Письма в ЖЭТФ, том 99, вып. 4, с. 263 – 267 © 2014 г. 25 февраля

Скачок электропроводности ударно-сжатого стеклоуглерода

А. М. Молодец[1], *А. А. Голышев, А. Н. Емельянов, Ю. М. Шульга, В. Е. Фортов*

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Россия

Поступила в редакцию 20 декабря 2013 г.

Исследован эффект воздействия высоких динамических давлений на электропроводность аморфной проводящей фазы углерода (стеклоуглерода). Электропроводность образцов стеклоуглерода измерена в условиях ступенчатого ударного сжатия и последующей разгрузки. История ударно-волнового нагружения стеклоуглерода рассчитана на основе разработанных полуэмпирических уравнений состояния. Показано, что в фазе сжатия при давлении 45(5) ГПа электропроводность образцов стеклоуглерода скачкообразно уменьшается на два порядка. В фазе разгрузки происходит частично обратимое изменение электропроводности образца аморфного углерода. Зарегистрированный эффект истолкован как следствие частично обратимого физико-химического превращения ударносжатого аморфного углерода.

DOI: 10.7868/S0370274X14040134

1. Введение. Как известно, одной из аллотропных аморфных модификаций углерода является стеклоуглерод. Стеклоуглерод обладает своеобразными свойствами (см. [1, 2]). Основная часть углеродных атомов в нем находится в состоянии sp^2-гибридизации. Стеклоуглерод проводит электрический ток: его электропроводность находится на уровне 200 $(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$. При этом он обладает полупроводниковыми свойствами.

Под действием высоких статических давлений гибридизированные состояния углеродных атомов стеклоуглерода изменяются [3]. В указанной работе изучалась эволюция спектров характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ) в стеклоуглероде при увеличении и последующем уменьшении давления. Было показано, что в изотермических (300 К) условиях при достижении давлений 45 ГПа стеклоуглерод остается аморфным, но в его спектрах ХПЭЭ исчезает пик, обусловленный возбуждением π-плазмонов. При уменьшении давления этот пик вновь появляется. Согласно цитируемой работе полученный результат означает, что атомы углерода обратимо переходят из состояния sp^2-гибридизации в состояние sp^3-гибридизации. Соответственно стеклоуглерод при изотермическом статическом сжатии обратимо превращается в новый сверхтвердый материал–аморфный алмаз.

Близкий результат был получен в [4] при исследовании образцов графитовых нанолистов, обработанных ударными волнами с амплитудой 54–65 ГПа. В этой статье сообщается об ударно-волновом синтезе прозрачных графитовых микроплиток в результате ударного сжатия и быстрой последующей закалки графитовых нанолистов. Спектры ХПЭЭ графитовых микроплиток по мере увеличения давлений ударного сжатия проявляют тенденцию к уменьшению интенсивности пика π-плазмонов. В [5] проведено моделирование перехода атомов стеклоуглерода из состояния sp^2-гибридизации в состояние sp^3-гибридизации по мере увеличения давления в диапазоне 0–79 ГПа. Результаты теоретической работы [5] согласуются с выводами экспериментальной работы [3]. Вместе с тем среди публикаций, посвященных рассматриваемому вопросу, следует отметить работы [6, 7]. В них изучались спектры комбинационного рассеяния стеклоуглерода при его изотермическом сжатии в алмазных наковальнях. В отличие от [3] в [6, 7] не обнаружено заметного изменения типа химической связи между атомами в стеклоуглероде вплоть до 44 ГПа в [6] и до 60 ГПа [7]. Таким образом, вопрос об изменении гибридизации атомов стеклоуглерода под действием высоких давлений в условиях изотермического сжатия при комнатной температуре требует дальнейших исследований.

Что же касается исследований превращения стеклоуглерода в условиях высоких давлений ударного сжатия, то в доступной литературе такие работы не обнаружены. Вместе с тем известно (см., например, [4]), что сочетание высоких давлений, температур и коротких времен, присущих динамическому нагружению, позволяет достигать труднодоступных областей фазовой диаграммы и в ряде случаев извлекать экспериментальную информацию о процессе образования новых фаз веществ при высоких давлениях

[1] e-mail: molodets@icp.ac.ru

и температурах. Одной из экспериментальных методик исследования свойств ударно-сжатых веществ является методика измерения их электропроводности *in situ* (см. [8, 9]). С помощью этой методики в [10] исследован процесс изменения электропроводности графита в ударных волнах. В результате показано, что в области полиморфного перехода графит–алмаз электропроводность образцов графита резко уменьшается.

Можно предположить, что гипотетический аморфный углерод в sp^3-состоянии из [3] является диэлектриком. Если же при ударном сжатии происходит превращение стеклоуглерода, аналогичное [3], то его электропроводность подобно электропроводности графита из [10] при давлении перехода скачкообразно понизится. В связи с этим в представляемой работе проведены измерения электропроводности ударно-сжатого стеклоуглерода с целью нахождения области и характера превращения аморфного углерода при высоких давлениях ударного сжатия.

2. Материал для исследований. В исследованиях использовался стеклоуглерод марки СУ-2000, соответствующий ТУ 1916-027-27208846-01 и приобретенный в ООО "ЮгТехСнаб". Измеренная начальная плотность образцов составляла $\rho_{00} = 1.55(2)$ г/см^3.

Исходные образцы материала СУ-2000 представляли собой аморфный углерод, что подтверждается дифрактометрическими измерениями (см. рис. 1). Измерения проводились в АЦКП ИПХФ РАН на

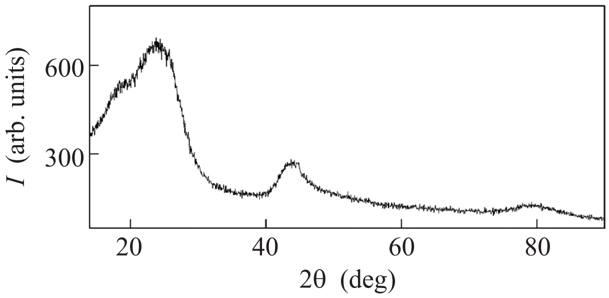

Рис. 1. Дифрактограмма исходного стеклоуглерода СУ-2000

рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М. При этом использовалось CuK_α излучение с длиной волны 1.5406 Å. Дифрактограмма *1* на рис. 1 представляет собой составную кривую. В диапазоне углов $2\theta \approx 15^\circ - 30^\circ$ запись получена с использованием медной кюветы, которая обеспечивает постоянный фон в этом диапазоне углов. В диапазоне $2\theta \approx 30^\circ - 90^\circ$ применялась кварцевая кювета, которая обеспечивает постоянный фон в этом втором диапазоне углов. Как видно, дифрактограмма не содержит интенсивных узких пиков, характерных для кристаллов. Она состоит из четырех аморфных составляющих с максимумами $2\theta_{\max}$ при 17.6°, 24.6°, 44° и 80°.

3. Постановка эксперимента и результаты измерения электропроводности стеклоуглерода при ступенчатом ударном сжатии. Эксперименты по измерению электропроводности образцов во время ступенчатого ударного сжатия были выполнены по традиционной схеме [8, 9]. Измерительная ячейка включала (см. рис. 2a) образец стекло-

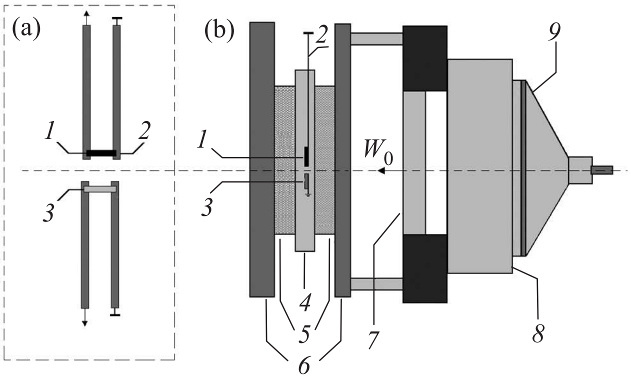

Рис. 2. Постановка эксперимента по измерению электропроводности образцов при ступенчатом ударном сжатии. (a) – Измерительная ячейка: *1* – образец, *2* – медный токовод, *3* – манганиновый датчик. (b) – Генератор ступенчатого ударного нагружения образцов: *4* – ТВС-среда, *5* – вольфрамовые пластины толщиной 1.49 мм, *6* – стальные (сталь 12Х18Н10Т) пластины толщиной 2.5 и 4.92 мм, *7* – стальной ударник, *8* – заряд взрывчатого вещества (ВВ), *9* – взрывная линза

углерода *1*. Начальная проводимость образца σ_0 составляла $\sigma_0 = 6.9\,\mathrm{Ом}^{-1}$. Образец представлял собой тонкую пластину ($1.1\times5\times23$ мм^3), противоположные узкие грани которой электролитически покрывались слоем меди. К этим граням припаивались медные тоководы *2* толщиной 20 мкм. Симметрично образцу располагался манганиновый датчик *3*. Детали *1*, *2* и *3* помещались между тефлоновыми пленками *4*, склеенными вакуумной смазкой (ТВС-среда). Затем слойка *4* помещалась между двумя вольфрамовыми пластинами *5*, граничащими со стальными пластинами *6*.

Измерительная ячейка нагружалась с помощью генератора ступенчатого ударного сжатия, показанного на рис. 2b. Стальной ударник *7* толщиной 3.5 мм разгонялся продуктами плоской детонационной волны в заряде ВВ *8*, которая инициировалась взрывной линзой *9*. Скорость ударника W_0 в момент столкновения с мишенью составляла $W_0 = 2.6(1)$ км/с. Свойства и функционирование используемого генератора, обеспечивающие ступенчатое ударное нагружение образцов, заделка датчиков и электрические свойства ТВС-среды, а также применяемая в данной работе калибровка манганинового датчика подробно описаны в [11].

Измерения электропроводности образца производилось по мостовой схеме. Во время нагружения через образец *1* и манганиновый датчик *3* пропускался постоянный ток $J_0 = 9.9(1)$ А от двух независимых импульсных источников тока. В эксперименте измерялись профили (зависимости от времени t) изменения напряжения разбалансировки моста $\Delta U = \Delta U(t)$. Профиль электросопротивления образца определялся как $R(t) = R_0 + k\Delta U$, где k – предварительно определяемый калибровочный коэффициент. Профиль электропроводности образца $\sigma = \sigma(t)$ рассчитывался как $\sigma = 1/R(t)$. Типичная экспериментальная осциллограмма $\sigma = \sigma(t)$ показана на рис. 3a (кривая *1*).

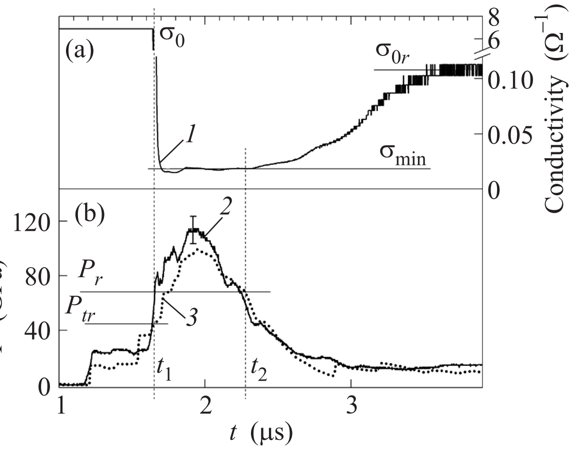

Рис. 3. Профили проводимости (a) и давления (b) в условиях ступенчатого ударного сжатия аморфного углерода: *1* – экспериментальная осциллограмма электропроводности стеклоуглерода, *2* – показания манганинового датчика давления, расположенного в ТВС-среде рядом с образцом, *3* – расчетный профиль давления в образце стеклоуглерода. Ось времени для обоих рисунков общая

В данной работе манганиновый датчик регистрировал давление в окружающей ТВС-среде (кривая *2* на рис. 3b). Точность работы манганинового датчика не хуже 10 %. Поскольку работа такого датчика основана на измерении электропроводности образца манганина, размеры которого примерно равнялись размерам образца стеклоуглерода, величина 10 % была принята и для характеристики точности измерения электропроводности стеклоуглерода.

В анализе истории нагружения исследуемого образца стеклоуглерода манганиновый датчик служил лишь в качестве отметчика времени для "привязки" расчетного профиля давления к экспериментальному профилю проводимости образца. Расчет давления в образце осуществлялся в рамках одномерного гидрокода. Гидрокод был разработан на основе [12] и предоставлен В.В. Кимом. Для замыкания системы уравнений Эйлера использовались собственные полуэмпирические уравнения состояния в форме [13]. (Полуэмпирическое уравнение состояния стеклоуглерода представлено в приложении.) Расчетный профиль давления в образце стеклоуглерода для эксперимента рис. 2b показан кривой *3* на рис. 3b.

4. Обсуждение результатов. Из рис. 3 видно, что на начальных участках фазы сжатия при давлениях 10–40 ГПа электропроводность стеклоуглерода не изменяется, оставаясь равной своему начальному значению $\sigma_0 \approx 7\,\text{Ом}^{-1}$. Однако в момент времени t_1 она скачкообразно уменьшается примерно в 500 раз, изменяясь от начального значения σ_0 до минимального значения $\sigma_{\min} \approx 0.015\,\text{Ом}^{-1}$. Этот эффект был зарегистрирован в серии из трех экспериментов. При этом величина $\sigma_0/\sigma_{\min}$ изменялась от эксперимента к эксперименту не более чем на 10 %. Скачок электропроводности происходит в течение малого промежутка времени $2\Delta t \approx 0.1$ мкс. Сопоставление профиля проводимости *1* с расчетным профилем давления *3* позволяет заключить, что давление P_{tr} в образце в моменты времени $t_1 - \Delta t$, $t_1 + \Delta t$ и t_1 составляет, соответственно, $P = P_{tr} = 45$, 40 и 50 ГПа. Таким образом, можно сказать, что давление, при котором происходит скачкообразное уменьшение электропроводности стеклоуглерода, составляет величину $P_{tr} = 45(5)$ ГПа.

Следует также отметить, что согласно [11] в области 100 ГПа первоначально непроводящая окружающая образец стеклоуглерода ТВС-среда приобретает электропроводность на уровне $\sim 0.05\,\text{Ом}^{-1}$. Поэтому величина $\sigma_{\min} \approx 0.015\,\text{Ом}^{-1}$ является оценкой сверху, т.е. проводимость ударно-сжатого до 100 ГПа образца стеклоуглерода определяется неравенством $\sigma_{\min} < 0.015\,\text{Ом}^{-1}$.

Из рис. 3 также видно, что в течение действия высоких давлений ($P > P_{tr}$) электропроводность стеклоуглерода изменяется незначительно. Однако после момента времени t_2, когда давление в фазе разгрузки уменьшается до $P_r \approx 70$ ГПа, начинается ее заметное увеличение. Это означает, что наблюдаемый процесс изменения электропроводности стеклоуглерода обратим. Вместе с тем следует отметить, что в фазе разгрузки при давлениях $p = 10$ ГПа $< P_{tr}$, при которых в [3] регистрировался закончившийся обратный переход $sp^3 \to sp^2$, проводимость ударно-нагружаемого образца равна $\sigma_{0r} = 0.11\,\text{Ом}^{-1}$ (см. рис. 3а). Это значение превышает величину $\sigma_{\min}$, но все же оказывается существенно (в пятьдесят раз) меньше начальной проводимости образца σ_0. Таким образом, процесс изменения электропроводности стеклоуглерода при его ударном нагружении обратим лишь частично.

Одно из возможных объяснений наблюдаемого изменения электропроводности стеклоуглерода заключается в следующем (см. рис. 4). При ударном сжатии аморфного углерода с начальной электропроводностью σ_0 при давлении P_{tr} происходит переход атомов аморфного углерода из состояния sp^2-гибридизации в состояние sp^3-гибридизации. Этот переход сопровождается уменьшением проводимости образца до $\sigma_{\min}$. Давление перехода $sp^2 \to sp^3$ совпадает с давлением аналогичного процесса в квазистатических условиях [3]. То есть наш результат не противоречит [3].

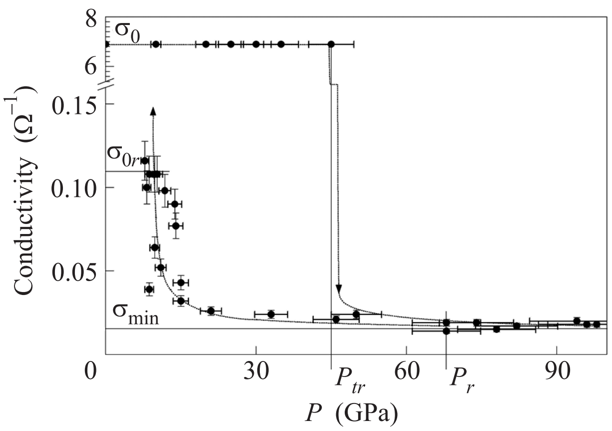

Рис. 4. Фазовая траектория изменения электропроводности аморфного углерода в координатах давление–проводимость. Траектория получена путем исключения времени из профилей *1* и *3* рис. 3. Величина погрешностей σ и P принята равной 10 %. Стрелка, направленная сверху вниз, – прямой переход, стрелка снизу вверх – обратный переход

Однако если исходить из результатов [6, 7], то зарегистрированный скачок электропроводности стеклоуглерода при ударном сжатии представляется неожиданным. Одна из причин этих расхождений может заключаться в различии напряженного состояния исследуемых образцов в рассматриваемых работах. Действительно, вполне возможно, что переходу способствует наличие сдвиговых напряжений и пластической деформации. Тогда результаты рассматриваемых экспериментов можно качественно объяснить следующим образом. В [3] передающей давление средой являлся жесткий материала KI, что, очевидно, обусловливало значительные сдвиговые компоненты напряжений, способствовавшие $sp^2 \to sp^3$-переходу. В случае наиболее пластичных сред (гелий в работе [6] и неон в [7]) сжатие было почти гидростатическим. В этих условиях сдвиговые напряжения были невелики и, соответственно, $sp^2 \to sp^3$-переход не наблюдался.

Что же касается ударного сжатия, то здесь образец стеклоуглерода СУ-2000 подвергался плоскому одномерному нагружению, при котором сдвиговые напряжения, скорее всего, достигали значений динамического предела текучести. То есть напряженное состояние образцов в наших экспериментах оказывалось ближе к условиям [3], чем к [6, 7]. Возможно, по этой причине наши результаты согласуются с [3] и не согласуются с [6, 7].

Следует также отметить дополнительные (по сравнению с изотермическим сжатием) факторы, способствующие физико-химическим превращениям ударно-сжатого аморфного углерода. Во-первых, при плоском одномерном ударном сжатии упругое деформирование образца может сменяться пластическим, чему сопутствуют большие пластические деформации в микрообъемах образца. Во-вторых, при ударном сжатии возникает сильный разогрев материала. Этот разогрев можно оценить на основе разработанного уравнения состояния стеклоуглерода (см. приложение). При ступенчатом ударном сжатии до 45 ГПа температура образца оценивается величиной 1550(50) К. При максимальном давлении 95 ГПа расчетная величина температуры составила 1850(50) К. Таким образом, сильные пластические деформации на фоне высоких температур могут стимулировать какой-либо иной механизм изменения проводимости стеклоуглерода, с которым связана и частичная необратимость обратного перехода при разгрузке ударноразогретого стеклоуглерода. Частичная необратимость может быть связана с тем, что в фазе разгрузки при давлении $P < P_r$ и высоких остаточных температурах происходит сопутствующий процесс образования другой аморфной модификации углерода, например расширенного графита, электропроводность которого (см. [14]) может быть ниже, чем исходного стеклоуглерода. Помимо этого, возможно сохранение непроводящей "sp^3-фазы" высокого давления стеклоуглерода в метастабильном состоянии или образование объек-

Параметры из (1)–(4) для стеклоуглерода СУ-2000

$3R$, Дж/моль·К	T_0, К	V_0, см^3/моль	Θ_0, К	v_0, см^3/моль	v_x, см^3/моль	C_1, ГПа	C_2, ГПа	C_3, кДж/г
24.94	300.0	6.159	1064.62	534.116	29.566	−5.781	109.351	−155.440

тов, подобных [4]. Поэтому разгруженный образец аморфного углерода состоит из смеси углеродных материалов с суммарной электропроводностью $\sigma_{0r} < \sigma_0$.

Разумеется, приведенные выше соображения носят ориентировочный характер. Их изложение оправдывается поиском дополнительных экспериментов.

5. Заключение. Итак, в настоящей работе показано, что под действием ступенчатого ударного сжатия электропроводность аморфного углерода (стеклоуглерода марки СУ-2000) скачкообразно (в течение 0.1 мкс) уменьшается более чем на два порядка. Скачок электропроводности наблюдается при давлении 45(5) ГПа. Изменение электропроводности стеклоуглерода при его ударном нагружении обратимо лишь частично. Зарегистрированный эффект истолкован как следствие частично обратимого физико-химического превращения ударно-сжатого аморфного углерода.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований президиума РАН “Исследования вещества в экстремальных условиях”. Авторы благодарны А.М. Колесниковой, выполнившей дифрактометрические измерения исследуемых образцов.

6. Приложение. Полуэмпирическое уравнение состояния стеклоуглерода. Полуэмпирическое приближение для фононной части свободной энергии твердого тела (в данной работе стеклоуглерода СУ-2000) $F = F(V,T)$, где V – удельный объем материала, а T – его температура, базируется на модели эйнштейновских осцилляторов:

$$F = 3R\left\{\frac{\Theta}{2} + T\ln\left[1-\exp\left(-\frac{\Theta}{T}\right)\right]\right\} + E_x, \quad (1)$$

$$\Theta = \Theta_0\left(\frac{v_0 - V}{v_0 - V_0}\right)^2\left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3}, \qquad v_0 = V_0\left(1 + \frac{2}{\gamma_0 - 2/3}\right), \quad (2)$$

$$E_x = -v_x(C_1H_x + C_2x) + C_3, \quad (3)$$

$$H_x = 9\left(\frac{1}{10}x^{-2/3} + 2x^{1/3} + \frac{3}{2}x^{4/3} - \frac{1}{7}x^{7/3} + \frac{1}{70}x^{10/3}\right), \qquad x = \frac{V}{v_x}, \quad (4)$$

где R – удельная газовая постоянная, $\Theta = \Theta(V)$ – характеристическая температура, $\Theta_0 = \Theta(V_0)$, v_0, C_1, C_2, C_3 – постоянные параметры модели, $\gamma_0 = \gamma_0(V_0, T_0)$ – параметр Грюнайзена, V_0 – начальный удельный объем, T_0 – начальная температура, v_x – подгоночный параметр модели. Детали и способ нахождения опорных констант из (1) представлены в [13]. В таблице приведены параметры из (1)–(4) для стеклоуглерода СУ-2000.

При моделировании профилей давления исследуемого стеклоуглерода в гидрокоде принималось, что образец СУ-2000 имел начальную пористость $p = 1/(\rho_{00}V_0) = 1.26$, где $V_0 = 1/\rho_0$ – начальный удельный объем, $\rho_0 = 1.95$ г/см^3 – плотность стеклоуглерода, измеренная в гелиевой атмосфере (см. [1]).

1. В.Д. Чеканова, А.С. Фиалков, Успехи химии **XL**, 777 (1971).
2. Е.А. Беленков, В.В. Ивановская, А.Л. Ивановский, *Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. Компьютерное моделирование*, УРО РАН, Екатеринбург (2008).
3. Y. Lin, L. Zhang, Ho-kwang Mao, P. Chow, Yu. Xiao, M. Baldini, J. Shu, and W.L. Mao, Phys. Rev. Lett. **107**, 175504 (2011).
4. K. Nakamura, T. Atou, K. Niwase, K.G. Nakamura, A. Yoshimura, M. Tanimura, K.-I. Kobayashi, and M. Tachibana, J. Appl. Phys. **113**, 044313 (2013).
5. X. Jiang, C. Arhammar, P. Liu, J. Zhao, and R. Ahuja, Scientific Rep. **3**, 1 (2013).
6. A.F. Goncharov, High Press. Res. **8**, 607 (1992).
7. N.A. Solopova, N. Dubrovinskaia, and L. Dubrovinsky, Appl Phys. Lett. **102**, 121909 (2013).
8. А.А Бриш, М.С. Тарасов, В.А Цукерман, ЖЭТФ **38**(1), 23 (1960).
9. В.В. Якушев, ФГВ **14**(2), 3 (1978).
10. В.Е. Фортов, А.С. Котосонов, В.И. Постнов, А.В. Уткин, В.В. Якушев, ДАН **357**(6), 761 (1997).
11. А.А. Голышев, А.М. Молодец, ФГВ **49**(2), 106 (2013).
12. В.В. Ким, *Численное моделирование газодинамических процессов при высоких плотностях энергии модифицированным методом индивидуальных частиц*, диссертация к.ф.-м. наук, Черноголовка (2005), 131 с.
13. A.M .Molodets, High Pressure Research **30**(2), 325 (2010).
14. A. Celzard, J.F. Mareche, G. Furdin, and S. Puricelli, J. Phys. D: Appl. Phys. **33**, 3094 (2000).