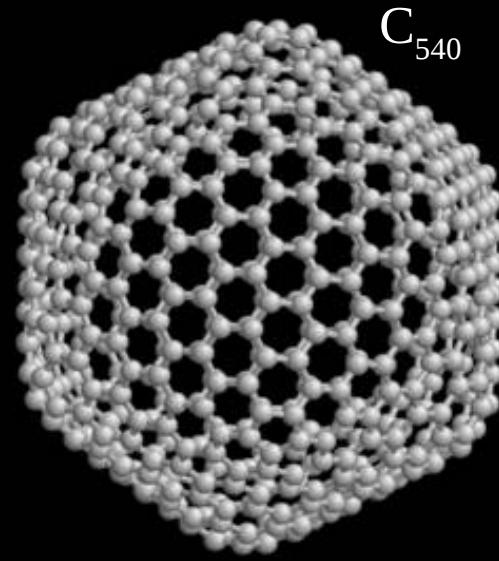
cubic diamond



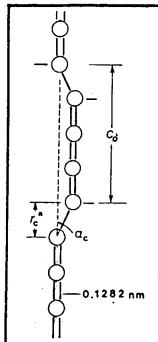
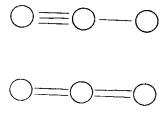
hexagonal diamond



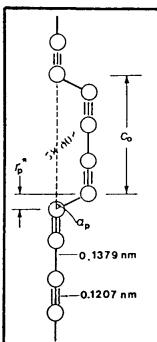
C_{540}



sp

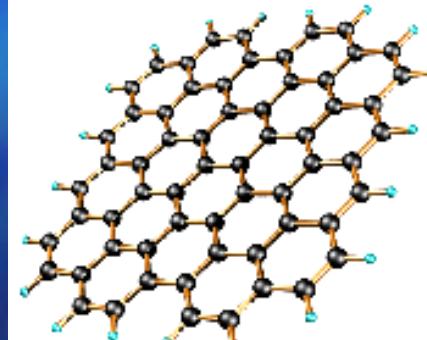


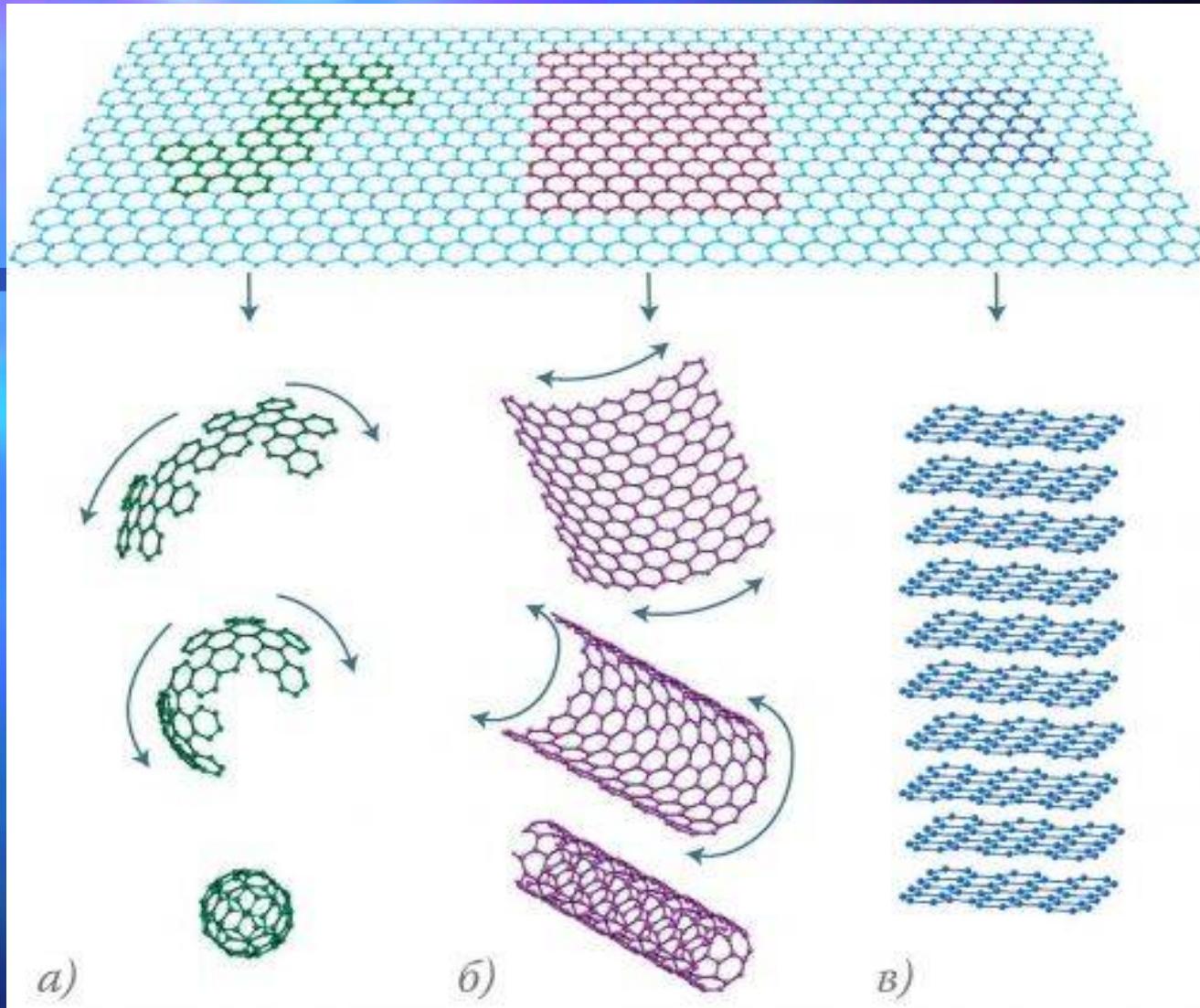
cumulene
carbyne



polyyne
carbyne

graphene





A. K. GEIM AND K. S. NOVOSELOV *Nature materials* | VOL 6 |
MARCH 2007 | w.nature.com/naturematerials

- Углеродные материалы привлекают повышенный интерес из-за уникальной комбинации физических свойств и возможности многочисленных практических приложений.
- Основное внимание исследователей уделялось, в основном, структурным исследованиям при высоких давлениях. В большинстве работ образцы предварительно спекались при высоких давлениях и температурах, т.е. исследовались фактически новые материалы, а не исходный материал в процессе приложения давления и температуры.
- Исследование проводимости как чувствительного параметра может дать информацию о возникновении фазовых переходов различного типа. Изучение зависимости проводимости от времени дает возможность изучения кинетики инициированных давлением фазовых переходов, которую весьма трудно исследовать другими методами. Отметим, что при структурных исследованиях фактор времени чаще всего остается вне зоны внимания экспериментаторов. Таким образом, исследования явлений переноса могут дать дополнительную и существенную информацию о фазовых переходах при высоких давлениях.

В настоящей работе электропроводность углеродных материалов исследовалась в процессе изменения давления и/или температуры на исходных образцах, не подвергавшихся после синтеза никакой обработке сжатием и высокими температурами.

Цель работы:

- Сравнительное исследование влияния высоких давлений (15–50 ГПа) на величину и время релаксации проводимости исходных C_{60} , графита и углеродных нанотрубок в интервале температур от 77 до 450 К.

Метод

Камера высокого давления с алмазными наковальнями из поликристаллических алмазов «карбонадо»

Л.Ф. Верещагин, Е.Н. Яковлев, Т.Н.Степанов, К.Х.Бибаев, Б.В. Виноградов, *Письма в ЖЭТФ*, 16, N 4, 240 (1972).



View of pressure cell



Conic and plane anvils

Образцы

- Фуллерит C_{60}
- Графит марки ОСЧ
- Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ), полученные тремя способами: термического распыления графита (содержание ОУНТ $\sim 70\%$), газофазного химического осаждения (содержание ОУНТ $\sim 80\%$) и методом HiPco (содержание ОУНТ $\sim 90\%$).

Барические зависимости сопротивления

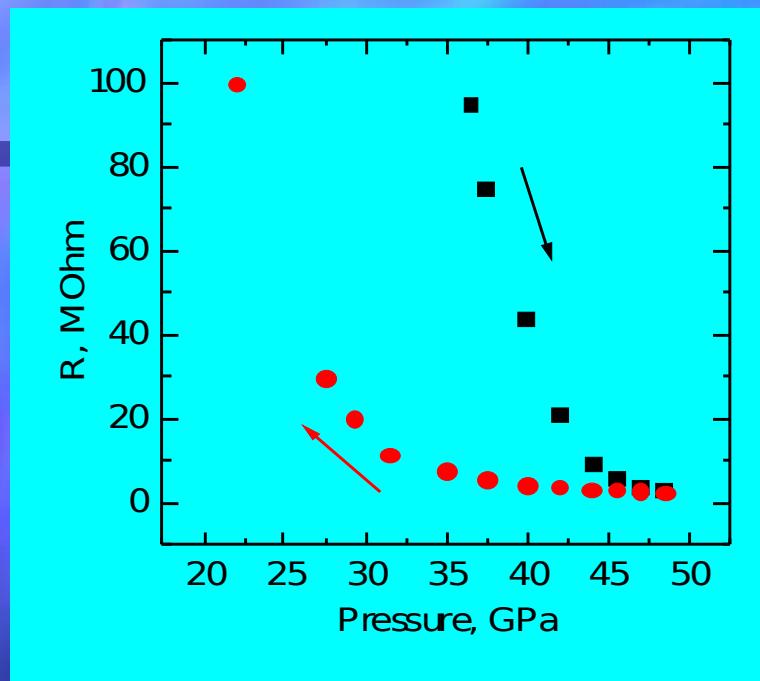


Рис. 1 Барическая зависимость сопротивления C_{60} при комнатной температуре.

Фуллерен: при увеличении давления от 36 до 49 ГПа сопротивление уменьшается почти на два порядка. Наличие гистерезиса указывает на существование фазового перехода 1-го рода.

Графит: сопротивление мало и меняется значительно слабее.

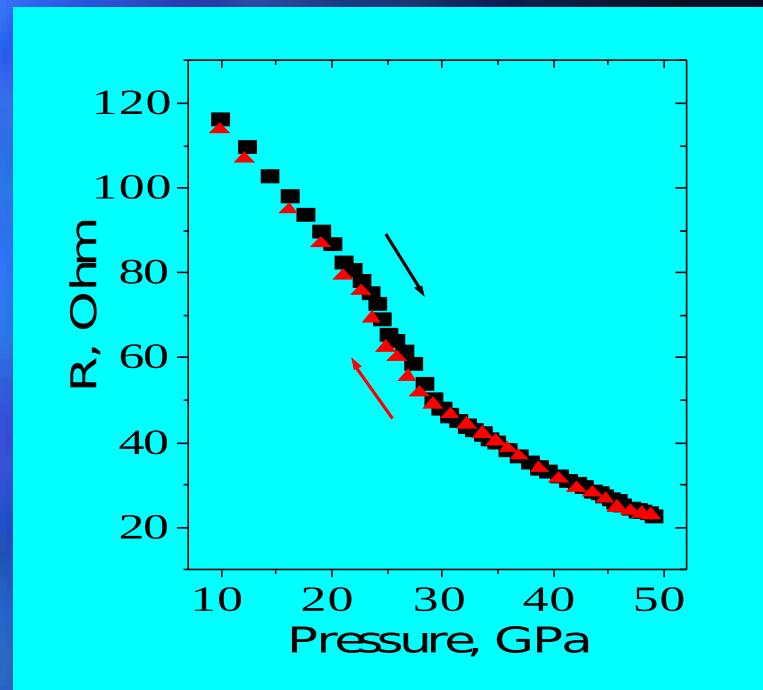


Рис. 2 Барическая зависимость сопротивления графита при комнатной температуре.

Барические зависимости сопротивления

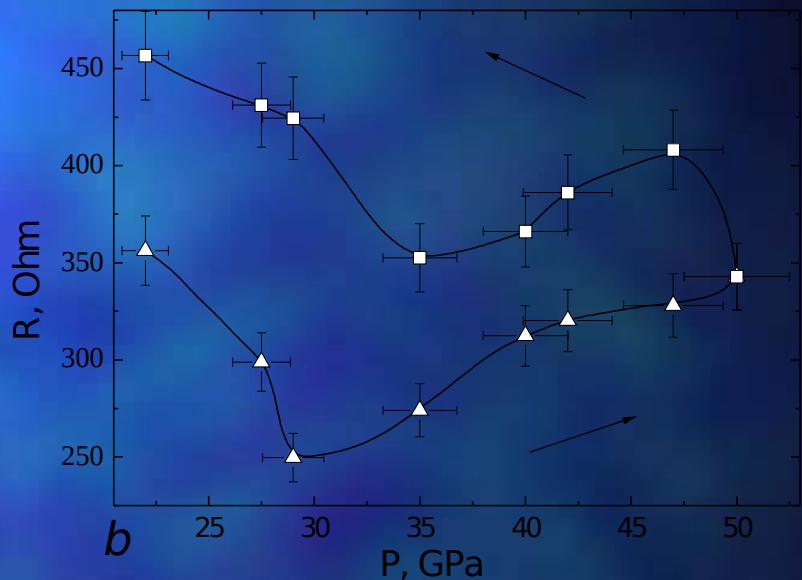
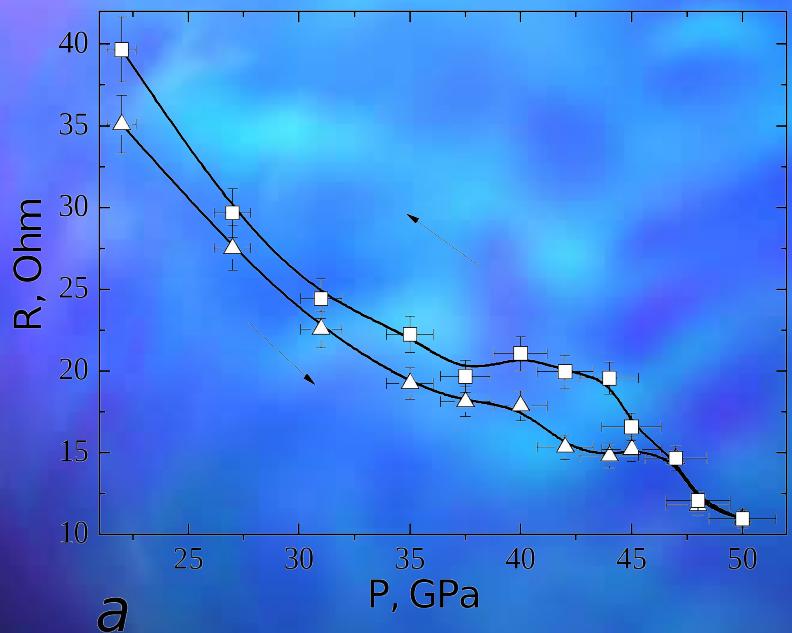


Рис. 3 Барическая зависимость сопротивления для образцов с содержанием 80% (а) и 90% (б) ОУНТ.

Треугольники – увеличение давления, квадраты – последующее уменьшение.

Температурные зависимости сопротивления

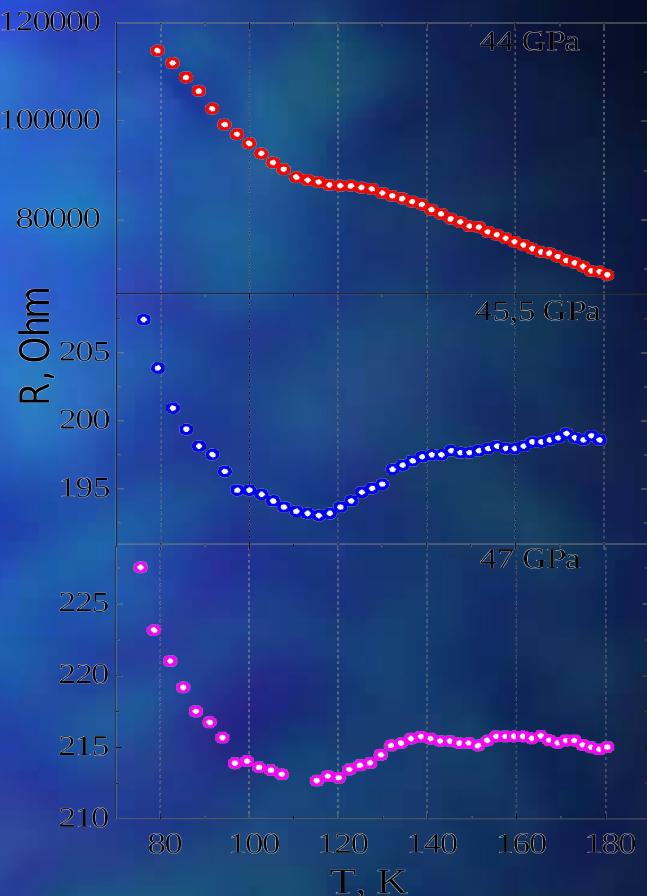
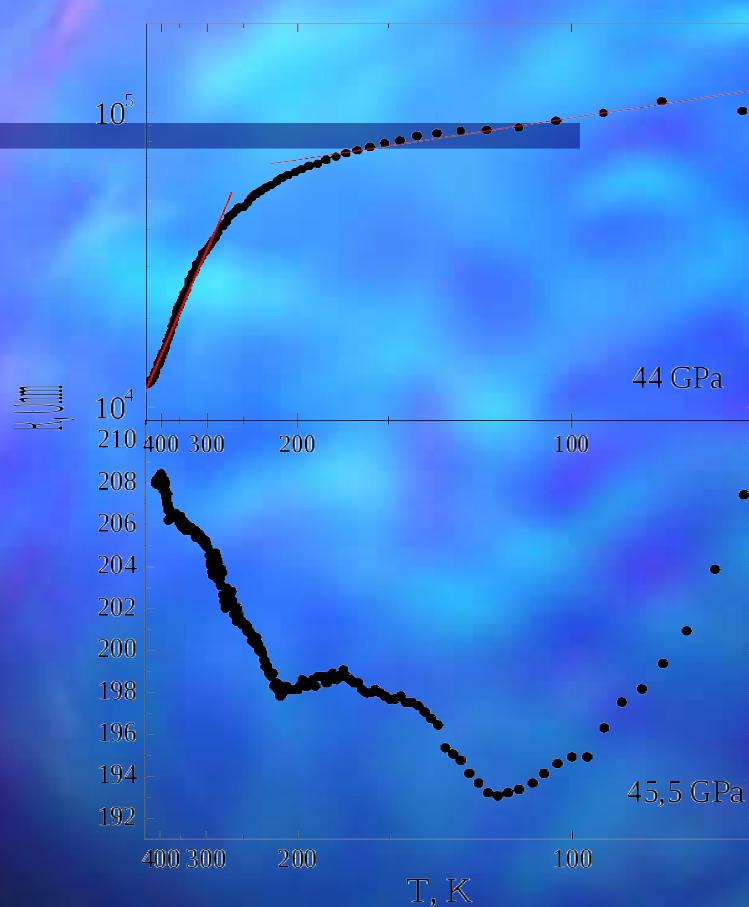
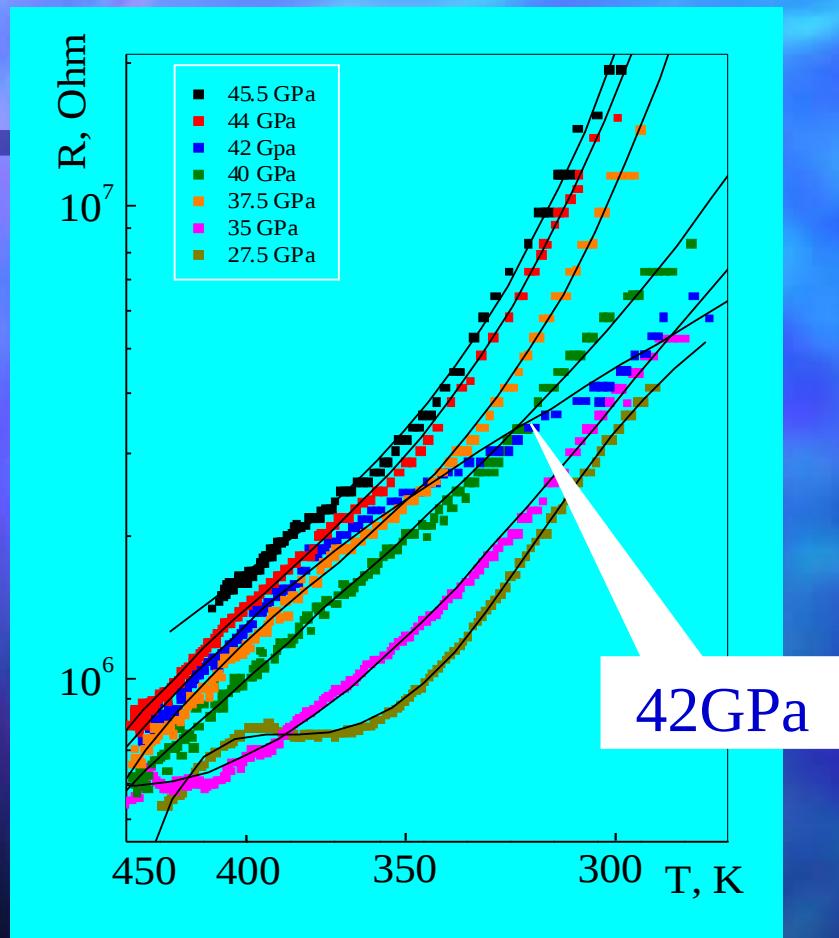


Рис. 4 Температурные зависимости сопротивления C_{60} при разных давлениях. Первоначальное приложение давления.

Температурные зависимости сопротивления



Дополнительная выдержка под давлением (около недели) приводила к резкому росту сопротивления. При этом температурная зависимость сопротивления C₆₀ становилась активационной во всем исследованном интервале температур.

При температурах от 325 до 345 K (для разных давлений) происходило изменение энергии активации. Видно также, что в интервале давлений 35-44 ГПа (42 ГПа для приведенной серии) в поведении энергии активации имеется существенная особенность.

Рис. 5 Температурные зависимости сопротивления фуллерена при разных давлениях после длительной обработки давлением и температурой.

Температурные зависимости сопротивления

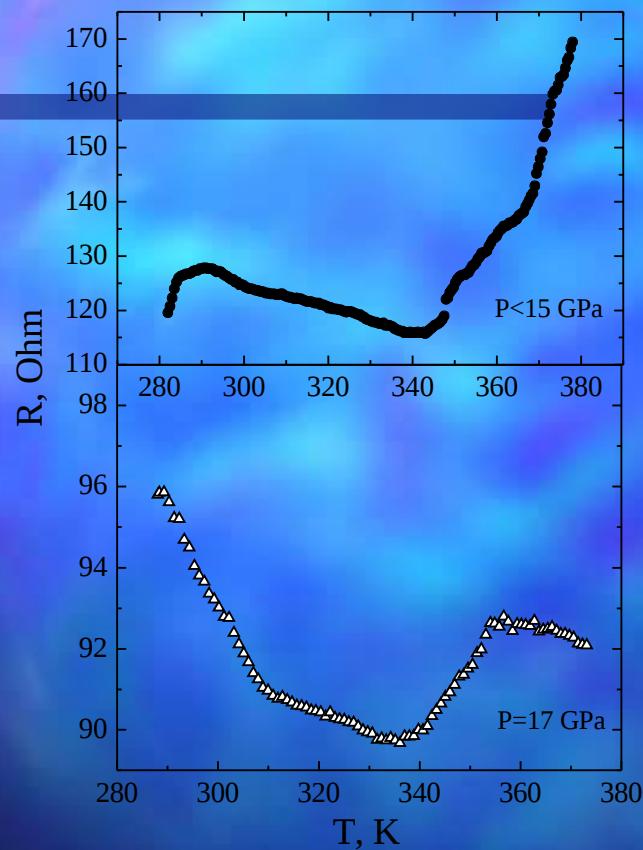


Рис. 6 Температурные зависимости сопротивления графита при давлении ниже 15 и при 17 ГПа.

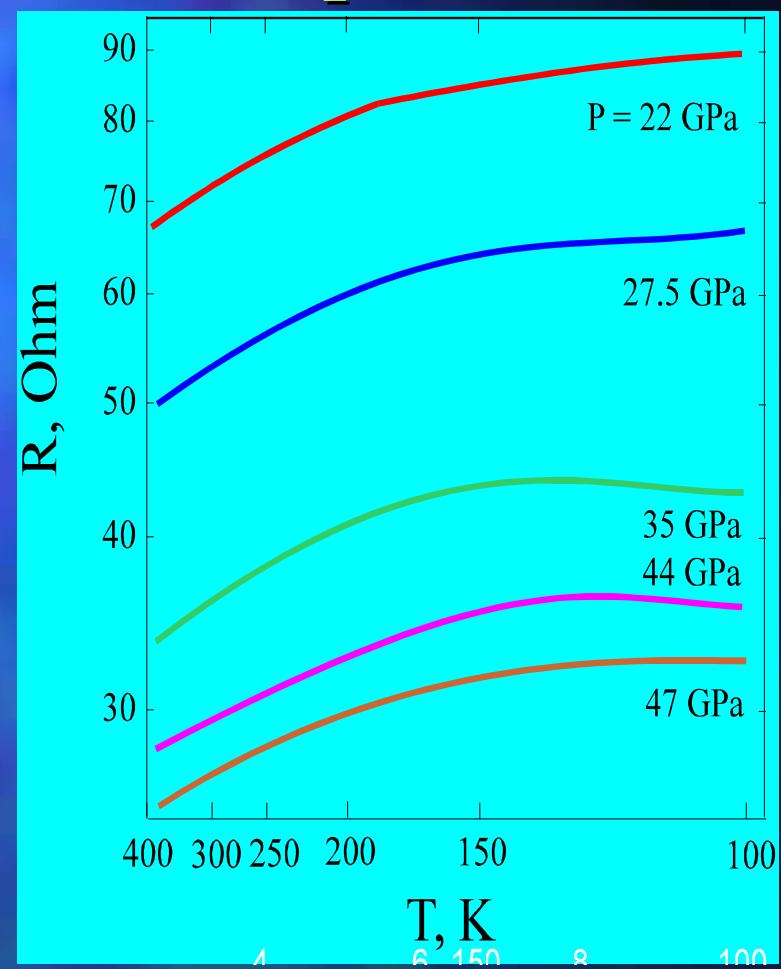


Рис. 7 Температурные зависимости сопротивления графита при разных давлениях в координатах $(\log R, 1/T)$.

Температурные зависимости сопротивления

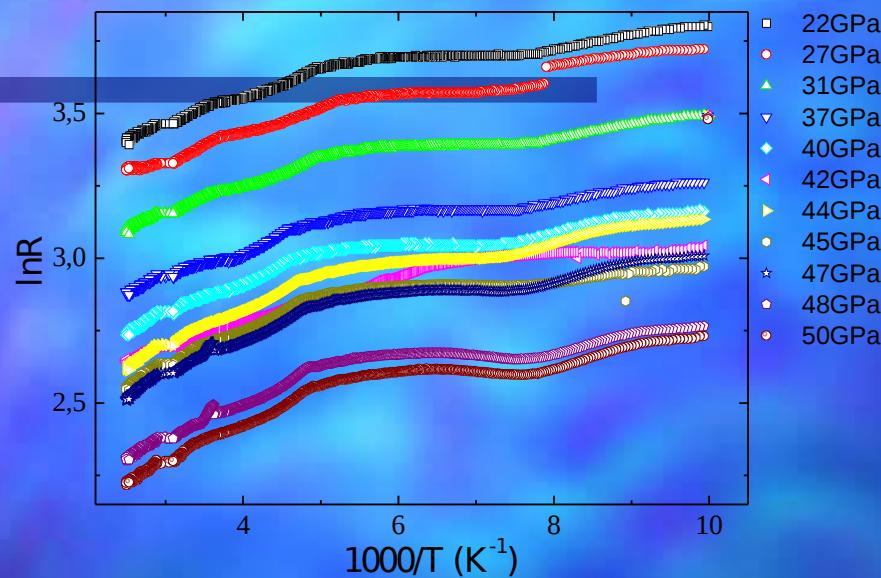


Рис. 8 Температурные зависимости сопротивления образцов с содержанием ОУНТ 80% при разных давлениях

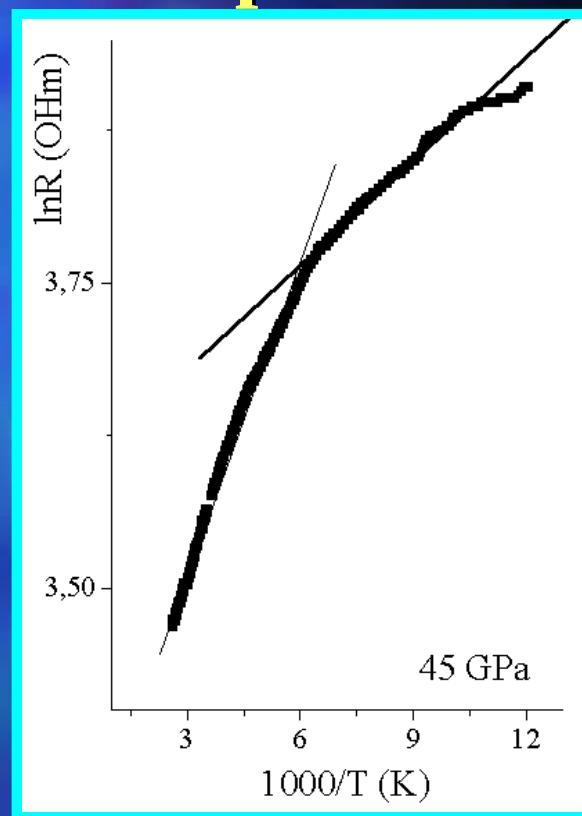


Рис. 9. Зависимости логарифма сопротивления от обратной температуры для образца с 70% содержанием ОУНТ.

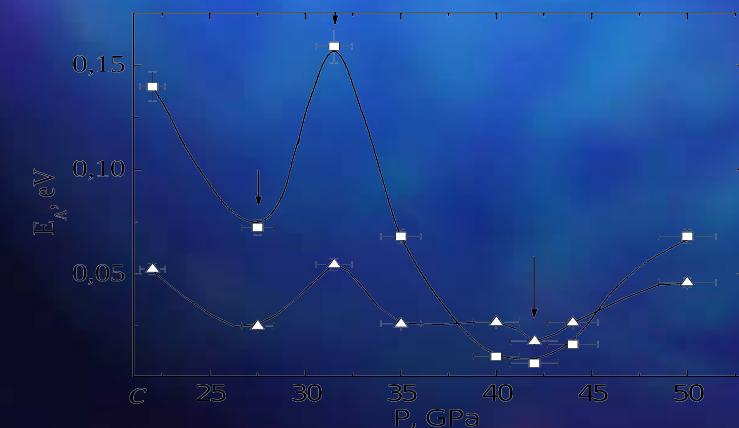
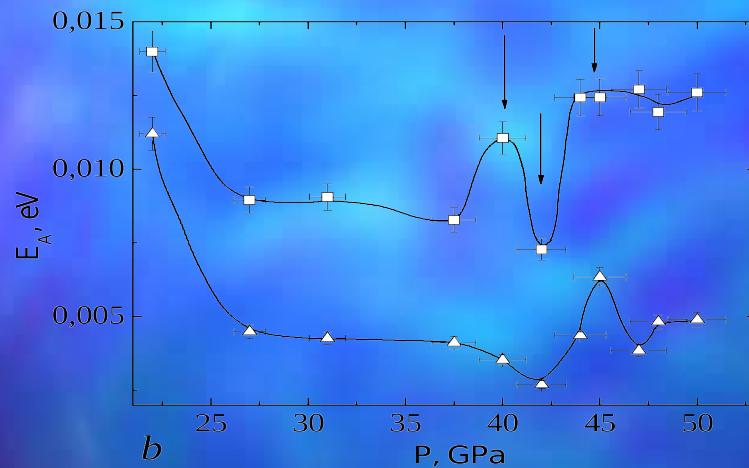
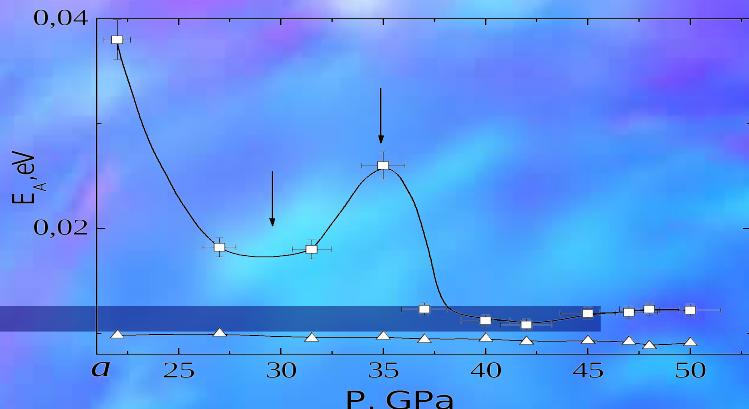
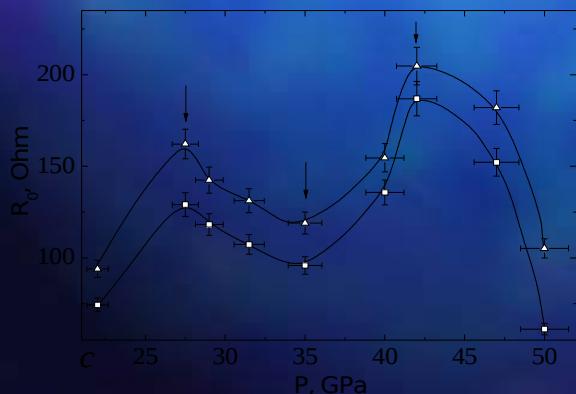
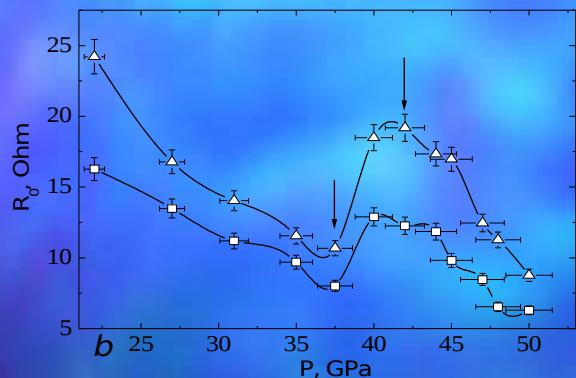
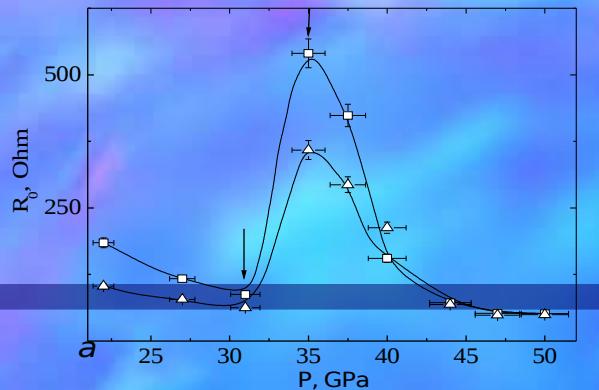


Рис. 10 Барические зависимости энергии активации образцов с 70% -м (a), 80- (b) и 90% -м содержанием ОУНТ для двух температурных интервалов.

Квадратами обозначены значения энергии активации при $T < 250$ К, треугольниками – при $T > 250$ К.



$$R = R_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)$$

Рис. 11 Барическая зависимость коэффициента R_0 для двух температурных интервалов для образцов с 70% (а), 80% (б) и 90% (в) ОУНТ соответственно.
 Треугольники при $T < 250$ К
 Квадраты при $T > 250$ К.

Зависимость сопротивления от времени

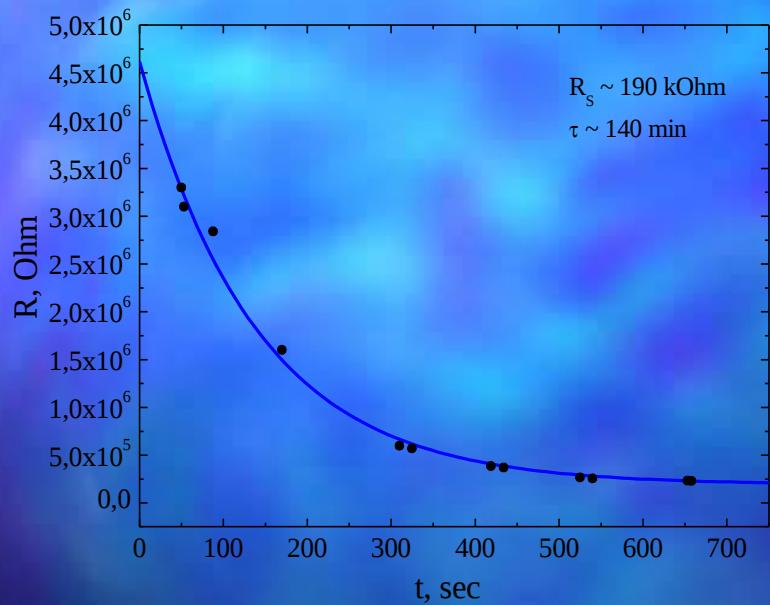


Рис. 12 Зависимость сопротивления C_{60} от времени после увеличения давления от 47 до 49 ГПа. Комнатная температура.

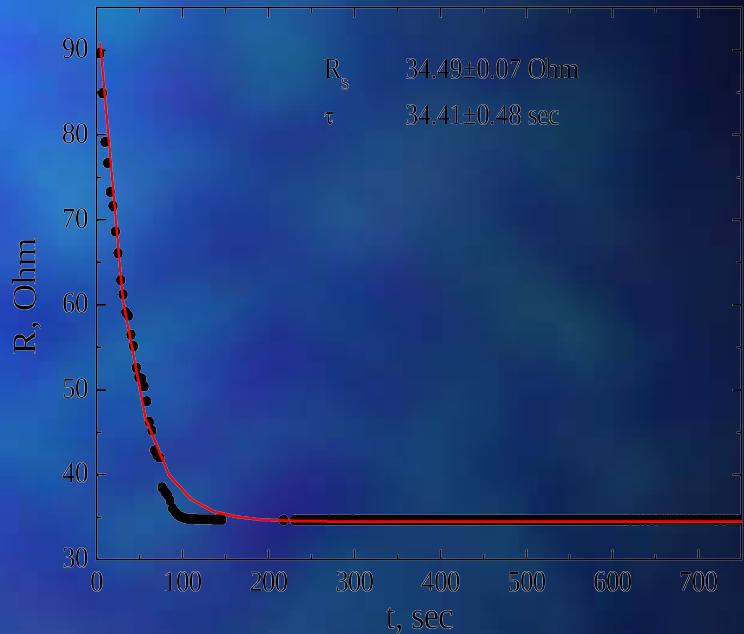


Рис. 13 Зависимость сопротивления графита от времени после увеличения давления от 17 до 47 ГПа. Комнатная температура.

Выводы:

1. В процессе обработки давлением и температурой фуллерен испытывает последовательность фазовых превращений. Эти фазы сильно отличаются как по величине сопротивления (от сотен Ом до сотен МОм), так и по его температурной зависимости. Предложена схема фазовых превращений фуллерена под действием высоких давлений и/или температур:

молекулярный кристалл C_{60} (гцк-структура) \Rightarrow полимерные 2D и 3D проводящие фазы \Rightarrow смесь полимерных и аморфных фаз \Rightarrow аморфная фаза.

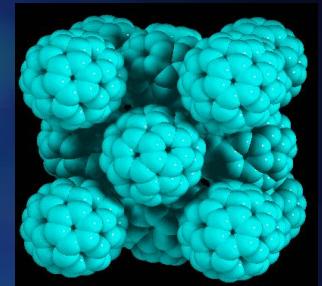
Эти переходы происходят с большими временами релаксации.

2. Определено время релаксации сопротивления фуллерена после изменения давления, оно составляет ~ 140 мин. Зависимость критических давлений от условий и длительности предварительной обработки фуллерена давлением и температурой, а также размытый характер фазовых переходов связываются с большой длительностью этих переходов.

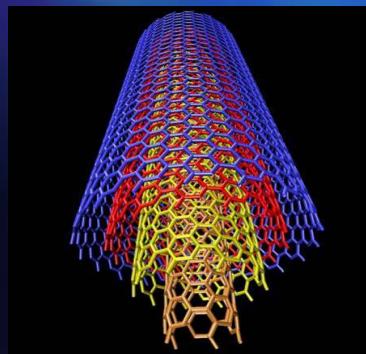
Выводы:

3. Высокое, по сравнению с графитом, сопротивление фуллерена при высоких давлениях и значительное различие температурных зависимостей R показывает, что при давлениях до 50 ГПа в исследованном интервале температур "графитизации" фуллерена не происходит, а фуллерен и графит сохраняют некоторые особенности их микроструктуры.
4. Обнаружен ряд особенностей в поведении электрических характеристик образцов ОУНТ (электросопротивления и активационной энергии) в интервале давлений 27 – 42°ГПа. В образцах с большим содержанием ОУНТ эти особенности выражены сильнее. Наблюдаемые изменения электрических свойств необратимы.

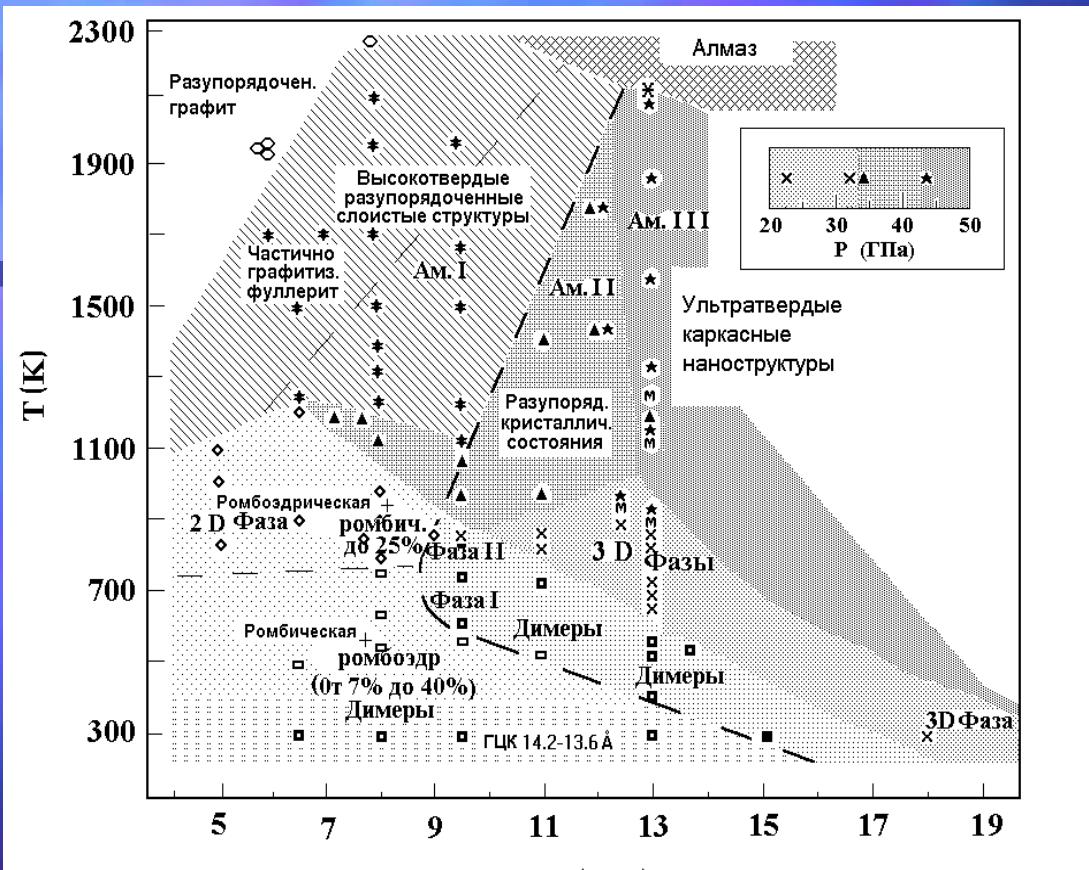
Работа выполнена при частичной поддержке грантов
РФФИ №°09-02-01316-а и 10-02-96036-р_урал.



Спасибо за внимание



Неравновесная (Р-Т) диаграмма различных кристаллических фаз и аморфных состояний C_{60} . На врезке показана часть этой диаграммы для P до 50 ГПа при 300 K

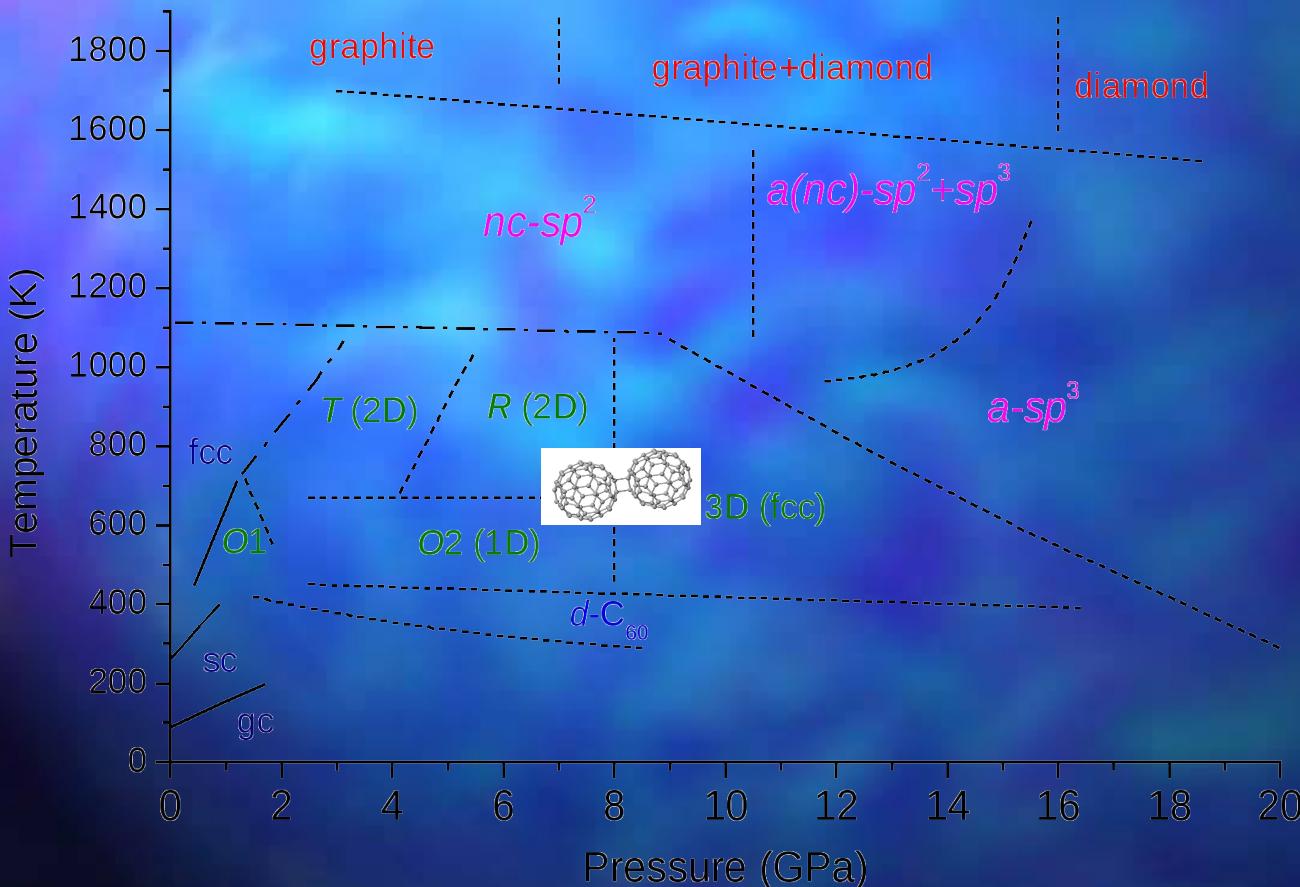


[Серебряная Н.Р. Полимеризованные структуры сверхтвердых фаз C_{60}

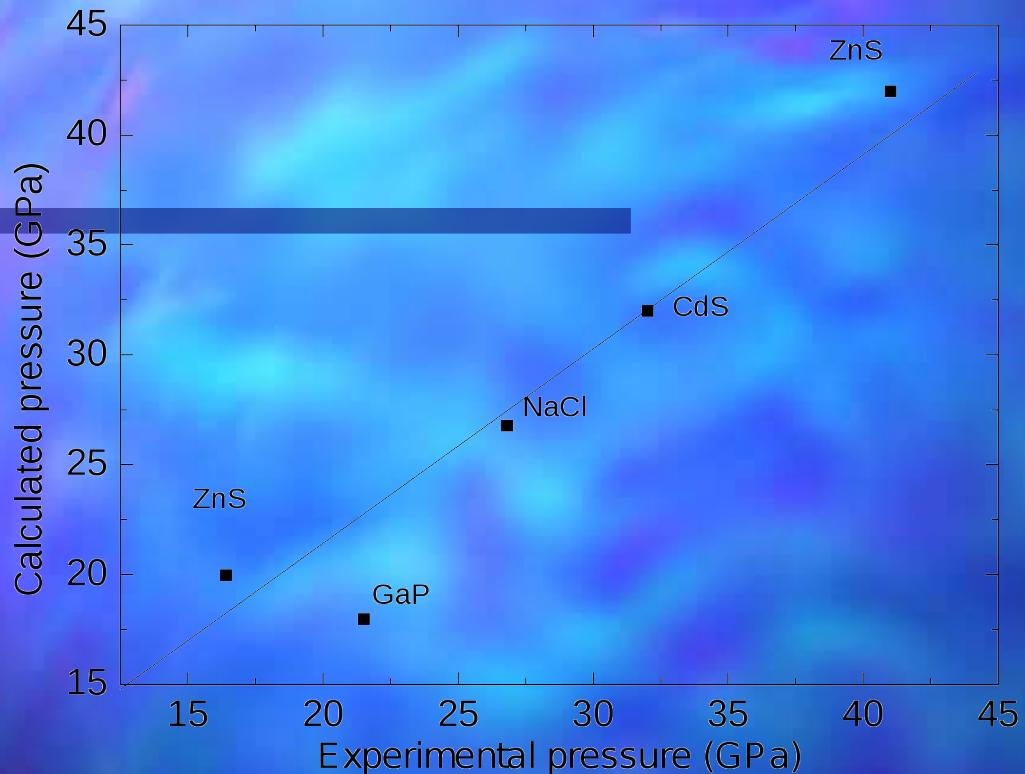
Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук, Москва 2001 46 с. 1

Fullerene C₆₀ : Pressure-temperature transitional (kinetic) diagram

(A.G. Lyapin, Institute for High Pressure Physics, Russian Academy of Sciences, Troitsk, Moscow region, 142190, Russia)



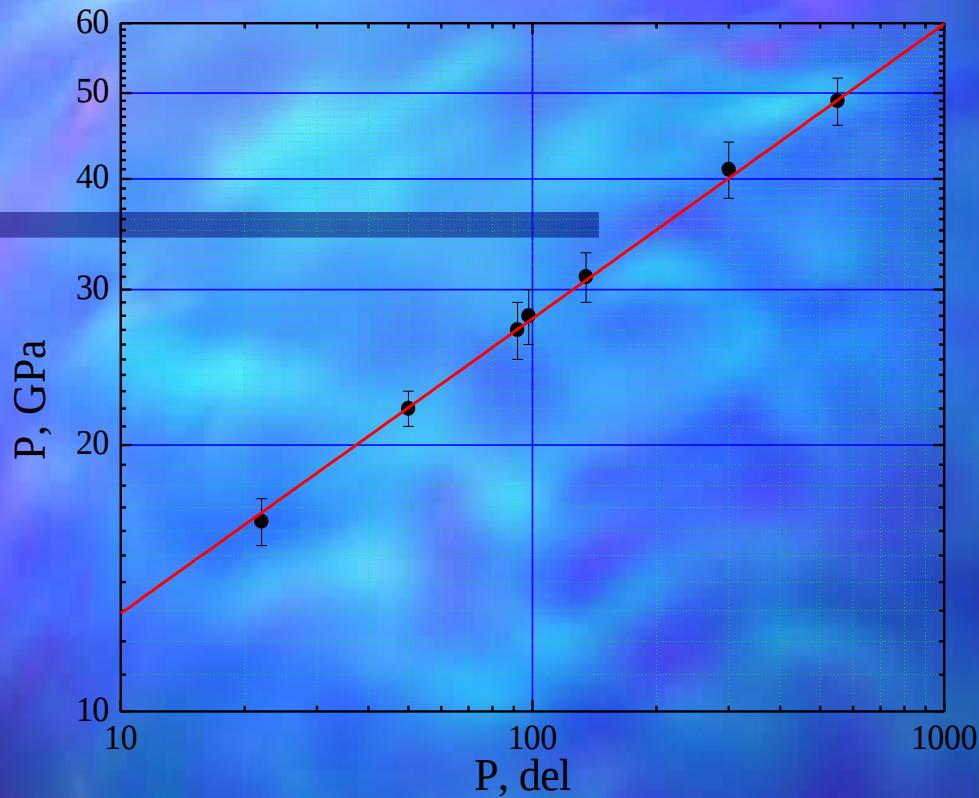
fcc, sc, gc – мономерные фазы C₆₀
d-C₆₀ – димерные фазы C₆₀
1D, 2D, 3D – полимеризованные фазы C₆₀
sp²-sp³ – атомарные аморфные и нанокристаллические фазы углерода
Графит и алмаз – стабильные фазы углерода



Соответствие давлений, рассчитанных и определенных другими методами, для некоторых материалов.

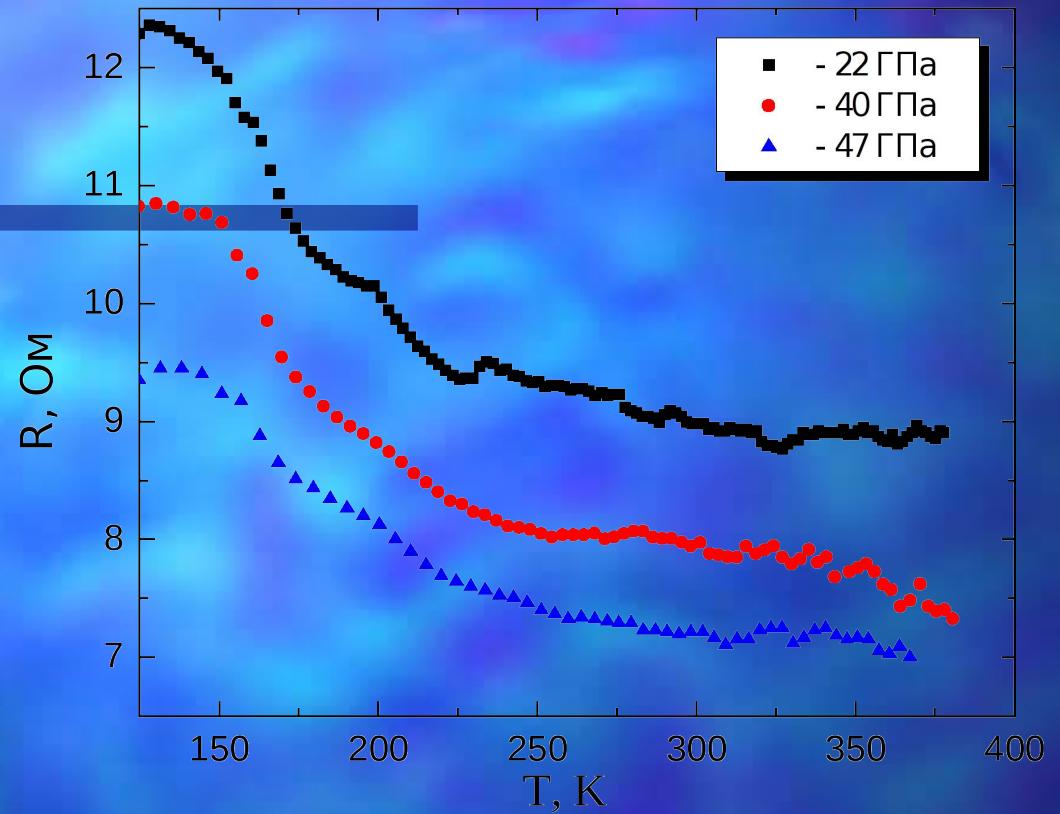
Калибровка достигаемых в КВД с давлений, в наковальнями типа наковальнями “закругленный конус - плоскость” из АСПК, проводилась двумя методами: по известным давлениям фазовых переходов в различных материалах и по расчету с использованием данных работы

[А.П. Макушкин Исследование напряженно -деформированного состояния поли-мерного слоя при внедрении в него сферического индентора. Трение и износ, 1984, том 5, в. 5, стр. 823-832.].



Калибровочная зависимость давления от приложенной силы.

Градуировочная зависимость, полученная по точкам фазовых переходов в указанных выше материалах (точки). График построен в логарифмических координатах. Прямая линия – аппроксимация зависимостью $P \sim F^{1/3}$. Видно, что экспериментальные величины давления с хорошей точностью аппроксимируются кубическим корнем из приложенной силы. Это дает возможность определять величину давления в той области приложенного усилия, где данные о фазовых переходах отсутствуют. Отметим, что при небольших усилиях может сказываться трение покоя элементов экспериментальной установки.



Температурные зависимости сопротивления наковален, замкнутых через алюминиевую фольгу.